

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES TÊXTEIS
UTILIZANDO FOLHAS DE *Azadirachta indica*
COMO ADSORVENTE**

ANA PAULA SERAFINI IMMICH

FLORIANÓPOLIS
AGOSTO 2006

Ana Paula Serafini Immich

**Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de
Azadirachta indica como Adsorvente**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Florianópolis – Santa Catarina
Agosto/2006

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter sempre me dado força e persistência.

Aos meus pais, Bruno e Maria, e meus irmãos, Lucas e Cesar, pela compreensão, apoio, incentivo e conselhos nos momentos difíceis. Por sempre acreditarem na minha capacidade.

Ao Felipe e família, pelo carinho, compreensão, apoio e paciência.

Ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza e à Prof^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, pela orientação, apoio e confiança na realização do projeto.

Ao Bruno Mundim, por todo apoio e ajuda no desenvolvimento experimental do trabalho.

Aos amigos Josiane, Lorena, Jucélio, Israel, Felipe, Eliane, Heloísa e Luciane, pela inspiração nos trabalhos realizados em laboratório e pela agradável companhia.

Ao secretário da Pós-Graduação, Edevilson Silva, por ser sempre solícito e atencioso.

Aos amigos que, embora não citados, sempre estiveram por perto demonstrando carinho e compreensão.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, através do Projeto AACTEX - Adsorvente alternativo para a remoção de corantes de efluentes de indústrias têxteis, CNPq - APQ - Apoio a Projetos de Pesquisa, Edital CNPq 19/2004 – Universal.

À FINEP, Fundo Verde Amarelo, pelo apoio financeiro, através do Projeto PROTEXTIL - Otimização de Processos das Indústrias Têxteis Catarinenses.

*Pouco conhecimento faz com que as
criaturas se sintam orgulhosas.
Muito conhecimento, que se sintam humildes.
É assim que as espigas sem grãos erguem
desdenhosamente a sua cabeça para o céu,
enquanto que as cheias as abaixam para a terra,
sua Mãe!*

Leonardo da Vinci

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	7
LISTA DE FIGURAS	8
SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA	10
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3.1 A Indústria têxtil	16
3.1.1 Processo produtivo.....	17
3.1.2 Descrição do processo produtivo.....	17
3.1.2.1 Beneficiamento primário.....	17
3.1.2.1.1 Mercerização.....	18
3.1.2.1.2 Purga.....	18
3.1.2.1.3 Alvejamento.....	19
3.1.2.2 Beneficiamento secundário.....	19
3.1.2.3 Beneficiamento terciário.....	20
3.1.3 Corantes.....	21
3.2 Geração de efluentes têxteis	25
3.3 Métodos de tratamento de efluente têxtil para remoção da cor	27
3.3.1 Tratamento biológico.....	27
3.3.2 Tratamento químico.....	28
3.3.2.1 Oxidação.....	28
3.3.2.2 Tratamento eletroquímico.....	28
3.3.2.3 Coagulação química.....	29
3.3.3 Tratamento físico.....	29
3.3.3.1 Troca iônica.....	30
3.3.3.2 Adsorção.....	30
3.3.3.2.1 Isotermas de adsorção.....	33
3.4 Termodinâmica do processo de adsorção	37
3.5 Toxicidade do efluente têxtil	38
3.6 O adsorvente natural: NEEM (<i>Azadirachta indica</i>)	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Local	46
4.2. Adsorbato (corante).....	46
4.3 Adsorvente.....	48
4.4 Reagentes adicionais.....	48
4.5 Preparação da solução corante.....	48
4.6 Preparação do adsorvente.....	49
4.7 Procedimento experimental.....	51
4.8 Ensaio cinético de adsorção em batelada.....	53
4.9 Isotermas de adsorção.....	53

4.10 Ensaio cinético de dessorção em batelada.....	54
4.11 Teste de toxicidade	55
4.11.1 Teste de toxicidade aguda com <i>Artemia salina</i>	55
4.11.2 Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	56
4.12 Remoção do extrato do Neem.....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1 Remoção do corante Azul Remazol RR	57
5.1.1 Influência do pH	58
5.1.2 Influência da agitação	64
5.1.3 Influência da adição de sulfato de sódio.....	67
5.1.4 Influência da temperatura	73
5.1.5 Influência da temperatura e da adição de sulfato de sódio.....	78
5.1.6 Influência da granulometria do adsorvente	84
5.2 Remoção do corante Azul Lanaset 2R.....	90
5.3 Remoção do corante Azul Maxilon GRL	93
5.4 Dessorção do corante Azul Remazol RR.....	95
5.5 Avaliação da toxicidade aguda do corante Azul Remazol RR e do adsorvente Neem.....	97
5.5.1 Avaliação da toxicidade aguda do corante Azul Remazol RR com <i>Artemia salina</i>	98
5.5.2 Avaliação da toxicidade aguda das folhas de Neem com <i>Artemia salina</i>	100
5.5.3 Avaliação da toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	101
5.6 Cálculo dos parâmetros termodinâmicos.....	103
5.7 Caracterização do adsorvente.....	106
5.7.1 Caracterização do adsorvente antes do processo de adsorção	106
5.7.2 Caracterização do adsorvente após o processo de adsorção	111
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	112
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Consumo de água segundo as etapas do processo.....	25
Tabela 2: Classificação dos poluentes líquidos da indústria têxtil segundo suas características..	26
Tabela 3: Capacidade de adsorção de alguns materiais adsorventes.	33
Tabela 4: Fontes típicas de toxicidade aquática proveniente de efluentes têxteis.	39
Tabela 5: Massa molecular dos corantes utilizados.	47
Tabela 6: Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 8.	60
Tabela 7: Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 10.	61
Tabela 8: Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 12.	62
Tabela 9: Parâmetros das isotermas de adsorção com agitação constante.	65
Tabela 10: Parâmetros das isotermas de adsorção para solução em repouso.....	66
Tabela 11: Parâmetros das isotermas de adsorção para solução com 0% de sal.....	69
Tabela 12: Parâmetros das isotermas de adsorção para solução com 2% de sal.....	70
Tabela 13: Parâmetros das isotermas de adsorção para solução com 4% de sal.....	71
Tabela 14: Parâmetros das isotermas de adsorção para solução com 6% de sal.....	72
Tabela 15: Parâmetros das isotermas de adsorção a 25°C.....	75
Tabela 16: Parâmetros das isotermas de adsorção a 40°C.....	76
Tabela 17: Parâmetros das isotermas de adsorção a 60°C.....	77
Tabela 18: Parâmetros das isotermas de adsorção a 25°C com 4% de sulfato de sódio.	80
Tabela 19: Parâmetros das isotermas de adsorção a 40°C com 4% de sulfato de sódio.	81
Tabela 20: Parâmetros das isotermas de adsorção a 60°C com 4% de sulfato de sódio.	82
Tabela 21: Parâmetros das isotermas de adsorção com granulometria do adsorvente entre 20 e 40 mesh.	86
Tabela 22: Parâmetros das isotermas de adsorção com granulometria do adsorvente entre 40 e 70 mesh.	87
Tabela 23: Condições mais adequadas para remoção do corante Azul Remazol RR.....	88
Tabela 24: Parâmetros das isotermas para o corante Azul Remazol RR – melhores condições...	89
Tabela 25: Parâmetros das isotermas do corante Azul Lanaset 2R.	92
Tabela 26: Parâmetros das isotermas do corante Azul Maxilon GRL.....	95
Tabela 27: Quantidades de corante adsorvido e dessorvido.....	96
Tabela 28: Toxicidade do corante Azul Remazol RR com <i>Artemia salina</i> , após 24 horas de incubação.	98
Tabela 29: Toxicidade das folhas de Neem com <i>Artemia salina</i> , após 24 horas de incubação..	100
Tabela 30: Toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i> após 48 horas de exposição.....	102
Tabela 31: Parâmetros termodinâmicos obtidos da adsorção do corante Azul Remazol RR no adsorvente de folha de Neem sem adição de sal.	105
Tabela 32: Parâmetros termodinâmicos obtidos da adsorção do corante Azul Remazol RR no adsorvente de folha de Neem com adição de sal.....	106
Tabela 33: Caracterização química da folha do Neem utilizando o MEV.....	109
Tabela 34: Valores da área superficial, volume e tamanho do poro do adsorvente.....	110
Tabela 35: Caracterização química da folha de Neem após processo de adsorção.	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação das isothermas segundo Brunauer <i>et al.</i> (FAHMY, 2002).....	34
Figura 2: A árvore de Neem.....	41
Figura 3: Estrutura de alguns compostos bioativos do Neem.....	42
Figura 4: Estrutura molecular dos corantes Azul Lanaset 2R e Azul Maxilon GRL.....	47
Figura 5: Phmetro Quimis, modelo Q-400M2.....	49
Figura 6: Estufa de secagem e esterilização modelo TE – 393/1, marca Tecnal.....	50
Figura 7: Micro Moinho tipo Willye modelo TE – 648, marca Tecnal.....	50
Figura 8: Folhas de Neem inteiras.....	51
Figura 9: Folhas de Neem moídas.....	51
Figura 10: Tubo de ensaio da solução corante com o adsorvente, antes e após adsorção.....	51
Figura 11: Espectrofotômetro Shimadzu modelo UV mini 1240.....	52
Figura 12: Curva de calibração para o corante Azul Remazol RR.....	58
Figura 13: Cinética de adsorção para o corante Azul Remazol RR - influência do pH.....	59
Figura 14: Isotherma de Adsorção do Azul Remazol RR para o pH = 8.....	60
Figura 15: Isotherma de Adsorção do Azul Remazol RR para o pH = 10.....	61
Figura 16: Isotherma de Adsorção do Azul Remazol RR para o pH = 12.....	62
Figura 17: Isothermas de Langmuir para os diferentes valores de pH.....	63
Figura 18: Cinética de adsorção para o corante Azul Remazol RR – influência da agitação.....	64
Figura 19: Isotherma de adsorção do Azul Remazol RR com agitação constante.....	65
Figura 20: Isotherma de adsorção do Azul Remazol RR para solução em repouso.....	66
Figura 21: Isothermas de Langmuir para os casos de agitação e repouso.....	67
Figura 22: Cinética de adsorção para o corante Azul Remazol RR – influência da adição de Sulfato de Sódio.....	68
Figura 23: Isotherma de adsorção do Azul Remazol RR para solução com 0% de sal.....	69
Figura 24: Isotherma de adsorção do Azul Remazol RR para solução com 2% de sal.....	70
Figura 25: Isotherma de adsorção do Azul Remazol RR para solução com 4% de sal.....	71
Figura 26: Isotherma de adsorção do Azul Remazol RR para solução com 6% de sal.....	72
Figura 27: Isothermas de Langmuir para as diferentes quantidades de sulfato de sódio.....	73
Figura 28: Cinética de adsorção do Azul Remazol RR, para várias temperaturas.....	74
Figura 29: Isotherma de adsorção do Azul Remazol RR a 25°C.....	75
Figura 30: Isotherma de adsorção do Azul Remazol RR a 40°C.....	76
Figura 31: Isotherma de adsorção do Azul Remazol RR a 60°C.....	77
Figura 32: Isothermas de Langmuir para os diferentes casos de temperatura, 25, 40 e 60°C.....	78
Figura 33: Cinética de adsorção do Azul Remazol RR, com a adição de sulfato de sódio, para várias temperaturas.....	79
Figura 34: Isotherma de adsorção do Azul Remazol RR a 25°C com 4% de sulfato de sódio.....	80
Figura 35: Isotherma de adsorção do Azul Remazol RR a 40°C com 4% de sulfato de sódio.....	81
Figura 36: Isotherma de adsorção do Azul Remazol RR a 60°C com 4% de sulfato de sódio.....	82
Figura 37: Isothermas de Langmuir para os diferentes casos de temperaturas com adição de sulfato de sódio.....	83
Figura 38: Cinética de adsorção do Azul Remazol RR, para diferentes granulometrias do adsorvente.....	85

Figura 39: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR com granulometria do adsorvente entre 20 e 40 mesh.	86
Figura 40: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR com granulometria do adsorvente entre 40 e 70 mesh.	87
Figura 41: Isotermas de Langmuir para diferentes granulometrias.	88
Figura 42: Isotermas de adsorção para o corante Azul Remazol RR – melhores condições.	89
Figura 43: Curva de Calibração para o corante Azul Lanaset 2R.	90
Figura 44: Curva da cinética de adsorção para o corante Azul Lanaset 2R.	91
Figura 45: Isoterma de adsorção para o corante Azul Lanaset 2R.	92
Figura 46: Curva de calibração pra o corante Azul Maxilon GRL.	93
Figura 47: Curva da cinética de adsorção para o corante Azul Maxilon GRL.	94
Figura 48: Isoterma de adsorção do corante Azul Maxilon GRL.	94
Figura 49: Cinética de dessorção para o corante Azul Remazol RR.	96
Figura 50: Toxicidade com <i>Artemia salina</i> do corante Azul Remazol RR antes e após o processo de adsorção com Neem.	99
Figura 51: Toxicidade da folha de Neem com <i>Artemia salina</i> após 24 horas de incubação.	101
Figura 52: Isoterma de Langmuir para remoção do corante Azul Remazol RR, com e sem extrato presente nas folhas.	103
Figura 53: Linearização da Equação 16 para os dados de equilíbrio da adsorção do corante Azul Remazol RR de uma solução sem sulfato de sódio.	104
Figura 54: Linearização da Equação 16 para os dados de equilíbrio da adsorção do corante Azul Remazol RR de uma solução com sulfato de sódio.	105
Figura 55: MEV da face adaxial da folha de Neem - ampliação de 250 vezes.	107
Figura 56: MEV da face abaxial da folha de Neem - ampliação de 250 vezes.	108
Figura 57: MEV do corte lateral da folha de Neem - ampliação de 250 vezes.	109
Figura 58: Composição química do Neem utilizando o MEV.	110

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

Abs = absorvância (adimensional)

C_0 = concentração inicial de adsorbato na fase fluida (mg/L)

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L)

C_{eq} = concentração de equilíbrio de adsorbato (mg/L)

C_{ref} = qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida.

K = constante de equilíbrio de adsorção (adimensional)

K_h = constante de Henry

K_F = constantes relacionadas à capacidade de adsorção, características para cada sistema

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante de Langmuir

n = intensidade de adsorção, característica para cada sistema

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)

q_m = quantidade máxima de soluto adsorvido para uma monocamada completa (mg/g)

R = constante dos gases ideais ($J mol^{-1} K^{-1}$)

R_L = parâmetro de equilíbrio adimensional

R^2 = coeficiente de correlação

T = temperatura da mistura (K)

V = volume da solução (L)

W = massa de adsorvente (g).

ΔG° = energia livre de Gibbs padrão ($J mol^{-1}$)

ΔH° = entalpia padrão ($J mol^{-1}$)

ΔS° = entropia padrão ($J mol^{-1} K^{-1}$)

RESUMO

A remoção de corantes presentes em efluentes industriais tem recebido enorme atenção nos últimos anos. Isto se deve ao aumento da conscientização e rigidez das leis ambientais. A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso para uma remoção efetiva da cor. Porém, a eficiência do processo de adsorção depende da escolha de um adsorvente apropriado. Devido ao alto custo de alguns adsorventes convencionais, pesquisas vêm sendo direcionadas para o uso de adsorventes alternativos, como é o caso da folha da árvore de Neem. A árvore de Neem (*Azadirachta indica*) é nativa da Índia e sua importância é reconhecida pela Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos, a qual publicou um relatório, em 1992, intitulado "Neem – uma árvore para resolver os problemas mundiais". O objetivo do presente trabalho foi investigar a aplicação das folhas de Neem como um adsorvente alternativo para remoção de corantes presentes em efluentes têxteis. O corante utilizado para o estudo foi o corante reativo Azul Remazol RR. Visando obter as melhores condições de remoção deste corante, verificou-se a influência dos seguintes parâmetros: pH da solução aquosa, agitação do banho, adição de sal (sulfato de sódio), temperatura da mistura e granulometria do adsorvente. As melhores condições obtidas para a adsorção do corante reativo Azul Remazol RR foram empregadas para a adsorção do corante ácido Azul Lanaset 2R e do corante básico Azul Maxilon GRL, visando verificar a eficiência do adsorvente com relação a diferentes classes de corantes. Espectrofotometria foi a técnica de análise utilizada para medir a concentração de corante remanescente na fase fluida, após o processo de adsorção com folhas de Neem. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz foram utilizados para ajustar os dados experimentais da variação da concentração do soluto adsorvido na fase sólida (adsorvente) em função da concentração de equilíbrio na fase fluida e apresentaram boa correlação. De acordo com os dados experimentais, a remoção do corante Azul Maxilon GRL utilizando folhas de Neem como adsorvente alternativo foi superior a 99%. Para os corantes Azul Lanaset 2R e Azul Remazol RR, a remoção foi de aproximadamente 97% e 90%, respectivamente. Para avaliação final do efluente resultante após o processo de adsorção com folhas de Neem, foram realizados testes de toxicidade aguda com *Artemia salina* e *Daphnia magna*, donde se obteve que o extrato da folha de Neem pode ser responsável pelo aumento da toxicidade da solução corante. Dessa forma, o extrato da folha foi removido e um novo ensaio foi realizado obtendo-se melhores resultados. Contudo, a remoção de corantes presentes em efluentes têxteis utilizando folhas de Neem como adsorvente apresentou ótimos resultados, podendo este ser empregado na indústria como alternativa para o tratamento dos rejeitos têxteis.

Palavras chave: corante reativo, *Azadirachta indica*, Azul Remazol RR, remoção de cor.

ABSTRACT

The removal of dyes present in industrial effluent has received great attention in the last few years. It is due to the increase of awareness and rigidity of the environmental rules. Adsorption is one of the techniques that has been used with success for the effective removal of dyes. However, the efficiency of the adsorption process depends on the choice of a proper adsorbent. Because of the high cost of some conventional adsorbent, researches have been directed to the use of alternative adsorbent, such as the Neem tree leaves. The Neem tree (*Azadirachta indica*) is native from India and its importance has been recognized by the US National Academy of Sciences, which published a report in 1992 entitled "Neem – a tree for solving global problems". The aim of the present work was to investigate the use of Neem leaves as an alternative adsorbent for the removal of dyes present in the textile effluent. The dyestuff studied was the reactive dye Remazol Blue RR. In order to get the best removal condition for this dye, it was verified the influence of the following parameters: aqueous solution pH, agitation, addition of sodium sulfate, temperature of mixture and adsorbent particle size. The best conditions obtained for the adsorption of reactive dye Remazol Blue RR were used for the adsorption of the acid dye Lanaset Blue 2R and for the basic dye Maxilon Blue GRL in order to verify the efficiency of the adsorbent for different dye classes. Spectrofotometry was the technique used to measure the concentration of the dye remained in the fluid phase after the adsorption process using Neem tree leaves. The Langmuir, Freundlich and Radke & Prausnitz models were used to adjust the experimental data of changes in the concentration of the solute adsorbed on the solid phase (adsorbent) according to the equilibrium concentration of the fluid phase and showed good correlation. According to the experimental data, the removal of Maxilon Blue GRL using Neem tree leaves as an alternative adsorbent was superior to 99%. For the dyes Lanaset Blue 2R and Remazol Blue RR the removal was approximately 97% and 90%, respectively. For the final evaluation of the effluent after the adsorption process using Neem tree leaves, acute toxicity tests were carried out with *Artemia salina* and *Daphnia magna*, and the result obtained showed that the extract from Neem leaves might be responsible for the increase in dye solution toxicity. According to this, the extract from the leaves was removed and a new experiment was carried out with better results. However, the removal of dyes present in textile effluent using Neem tree leaves as adsorbent showed great results, which could be used in industry as an alternative for the treatment of textile discarding.

Key word: reactive dye, *Azadirachta indica*, Remazol Blue RR, dye removal.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial está diretamente relacionado com a poluição ambiental. Muitas indústrias, tais como as de tintas, têxtil, papel e plástico usam corantes para tingir seus produtos e também consomem um volume substancial de água. Como resultado, é gerada uma quantidade considerável de água residuária colorida. Esta cor é o primeiro contaminante a ser identificado na água e a presença de pequenas quantidades de corante é altamente visível e indesejável (CRINI, 2005).

Na indústria têxtil, as atividades empregadas nos processos envolvendo tingimento acabam gerando problemas devido à eliminação de rejeitos tóxicos, provenientes dos subprodutos gerados na indústria. Os efluentes destas indústrias, se não tratados convenientemente antes de serem lançados em águas naturais, são capazes de atingir reservatórios e estações de água, sendo esta a preocupação ecológica mais emergente.

Do ponto de vista ambiental, a remoção dos corantes sintéticos é um grande problema, uma vez que alguns corantes e seus produtos de degradação podem ser tóxicos e afetar as atividades de fotossíntese devido à redução da penetração da luz. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação destes. Isto é alarmante, considerando-se que essa perda representa um lançamento de 1,2 tonelada por dia desta classe de compostos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20% do corante não se fixa à fibra) durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (GUARATINI & ZANONI, 1999).

Deste modo, métodos para remoção de cor de efluentes industriais têm recebido enorme atenção nos últimos anos. O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento destes rejeitos tem sido objetivo de grande interesse devido ao aumento da conscientização e rigidez das regulamentações ambientais (HOLME, 1984; MOTSCHI, 1994). As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeitos envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros (GUARATINI & ZANONI, 1999).

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso para uma remoção efetiva da cor. O primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um

adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades, a um baixo custo (FIGUEIREDO *et al.*, 2000).

Carvão ativo tem sido até agora o adsorvente mais usado. Devido ao seu alto custo e considerando a enorme quantidade de efluente normalmente produzido pela indústria têxtil, pesquisas têm sido recentemente direcionadas para adsorventes alternativos, também chamados de adsorventes de baixo custo ou não convencionais.

Estes adsorventes de baixo custo têm sido investigados em escala laboratorial para o tratamento de efluentes coloridos com diferentes graus de eficiência.

Um exemplo desta classe de adsorventes é a folha da árvore de Neem. A árvore de Neem (*Azadirachta indica*), da família Meliaceae, é nativa da Índia e foi adaptada no Brasil há alguns anos. Sua semente e folha têm sido usadas tradicionalmente no tratamento de várias doenças humanas e também como pesticida caseiro. A árvore desfolha naturalmente durante os meses de janeiro e fevereiro, e na maioria das vezes as folhas são desperdiçadas. O crescimento da planta é rápido, alcançando uma altura de 15 a 20m e um cinturão de tronco de 1,5 a 3,5m (CHOPRA *et al.*, 1956); possui a presença de grupos polares na superfície, o que lhe confere considerável capacidade de troca catiônica (PARROTA & CHATURVEDI, 1994; DOHAREY & SINGH, 1989).

Este trabalho visa estudar a eficiência das folhas de Neem na remoção de corantes presentes em efluentes têxteis, bem como verificar a influência de diferentes parâmetros no processo de remoção da cor.

A presente dissertação está estruturada em seis capítulos. No capítulo 2, são apresentados os objetivos. No capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a indústria têxtil e seus corantes, métodos para o tratamento do efluente têxtil e o bioadsorvente Neem. No capítulo 4 são apresentados os métodos e materiais empregados nos ensaios experimentais. Os resultados obtidos e a discussão sobre estes são mostrados no capítulo 5. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões e sugestões para os próximos trabalhos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência do adsorvente folhas de Neem na remoção de corantes de efluentes têxteis por processos de adsorção.

2.2 Objetivos específicos

Caracterizar o adsorvente utilizado através da análise de imagem (MEV) e composição química.

Conhecer a porosidade do material adsorvente através da análise no equipamento Quantachrome Autosorb-1C.

Verificar a influência do pH da solução aquosa na remoção do corante.

Analisar a influência da agitação da solução na remoção do corante.

Verificar a eficiência na remoção de cor com a adição de sulfato de sódio.

Avaliar o efeito da temperatura no processo de remoção de cor.

Estudar a influência da granulometria do adsorvente na remoção de corantes.

Conhecer o grau de toxicidade do adsorvente e do corante, bem como da solução aquosa após o processo de adsorção.

Calcular os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A Indústria têxtil

A indústria têxtil brasileira constitui uma atividade tradicional, tendo sido peça fundamental na estratégia de desenvolvimento da política industrial brasileira. Através dela o Brasil iniciou seu processo de industrialização.

A maioria das empresas do setor têxtil é de pequeno e médio porte, embora 80-90 % do faturamento e a maior parcela da produção do setor seja devido às atividades das indústrias de grande porte. O investimento realizado nesses empreendimentos provém basicamente do capital nacional, sendo que a região sudeste concentra a maioria dessas indústrias, seguida das regiões sul e nordeste do país (LEÃO, 2002).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, o faturamento total do setor têxtil equivale a 4,4 % do PIB brasileiro (que representa o valor agregado de cada segmento econômico) e emprega cerca de 2 % da população ativa. Certamente este setor é de grande relevância para a economia do país e com forte impacto social (NÚCLEO DE COMUNICAÇÃO DO SISTEMA FIEC, 2002; www.fiec.org.br/publicacoes/jornalfiec/edicoes/1102/default.asp?URL=4).

Como país produtor de artigos têxteis, o Brasil exerce um papel importante no cenário mundial, posicionando-se em 6º lugar na produção de fios, filamentos e tecidos planos, em 2º lugar no que se refere aos tecidos de malha e em 5º em confeccionados, considerando-se as informações fornecidas pelos países membros da International Textile Manufacturers Federation – ITMF (NÚCLEO DE COMUNICAÇÃO DO SISTEMA FIEC, 2002; www.fiec.org.br/publicacoes/jornalfiec/edicoes/1102/default.asp?URL=4).

3.1.1 Processo produtivo

O estudo do processo produtivo e das operações industriais constitui um fator de grande importância para se prever a origem, quantidade e características dos poluentes industriais.

O processo produtivo da cadeia têxtil inicia-se com a matéria-prima – fibras, indo para a fiação, seguindo para a tecelagem plana ou para a malharia e, por último, para o acabamento.

As fibras têxteis podem ser de origem natural (animal e vegetal) ou manufaturadas (sintéticas ou artificiais). Dentre as fibras de origem natural, destacam-se o algodão e a lã. As fibras manufaturadas podem ser produzidas a partir da celulose regenerada (viscose ou acetato) ou totalmente sintéticas (poliéster ou poliamida).

Após o acabamento, o tecido é submetido a uma inspeção para detectar defeitos de tecelagem que, quando possível, são corrigidos. Ao final da inspeção são iniciados os processos a úmido, que compreendem: mercerização, alcalinização, purga, alvejamento químico e tingimento.

3.1.2 Descrição do processo produtivo

3.1.2.1 Beneficiamento primário

No beneficiamento primário os tecidos passam por tratamentos para eliminar óleos, ceras, pigmentos, marcações e sujeiras adquiridas durante os processos de fiação e tecelagem. Após essa etapa, o produto têxtil está limpo, brilhante, alvo e hidrofílico.

3.1.2.1.1 Mercerização

A mercerização é o tratamento com solução de hidróxido de sódio (soda cáustica) concentrado a frio, máximo 18°C, que é aplicado, sob tensão, aos fios e tecidos de algodão. A solução de soda é removida por lavagens, ainda sob tensão, após o tratamento. A soda que permanece no tecido é neutralizada com ácido acético ou clorídrico, a frio, seguido de enxágüe para remoção do ácido.

Esse tratamento proporciona ao material celulósico brilho acentuado, maior afinidade aos corantes, toque mais macio, maior resistência mecânica, maior absorção e encolhimento. A solução de soda cáustica promove a expansão da fibra, que se rompe após a retirada desse álcali, assumindo uma seção circular. Esse rearranjo interno da estrutura cristalina das fibras da celulose é que confere as características do tecido mercerizado.

A alcalinização, também chamada de caustificação ou lixiviação, proporciona ao material têxtil encolhimento, espessamento, aumento da resistência e do poder de absorção dos corantes, assim como a mercerização.

3.1.2.1.2 Purga

A purga objetiva retirar impurezas naturais do tecido ou fio, como óleos, gorduras e lubrificantes adicionados à fibra na tecelagem. Os tecidos sintéticos são submetidos apenas a uma purga leve para eliminação de gomas. A remoção das impurezas se processa a quente, podendo ocorrer perda de peso do tecido, de 3 a 7%, dependendo da quantidade de impurezas e das condições de extração e lavagem.

Os produtos químicos utilizados neste processo incluem álcalis, para saponificar óleos naturais, e surfactantes para emulsionar e suspender impurezas não saponificáveis.

A purga torna a fibra mais absorvente, o que melhora a eficácia dos tratamentos subsequentes, como alvejamento e tingimento. Após o banho de purga, o tecido é submetido a lavagens a quente e a frio, a fim de que o álcali residual seja removido.

3.1.2.1.3 Alvejamento

O alvejamento é um processo químico que elimina cor indesejável de fibras, fios ou tecidos. Vários tipos de produtos químicos são utilizados como alvejantes e a seleção depende do tipo de fibra e do tratamento subsequente.

O processo de alvejamento envolve as seguintes etapas:

- 1 O tecido é saturado com o alvejante, ativador, estabilizador e outros produtos necessários;
- 2 A temperatura é elevada ao valor recomendado para a fibra específica e mantida durante o tempo requerido para o processo;
- 3 O tecido é lavado.

Atualmente, o reagente alvejante mais utilizado é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sendo ainda importante o uso de hipoclorito de sódio ($NaClO$), clorito de sódio ($NaClO_2$) e dióxido de enxofre (SO_2).

3.1.2.2 Beneficiamento secundário

Após a fase de preparação dos tecidos, através dos processos de beneficiamento primário, segue-se o tingimento.

O tingimento é executado para conferir cor aos fios ou tecidos. Os corantes são, em geral, moléculas pequenas que contêm dois componentes principais: o cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional que liga o corante à fibra.

A adsorção e retenção do corante a fibra pode ser química, física ou ambas, dependendo da fibra e do corante. O grau de adsorção é função de vários fatores, tais como tempo de contato, temperatura, pH e auxiliares químicos. Os produtos têxteis podem ser tingidos por três métodos, de acordo com a maneira de introdução do corante na fibra:

- 1 **Tingimento por exaustão:** difusão do corante dissolvido para o interior das fibras (contínuo ou em batelada);

- 2 **Tingimento com pigmentos:** deposição do corante insolúvel sobre a fibra e fixação com um ligante;
- 3 **Tingimento com géis:** incorporação do corante durante a produção de fibras sintéticas.

Os produtos auxiliares usados no tingimento podem constituir parte integrante do processo, como agentes redutores para tingimento com corantes a cuba, ou podem levar a melhorias do produto, tais como uniformidade do tingimento, propriedades de solidez, etc.

Uma das classificações utilizadas para os produtos auxiliares é relacionada ao seu uso, sendo distinguidos agentes de solubilização, agentes umectantes, agentes de pós-tratamento e agentes redutores, além de igualizantes, aceleradores e antiquebraduras.

Dessa forma, as características desses efluentes de tingimento dependem do corante utilizado, da fibra, dos métodos de tingimento e dos produtos auxiliares adicionados.

Após a etapa de tingimento, o tecido segue para o acabamento final, ou passa ainda por outro processo denominado estampagem, que objetiva conferir cor em locais específicos do tecido.

3.1.2.3 Beneficiamento terciário

Na etapa de acabamento final ou beneficiamento terciário, os tecidos são submetidos a uma série de processos com o objetivo de conferir aspecto que atenda aos desejos do consumidor, além de garantir diversos tipos de resistência ao uso. O tecido deve apresentar largura regular e na medida requerida pelo comprador, toque exigido e estabilidade dimensional. Quanto ao aspecto visual, pode-se atribuir como acabamento final, brilho, relevo, matificação e transparência.

O acabamento pode ser de dois tipos:

- 1 **Acabamento mecânico:** envolve processos como chamuscagem, ciré, lixagem, felpagem, decatissagem, foulonagem, sanforizagem, etc.;
- 2 **Acabamento químico:** compreende processos como amaciamento, adição de produtos que conferem ao tecido repelência à água e outros capazes de evitar rugas.

Muitas vezes, o material têxtil é submetido a um acabamento combinado entre os dois tipos citados.

3.1.3 Corantes

Cores sempre exerceram fascínio sobre a humanidade. Por toda a história, corantes e pigmentos foram objetos de atividades comerciais. Hoje, são mais de oito mil compostos diferentes sendo vendidos. Estas substâncias podem ser tanto orgânicas como inorgânicas. São elas que dão cor a nossas roupas, papéis, casas ou carros.

Muitos dos velhos tecidos encontrados em múmias egípcias eram coloridos. O uso de corantes pelo homem tem mais de 4.000 anos. Mesmo nas cavernas, utilizavam pigmentos para fazer inscrições rupestres. Eram, inicialmente, obtidos de fontes naturais. O uso de corantes artificiais só iniciou em 1856. Entretanto, muitos corantes naturais utilizados na antiguidade ainda são empregados, e em larga escala. Exemplos são o índigo, um pigmento azul, extraído de planta homônima (*indigofera tinctoria*) e a henna, utilizada até mesmo na indústria de cosméticos.

Em 1856, William Henry Perkin, um químico inglês, sintetizou a mauveína - o primeiro corante sintético já produzido. Hoje, mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos. Até mesmo o índigo, um dos mais utilizados, foi obtido sinteticamente em 1880.

A maior parte dos corantes fabricados vai para a indústria têxtil; mas as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são usuários importantes. (CORANTES; www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html)

Na indústria têxtil o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, tais como elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viáveis economicamente (GUARATINI & ZANONI, 1999).

Os corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido (DURÁN *et al.*, 2000). A fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de ligações: ligação iônica, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.) ou de acordo com o método pelo qual é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes, classificados pelo modo de fixação, são apresentados a seguir.

- **Corantes ácidos:** São compostos aniônicos com um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular. São solúveis em água. A afinidade fibra – corante é resultante das ligações iônicas entre a parte sulfônica ácida do corante e os grupos amino básicos presentes nas fibras, que são convertidos em grupos catiônicos pela adição de ácido no processo de tingimento. As cores são, geralmente, brilhantes e o material tingido apresenta resistência de boa a excelente. Corantes ácidos simples apresentam baixas propriedades de solidez. Corantes ácidos metalizados apresentam boas propriedades de solidez. Esta classe de corante inclui os metais: cromo, cobre, estanho e alumínio, e em função de problemas ambientais, seu uso vem decrescendo continuamente, não sendo praticamente usado nos EUA.
- **Corantes azóicos (naftóis):** Constituídos de dois compostos quimicamente reativos, que são aplicados à fibra em dois estágios, produzindo pigmento insolúvel dentro da fibra. Produzem tonalidades brilhantes e escuras de amarelo, laranja, vermelho, marrom, preto e azul. O corante apresenta boa solidez à luz e resistência ao peróxido e outros alvejantes. No entanto, seu uso tem declinado nos últimos anos devido aos custos de aplicação e suspeitas quanto à possível presença de naftilaminas carcinogênicas no efluente.
- **Corantes básicos (catiônicos):** São corantes de baixa solubilidade em água. Ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante, e os sítios aniônicos na fibra. São fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais), e apresentam uma cartela de cores ilimitada.

- **Corantes a cuba:** Apresentam uma boa cartela de cores, mas as tonalidades, geralmente, são opacas. São usados, principalmente, no tingimento e estamparia de algodão e fibras celulósicas, ou em produtos que requeiram boa resistência a vários agentes. Apresentam ótima solidez à lavagem, luz e transpiração. São fornecidos tanto na forma reduzida leuco, solúvel em água, quanto na forma oxidada, insolúvel em água e solúvel em solução alcalina, que deve ser reduzida. Na forma reduzida, o corante migra para a fibra; uma vez completa a migração, o substrato é lavado e o corante é re-oxidado à sua forma insolúvel dentro da fibra.
- **Corantes diretos ou substantivos:** São compostos aniônicos, solúveis em água. Produzem cores escuras e brilhantes, que variam enormemente quanto à solidez à luz. A resistência à lavagem é limitada e o uso de fixadores químicos pode aumentar sua resistência à umidade. A estrutura molecular dos corantes diretos é estreita e plana, permitindo que estas moléculas se alinhem com as fibrilas planas da celulose, sendo as moléculas de corante retidas por forças de van der Waals e pontes de hidrogênio. Os corantes são absorvidos dentro das fibras hidrofílicas na medida em que elas se expandem na solução aquosa. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeitos.
- **Corantes dispersos:** São compostos aniônicos, com solubilidade em água extremamente baixa, comercializados na forma pulverizada e líquida. São aplicados como uma dispersão de particulados muito finos no banho. As fibras de poliéster são tingidas quase exclusivamente com corantes dispersos. São também utilizados para a obtenção de cores claras em poliamidas e acrílicos. Apresentam boa solidez à luz e resistência à transpiração e lavagens a úmido e a seco.
- **Corantes de enxofre:** É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de dionito de sódio que lhes confere a forma solúvel; são reoxidados subsequente sobre a fibra

pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tingimento de fibras celulósicas, conferindo cores como preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. O uso destes corantes tem diminuído devido aos resíduos tóxicos contendo sulfetos, gerados nos processos de tingimento.

- **Corantes reativos:** São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoestilsulfonila como grupos reativos. Nesse tipo de corantes, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose.
- **Corantes pré-metalizados:** são úteis principalmente para tingimento de fibras protéicas e poliamidas. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tingimento explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas. A desvantagem ecológica deste tipo de corantes está associada ao alto conteúdo de metal nas águas de rejeito.
- **Corantes branqueadores:** as fibras têxteis no estado bruto, por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido diminuída na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes.

A utilização destes corantes no beneficiamento têxtil, bem como de outros produtos químicos adicionais, acaba gerando um efluente tóxico que será tratado no próximo item.

3.2 Geração de efluentes têxteis

A indústria têxtil é uma das maiores produtoras de efluentes líquidos. São necessários aproximadamente 80 litros de água para produzir 1 kg de tecido. Contudo, há referência a valores da ordem de 150 litros, sendo que 80 % deste volume são descartados como efluente e apenas 12 % do total compõem as perdas por evaporação. A característica destes efluentes depende da tecnologia e dos processos industriais utilizados e também dos tipos de fibras e produtos químicos empregados. O alto consumo de água demandado pela indústria têxtil é devido às operações de lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos, bem como de lavagem de pisos e equipamentos.

A Tabela 1 apresenta valores aproximados para o consumo de água em função das etapas do processo (LEÃO *et al.*, 2002).

Tabela 1: Consumo de água segundo as etapas do processo

Etapa	Consumo de água (L/kg)
Purga	19 – 43
Alvejamento	2,5 – 125
Mercerização	233 – 309
Tingimento	
1. Básico	150 – 300
2. Direto	14 – 53,5
3. Naftol	19 – 140
4. Enxofre	24 – 214
5. A Cuba	8,5 – 167

Os efluentes industriais contêm inúmeras substâncias contaminantes, devido à intensa utilização de produtos químicos, que podem causar danos ao meio ambiente se não forem adequadamente removidas ou tratadas. Muitas dessas substâncias que não foram retiradas no tecido são descartadas com o efluente.

Os poluentes da indústria têxtil apresentam-se em elevadas concentrações que, associado a grandes vazões, proporcionam ao efluente uma carga considerável de difícil tratamento. Geralmente os poluentes resultantes da indústria têxtil são orgânicos e solúveis. Esses poluentes podem ser agrupados em três linhas, como mostra a Tabela 2 (LEÃO *et al.*, 2002).

Tabela 2: Classificação dos poluentes líquidos da indústria têxtil segundo suas características

Linha	1	2	3
Descrição	São aqueles que causam efeito nocivo imediato sobre o corpo receptor.	Nesta linha estão aqueles que podem causar um efeito nocivo no ambiente aquático, dependendo de alguns fatores como: tempo; características do corpo receptor; usos da água.	Esta linha inclui os poluentes tóxicos, de ação danosa à vida aquática, que podem causar acentuados desequilíbrios no meio, porque interferem diretamente no metabolismo biota.
Poluentes	pH, temperatura, solúveis em hexano (óleos e graxas) e sólidos.	DBO, DQO, cor e detergentes.	Fenóis e outros compostos orgânicos e aromáticos e metais pesados

Esses efluentes industriais devem ser apropriadamente tratados antes do descarte, pois os poluentes não apenas conferem cor ao efluente, mas afetam significativamente a atividade de fotossíntese. As águas que servem de habitat para os peixes e para o resto da vida aquática, necessária para conservação da vida animal, devem se ajustar a certos padrões relativos a cor. Isto porque 10% da luz que se choca com a superfície de uma corrente de água deve chegar ao fundo de qualquer zona fotossintética, na qual devem-se manter concentrações adequadas de oxigênio em dissolução (LUND, 1974). Dessa forma, o não tratamento do efluente antes do descarte pode vir a causar um grande desequilíbrio ambiental.

Nos últimos anos, regulamentações rigorosas têm sido estabelecidas em muitos países referentes ao descarte de efluentes coloridos. A legislação governamental está se tornando cada vez mais rigorosa, especialmente nos países desenvolvidos e em desenvolvimento, no que diz

respeito à remoção de cor dos efluentes industriais. A aplicação desta lei continuará a assegurar que indústrias têxteis e de outros corantes tratem seus efluentes para que se ajustem aos padrões requeridos, minimizando o impacto ambiental (ANJANEYULU *et al.*, 2005).

Alguns métodos de tratamento podem ser vistos no próximo item.

3.3 Métodos de tratamento de efluente têxtil para remoção da cor

Há vários métodos para a remoção de poluentes do efluente, os quais podem ser divididos em três categorias: biológica, química e física. Todos os métodos têm suas vantagens e desvantagens. Devido ao alto custo, muitos dos métodos convencionais de tratamento de efluente não são aplicados em larga escala na indústria têxtil.

No presente momento não há nenhum processo singular capaz de realizar um tratamento adequado, principalmente devido à natureza complexa dos efluentes. Na prática, uma combinação de diferentes métodos é geralmente utilizada para alcançar a qualidade desejada da água de uma maneira mais econômica (CRINI, 2005).

3.3.1 Tratamento biológico

O tratamento biológico é geralmente a alternativa mais econômica quando comparado com outros processos químicos e físicos. Alguns métodos de biodegradação, tais como descolorização por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de bioremediação, são frequentemente aplicados para tratamento de efluentes industriais, pois muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes. Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas. O tratamento biológico requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações diurnas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e também é menos flexível em projetos e operações. Uma vantagem do tratamento biológico sobre certos métodos

de tratamentos físicos e químicos é que mais de 70% do material orgânico presente, que é medido por testes de DQO, pode ser convertido em biosólido (CRINI, 2005).

3.3.2 Tratamento químico

Alguns métodos químicos para tratamento de efluentes industriais incluem coagulação ou floculação combinados com flotação e filtração, precipitação-floculação com Fe(II)/Ca(OH)_2 , eletroflotação, coagulação eletrocinética, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozônio), irradiação ou processos eletroquímicos. Estas técnicas químicas são geralmente caras e, embora o corante seja removido, a acumulação de lodos concentrados cria um problema de tratamento de resíduos. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos.

3.3.2.1 Oxidação

O processo químico de oxidação para remoção de cor é frequentemente o mais usado devido ao seu manejo simples. Os corantes modernos são resistentes a condições moderadas de oxidação, como ocorre em sistemas de tratamento biológico. Então, uma remoção de cor adequada deve ser realizada por agentes oxidantes mais poderosos, tais como cloro, ozônio, UV/peróxido, UV/ozônio ou outras técnicas oxidantes ou combinações de técnicas.

3.3.2.2 Tratamento eletroquímico

O tratamento eletroquímico de efluentes coloridos é considerado um processo moderno, e um método poderoso de controle de poluição, oferecendo uma alta eficiência de remoção. Este

processo não requer nenhum tipo de produto químico adicional. Os equipamentos necessários e a operação são geralmente simples. Os controles são fáceis e os reatores eletroquímicos são compactos, e previnem a produção de subprodutos indesejáveis.

O método eletroquímico mostra uma remoção de cor eficiente e econômica e alta eficiência para degradação de poluentes recalcitrantes.

3.3.2.3 Coagulação química

Os sais de metal hidrolizantes de ferro e alumínio são amplamente usados como coagulantes primários para promover a formação de agregados em efluentes e reduzir a concentração de corantes e outros compostos orgânicos dissolvidos. O curto tempo de residência e o baixo custo tornam a coagulação química uma técnica usada largamente. Algumas das limitações deste método são os altos custos de produtos químicos para a precipitação e o ajuste de pH, problemas associados com a remoção de água e o tratamento do lodo gerado e a alta concentração de cátion residual que permanece no sobrenadante. A *American Water Works Association* (AWWA) sugere a coagulação como o melhor tratamento para remoção de cor de efluentes (American Water Works Association, AWWA 1989).

3.3.3 Tratamento físico

Diferentes métodos físicos são também amplamente usados para a remoção de cor, tais como processos de filtração com membrana (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise), troca iônica e técnicas de adsorção. A maior inconveniência do processo de membrana é o custo de instalação do processo e o custo de reposição periódica da membrana, inviabilizando economicamente muitas vezes sua utilização.

3.3.3.1 Troca iônica

A troca iônica não tem sido muito utilizada para tratamento de efluentes contendo corantes, principalmente porque não pode acomodar uma ampla variedade de cores. A vantagem deste método inclui nenhuma perda de adsorvente na regeneração. A maior desvantagem é o alto custo operacional.

3.3.3.2 Adsorção

De acordo com as informações na literatura, adsorção em fase líquida é um dos métodos mais populares e eficientes para remoção de poluentes de efluentes.

A operação de adsorção sólido-líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas de soluções aquosas. Dessa forma, os componentes das soluções aquosas podem ser separados (TREYBAL, 1980). O material inicial a ser adsorvido é o adsorbato, e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente.

Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção).

Adsorção física, ou adsorção de van de Waals, é um fenômeno reversível. A fisissorção é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Esta substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície.

Adsorção química é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. O processo é frequentemente irreversível. Na quimissorção as forças de interação adsorbato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Na quimissorção há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, o que direciona o fenômeno na constituição de uma monocamada de moléculas adsorvidas.

O processo de adsorção é economicamente viável e produz um produto de alta qualidade. A descolorização é o resultado de dois mecanismos, a adsorção e a troca iônica e é influenciada por muitos fatores físico-químicos, tais como a interação entre adsorbato e adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato.

A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, etc. Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo.

Carvão ativado é geralmente o adsorvente mais utilizado para remoção de corantes devido a sua alta capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção. Esta capacidade é devida principalmente a sua característica estrutural e à estrutura dos poros, o que dá ao adsorvente uma grande área superficial, e também à natureza química, permitindo que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico para melhorar suas propriedades. Entretanto, carvão ativado apresenta várias desvantagens, como alto custo e ineficiência com corantes dispersos e a cuba. A regeneração do carvão saturado também tem um alto custo, não é simples e resulta em perda de adsorvente.

Nos últimos anos, devido a estes inconvenientes encontrados no uso do carvão ativado, as pesquisas se intensificaram interessadas em produzir adsorventes alternativos para substituir o carvão ativado. A atenção tem sido direcionada para vários suportes sólidos naturais que são capazes de remover poluentes de água contaminada a um baixo custo. Custo é, na verdade, um importante parâmetro para comparar os materiais adsorventes. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se este requer pouco processamento, é abundante na natureza ou é um subproduto ou um resíduo de outra indústria (BAILEY *et al.*, 1999).

Diversas publicações relatam o uso de vários materiais de baixo custo utilizados como adsorventes, como casca de árvore, flyash (cinzas volantes), pó de casca de nozes, terra vermelha, bauxita e outros, para remoção de corantes ácidos, básicos, dispersos e diretos. O uso de substratos como espiga de milho, argila, quitina, resíduos de agricultura, fibra de coco, pó da folha de Neem, bagaço de cana-de-açúcar, betonita e betonita modificada, para remoção de cor tem sido lucrativo principalmente devido à sua grande disponibilidade e baixo custo. Estes materiais são economicamente atrativos para remoção de cor em comparação com o carvão

ativado, pois além de terem um baixo custo não têm necessidade de regeneração e ao mesmo tempo têm um alto potencial de remoção de cor (KARTHIKEYAN, 1985; KARTHIKEYAN *et al.*, 1985; KARTHIKEYAN & CHIRANJEEVI, 1987; MEYER *et al.*, 1992).

Alguns resíduos sólidos agrícolas e sobras da indústria de madeira como casca de árvore e serragem têm sido usados como adsorventes. Estes materiais estão disponíveis em larga quantidade e têm um potencial de adsorção devido a suas características físico-químicas, com baixo custo. Serragem é um subproduto abundante da indústria da madeira e contém vários compostos orgânicos (lignina, celulose) com grupos fenólicos que podem ser úteis para ligar corantes através de vários mecanismos. O inconveniente deste material é que os resultados de adsorção são fortemente dependentes do pH.

Outro resíduo da indústria de madeira é a casca da árvore, um material abundante e rico em polifenol. A casca de árvore é considerada um adsorvente efetivo para remoção de corantes das soluções aquosas devido ao alto conteúdo de tanino, baixo custo e grande disponibilidade. Os grupos de polifenol e polihidroxílico do tanino são considerados as espécies ativas no processo de adsorção. Morais *et al.* (1999) estudaram a adsorção do corante Remazol BB em casca de eucalipto e verificaram que há uma perspectiva promissora para a utilização deste material como adsorvente em escala industrial. Entretanto, ainda há muitos aspectos importantes para serem esclarecidos com relação ao mecanismo de adsorção.

A argila é outro material natural candidato a adsorvente, devido ao seu baixo custo, abundância na maioria dos continentes, bom potencial de adsorção e troca iônica. Este material possui uma estrutura em camadas e é classificado pelas diferenças nesta estrutura. Há várias classes de argila, tais como mica, caulinita, serpentina, vermiculita e sepiolita. A adsorção de corantes em argila é principalmente controlada pela troca iônica. Isto significa que a capacidade de adsorção pode variar de acordo com o pH. Algumas características da argila que ajudam no processo de adsorção são a sua grande área superficial e alta porosidade. Como outros materiais, a argila pode ser modificada para melhorar sua capacidade de adsorção.

As zeólitas também aparecem como adsorventes apropriados para remoção de corantes. As zeólitas são materiais de aluminossilicato altamente porosos com diferentes estruturas de cavidade. As vantagens deste adsorvente são a alta capacidade de troca iônica, grande área superficial específica e o seu baixo custo. Outra vantagem das zeólitas é a sua seletividade iônica gerada por sua rígida estrutura de poros. Devido a estas características, as zeólitas estão sendo

amplamente utilizadas como adsorventes alternativos. Uma desvantagem no uso de zeólitas é sua baixa permeabilidade, o que requer um suporte artificial quando usada em operações em coluna. Entretanto, é reconhecido que, como a argila, as propriedades de adsorção das zeólitas resultam principalmente da capacidade de troca iônica (CRINI, 2005).

Outro adsorvente alternativo que vem se mostrando como uma alternativa para a remoção de cor de efluentes industriais é a folha de Neem. Devido à importância deste adsorvente para o presente trabalho, este será apresentado com maiores detalhes no item 3.6.

Uma maneira de se comparar a eficiência dos vários materiais adsorventes é analisar a capacidade que estes têm de remover um certo poluente. Esta capacidade de adsorção (q_m) é expressa em quantidade de poluente removido por quantidade de adsorvente utilizado (mg/g). Valores de q_m encontrados para adsorção de Pb(II) em alguns adsorventes são apresentados na Tabela 3 (BHATTACHARYYA & SHARMA, 2004b).

Tabela 3: Capacidade de adsorção de alguns materiais adsorventes.

Material	q_m (mg/g)
Argila	0,411
Flyash (cinzas volante)	0,368
Terra	12,6
Casca se noz	39,4
Folhas de chá	78,7
Turfa (tipo de carvão mineral)	150
Algas	251
Folhas de Neem	300,1

3.3.3.2.1 Isotermas de adsorção

Brunauer *et al.* (1940) dividiram as isotermas para fisissorção em cinco classes diferentes, como pode ser observado na Figura 1.

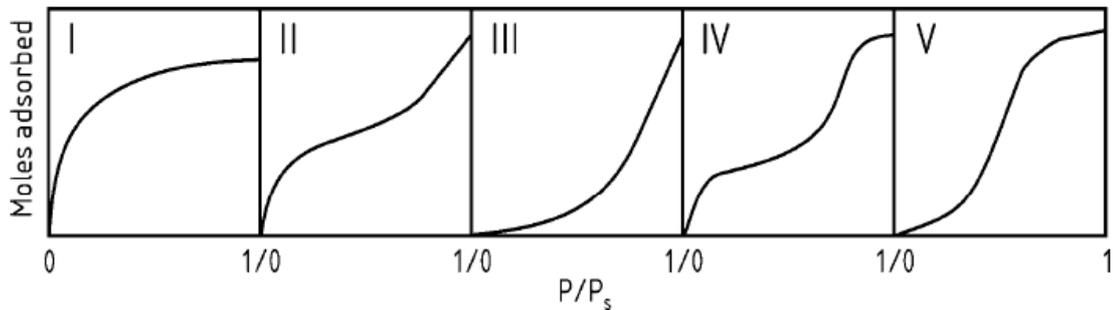


Figura 1: Classificação das isothermas segundo Brunauer *et al.* (FAHMY, 2002).

A isoterma do tipo I caracteriza sistemas que empregam adsorventes microporosos, nos quais o diâmetro do poro é da mesma ordem de grandeza que o diâmetro da molécula de adsorbato. Com tais adsorventes há uma saturação limite definitiva correspondente ao preenchimento completo dos microporos, ou seja, há formação de uma única monocamada de moléculas adsorvidas sobre a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

As isothermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes nos quais existe uma extensa variação nos diâmetros dos poros. As inflexões observadas nestas isothermas de adsorção caracterizam a progressão de adsorção de monocamada para multicamada.

A isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas distintas, uma sobre a superfície plana e outra sobre a parede do poro.

A isoterma do tipo V caracteriza sistemas em que as interações entre as moléculas de adsorbato são intensas.

- **Isoterma de Henry**

O tipo mais simples de isoterma é o modelo proposto por Henry. Neste, a adsorção ocorre com baixas concentrações de soluto, tal que as moléculas do adsorbato não interagem com as moléculas adjacentes. A relação de equilíbrio entre as concentrações da fase fluida e fase adsorvida é linear e pode ser descrita da seguinte forma:

$$q_e = K_H \cdot C_e \quad (1)$$

onde:

q_e = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)

C_e = a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L) e

K_h = constante de Henry.

- **Isoterma de Langmuir**

Irving Langmuir (1916), um químico americano, desenvolveu uma isoterma de equilíbrio teórica relacionando a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Este modelo é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. A equação de Langmuir pode ser reduzida à lei de Henry para baixas concentrações iniciais. Entretanto, para altas concentrações a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada (KUMAR & RAMAMURTHI, 2005). A capacidade de adsorção em monocamada saturada pode ser representada pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

onde:

C_e = a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L);

q_e = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)

q_m = quantidade máxima de soluto adsorvido para uma monocamada completa (mg/g) e

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante de Langmuir.

Uma análise da equação de Langmuir pode também ser feita com base no parâmetro de equilíbrio adimensional R_L , definido como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{ref}} \quad (3)$$

onde:

C_{ref} é qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida.

Para uma adsorção favorável os valores de R_L devem estar entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$), enquanto $R_L > 1$ representa uma adsorção desfavorável. $R_L = 1$ representa uma adsorção linear e para $R_L = 0$ o processo de adsorção é irreversível (BHATTACHARYYA & SHARMA, 2004b).

- **Isoterma de Freundlich**

Herbert Max Finley Freundlich (1906), um físico-químico alemão, apresentou uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. Esta isoterma é expressa pela seguinte equação:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (4)$$

onde:

C_e = a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L);

q_e = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

K_F e n são constantes relacionadas à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente, e são características para cada sistema.

- **Isoterma de Radke-Prausnitz**

A relação empírica proposta por Radke e Prausnitz (1972) foi baseada no modelo de Langmuir. O modelo apresenta a introdução de um novo termo na isoterma de Langmuir e é representado pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e^b} \quad (5)$$

onde q_e , C_e e K_L são as mesmas variáveis presentes na isoterma de Langmuir e b é um parâmetro característico para cada sistema. Para condições de baixa concentração, a isoterma se reduz à

Equação 1, representada pela isoterma de Henry. Para altas concentrações de soluto, a isoterma é equivalente ao modelo de Freundlich, descrito pela Equação 3 e, para o caso específico em que $b = 1$, o modelo é equivalente à isoterma de Langmuir, Equação 2.

3.4 Termodinâmica do processo de adsorção

Termodinâmica é uma ciência que estuda as interações de energia nas quais as variações de temperaturas são importantes. A termodinâmica permite determinar a direção na qual vários processos físicos e químicos irão ocorrer.

Uma vez que a temperatura no estado padrão é a da mistura em equilíbrio, as variações das grandezas padrões, como ΔG° e ΔH° , se modificarão com a temperatura de equilíbrio (VAN NESS & SMITH, 1980). A dependência entre ΔG° e a temperatura é dada pela Equação 6.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (6)$$

onde:

ΔG° é a energia livre de Gibbs padrão (J mol^{-1});

R é a constante dos gases ideais ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

T é a temperatura da mistura (K) e

K é a constante de equilíbrio de adsorção.

A constante de equilíbrio em um processo de adsorção pode ser correlacionada com a entalpia padrão de adsorção através da Equação 7.

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (7)$$

onde ΔH° é a entalpia padrão (J mol^{-1}).

Por fim, a entropia padrão pode ser determinada a partir da Equação 8, baseada na terceira lei da termodinâmica.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (8)$$

onde:

ΔS é a entropia padrão ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

O cálculo dos parâmetros termodinâmicos em um processo de adsorção é de fundamental importância, principalmente no que se refere à distribuição dos processos de adsorção física e ou quimissorção.

3.5 Toxicidade do efluente têxtil

A toxicologia aquática é o estudo qualitativo e quantitativo dos efeitos adversos ou tóxicos de substâncias químicas ou outros materiais antropogênicos ou xenobióticos sobre os organismos aquáticos. Os efeitos tóxicos vão desde a mortalidade até os efeitos chamados subletais tais como: mudanças no crescimento, desenvolvimento, reprodução, respostas farmacocinéticas e comportamento (RAND, 1995).

Os testes de toxicidade com os organismos aquáticos consistem em se expor organismos representativos desse ambiente, durante um determinado período, a várias concentrações de uma ou mais substâncias, com diferentes parâmetros ambientais e avaliar os efeitos causados. A avaliação da toxicidade é feita por meio de testes que medem as concentrações das substâncias e o tempo de exposição necessário para reproduzir um determinado efeito (SPRAGUE, 1973; RAND, 1980).

O efluente têxtil pode ocasionar redução de aproximadamente 50% no crescimento microbiano dos lodos ativados, reduzindo conseqüentemente a degradação dos demais compostos presentes (LEDAKOWICZ & GONERA, 1998).

O grau de toxicidade dos efluentes têxteis varia em função das instalações e dos processos empregados. De acordo com os insumos utilizados, a toxicidade pode apresentar-se em

diferentes níveis. Apesar da incerteza quanto à exata composição ou toxicidade de muitos corantes e auxiliares químicos empregados na indústria têxtil, grupos genéricos de agentes químicos contribuem para aumentar o problema. Dentre esses agentes destacam-se: corantes, sais, agentes tensoativos, metais, orgânicos tóxicos, biocidas e ânions tóxicos. A Tabela 4 apresenta alguns produtos químicos presentes na composição desses agentes químicos e que podem causar toxicidade aquática (LEÃO *et al.*, 2002).

Tabela 4: Fontes típicas de toxicidade aquática proveniente de efluentes têxteis.

Agente	Produto Químico (exemplos)	Fonte Típica
Sais	NaCl, Na ₂ SO ₄	Tingimento
Surfactantes	etoxilato de fenol	Diversas
Metais	cobre, zinco, etc.	Corantes
Orgânicos	solventes clorados	purga, limpeza de equipamentos
Biocidas	pentaclorofenol	contaminantes aplicados em fibras de lã e algodão
Ânions tóxicos	sulfeto	tingimento sulfuroso

Um organismo utilizado em teste de ensaio de toxicidade aguda é a *Artemia salina*, que é uma espécie de pequeno crustáceo de água salgada da ordem Anostraca, o qual é utilizado como alimento vivo para peixes. A *Artemia salina* tem sido utilizada em testes de toxicidade devido à sua capacidade de formar cistos dormentes (embriões encapsulados metabolicamente inativos), fornecendo desse modo material biológico que pode ser armazenado durante longos períodos de tempo (superior a seis meses) sem perda de viabilidade e sem necessidade de se manterem culturas contínuas de organismos teste. É uma espécie de fácil manipulação em laboratório e baixo custo econômico (CALOW, 1993; DIAS *et al.*, 2002).

A *Daphnia magna* é outro microcrustáceo que tem sido largamente utilizado como organismo teste em estudos de toxicidade aguda e crônica de diversos compostos químicos presentes em ecossistemas aquáticos. Trata-se da espécie mais usada no mundo para teste de toxicidade devido a sua sensibilidade aos agentes tóxicos, por apresentar ciclo curto e se

reproduzir por partenogêneses, sendo de fácil manejo no laboratório (IBAMA, 1987; CETESB, 1991; USEPA, 1985).

3.6 O adsorvente natural: NEEM (*Azadirachta indica*)

A *Azadirachta indica*, comumente conhecida como a árvore de Neem, pertence à família Meliaceae e é nativa da Índia. Esta árvore pode atingir até 30 metros de altura e o tronco até 2,5 metros de largura. Seu sistema de raízes profundas é bem adaptado para retirar água e nutrientes do solo, mas este sistema é bem sensível a inundações. O Neem se adapta bem em climas secos e quentes onde a quantidade anual de chuva varia de 400 a 1200 milímetros. A árvore pode resistir a muitas adversidades ambientais incluindo estiagem, solo infértil, pedregoso, raso ou ácido. Esta árvore produz um fruto carnoso elipsoidal com dois centímetros de comprimento que nasce em cachos (HOWATT, 1994). A árvore desfolha naturalmente durante janeiro e fevereiro de cada ano e as folhas são recolhidas como desperdício.

Acredita-se que a árvore de Neem originou-se em Assam ou Burma, no Sul da Ásia, mas alguns relatórios sugerem várias áreas do Paquistão, Sri Lanka, Tailândia, Malásia e Indonésia (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1992). A árvore também cresce bem em outras áreas tropicais e subtropicais. Isto é muito importante para a produção comercial do extrato de Neem, de modo que uma base de matéria bruta para refinamento industrial possa ser estabelecida em outras regiões.

A Figura 2 ilustra a árvore de Neem.

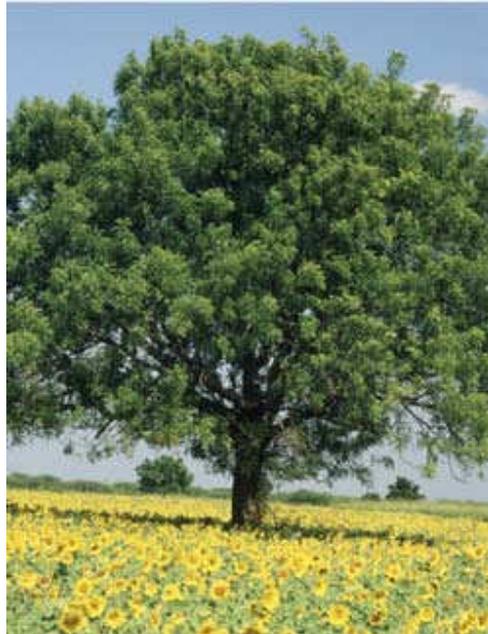


Figura 2: A árvore de Neem.

O Neem tem duas espécies intimamente relacionadas: *A. indica* A. Juss e *M. azedarac*. A primeira é popularmente conhecida como o Neem indiano ou lilás indiano, e a outra como lilás persa (AGRAWAL, www.indianscience.org/essays/t_es_agraw_neem.html).

O Neem tem sido usado extensivamente na medicina ayurvédica, unani e homeopática. O nome sânscrito da árvore de Neem é *Arishtha* e significa “o que alivia a dor”. A importância do Neem é reconhecida pela Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos, a qual publicou um relatório, em 1992, intitulado “Neem – uma árvore para resolver os problemas mundiais” (BISWAS *et al.*, 2002).

Muitos compostos biologicamente ativos podem ser extraídos do Neem com diferentes propriedades. Mais de 135 compostos já foram isolados de diferentes partes do Neem. Estes compostos são divididos em duas classes maiores:

- **Isoprenóides:** como diterpenóides e triterpenóides contendo protomeliacinas, limodóides, azadirone e seus derivados, gedunin e seus derivados, tipos de compostos de vilasinina e C-secomeliacinas, como nimbin, salanin e azadirachtin;
- **Não-isoprenóides:** que são proteínas (aminoácidos) e carboidratos (polissacarídeos), compostos sulfurosos, polifenólicos como flavonóides e seus glicosídeos, compostos alifáticos, etc.

As estruturas de alguns compostos bioativos do Neem são mostradas na Figura 3.

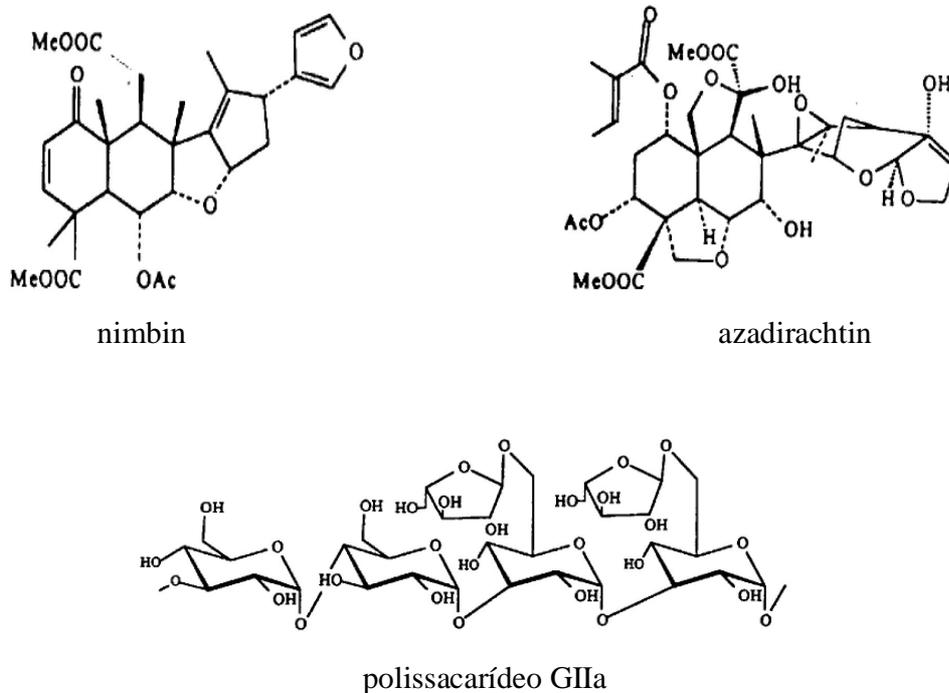


Figura 3: Estrutura de alguns compostos bioativos do Neem.

Medidas feitas por FTIR, Espectrofotômetro Infravermelho por Transformada de Fourier, com o pó da folha de Neem, mostraram a presença de um grande número de grupos funcionais, como $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $\equiv\text{CH}$, $\equiv\text{C}-\equiv$, $\equiv\text{C}-\text{N}<$ e $\equiv\text{C}-\text{O}-$, $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{C}<$ e $>\text{C}=\text{S}$ (BHATTACHARYYA, SHARMA; 2004a). A presença de grupos polares na superfície provavelmente dá uma considerável capacidade de troca iônica para o pó da folha de Neem (HO & MCKAY, 1999, 2000; HO *et al.*, 2001a).

Análises de XRF, fluorescência de raios X, do pó seco da folha de Neem, mostraram a presença de Ca, Cu, Fe, K e Mn. A estrutura da superfície da folha foi observada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a micrografia eletrônica revelou que o pó da folha consiste de finas partículas de formas e tamanhos indefinidos com vários graus de dobraduras e curvaturas na superfície externa (BHATTACHARYYA & SHARMA, 2004b).

Alguns compostos do Neem possuem várias atividades biológicas como antiinflamatória, antiartrítica, antipirética, hipoglicêmica, antigastrítica, espermicida, fungicida, bactericida,

diurética, antimalárica, antitumoral, antiestresse, imunomodulatória, etc. (AGRAWAL, 2006; BHATTACHARYYA & SHARMA, 2003).

Várias partes da árvore de Neem são usadas na Índia como medicamento tradicional Ayurvédico. Cada parte possui as seguintes características:

- **Flores:** As flores da árvore de Neem são de cor branca, pequenas e bissexuais. Nascem em cachos e seu aroma se assemelha ao do mel, razão pela qual atraem abelhas, sendo interessante para apicultura. Seu sabor é amargo, são adstringentes, anti-helmínticas e não tóxicas.
- **Frutos e Sementes:** Com aproximadamente dois centímetros de comprimento, sua polpa é macia e de forma elíptica que depois de madura apresenta uma polpa amarela adocicada. Esta polpa suave envolve o grão que, depois de seco ou despulpado, é amargo, de cor marrom, com 1,5 cm de comprimento. A polpa da fruta do Neem é uma base promissora para a geração do gás metano e também pode servir como uma rica fonte de carboidratos para outras fermentações industriais. A semente é composta de uma concha e um miolo, às vezes dois ou três miolos, cada um pesando até a metade do peso da semente. O miolo é mais usado como pesticida. Antes da era dos inseticidas sintéticos, o miolo extraído do Neem era usado para proteger as plantações contra ataques de insetos. A árvore Neem começa a produzir frutos somente após o terceiro ano de vida e torna-se completamente produtiva aos 10 anos. Daí em diante, pode produzir até 50 kg de frutos por ano.
- **Folhas:** De sabor amargo, são macias com cheiro agradável. Em algumas áreas do estado de Karnataka, na Índia, pessoas cultivam a árvore especialmente por suas folhas verdes e galhos, os quais são jogados dentro dos arrozais encharcados, para combater as pragas. As folhas também têm sido usadas nas plantações de tabaco no distrito de Jaffina, no Sri Lanka. As folhas de Neem, mantidas entre roupas de lã ou de seda dobradas, as protegem de insetos e traças. As folhas possuem a presença de grupos polares na superfície, o que lhes confere considerável capacidade de troca catiônica. De acordo com Ayuverda (medicina tradicional indiana), as folhas de Neem auxiliam no tratamento de dores neuro-musculares. Também eliminam toxinas, purificam o sangue e neutralizam os radicais

livres no organismo. São benéficas para os olhos e aliviam picadas de insetos venenosos (NEEM BRASIL; <http://www.neembrasil.com.br/neem.html>).

- **Casca:** é amarga, contendo 14% de tanino. Produz fibras grossas e fortes, que entrelaçadas, transformam-se em cordas nas vilas da Índia. É matéria prima para fabricação de pasta dental. Ela é eficaz no tratamento de doenças de pele como eczema, furunculose, dermatite arsênico, queimaduras ulceradas, herpes labial, escabiosa e seborréia. Tem efeito também sobre doenças de pele de origem desconhecida como verrugas e caspa. O extrato da casca tem fortes propriedades diuréticas (NEEM BRASIL; <http://www.neembrasil.com.br/neem.html>).
- **Resina:** a resina produzida pela árvore de Neem contém muitas proteínas. É possível usá-la como um aditivo alimentar e é amplamente usada como cola na Índia.
- **Galhos:** quase sempre permanecem cheios de folhas, exceto durante forte seca, quando as folhas podem cair. Após a queda vem a florada e nascem novas folhas.
- **Madeira:** as propriedades da madeira do Neem se parecem com as do mogno. É relativamente pesada. Quando é cortado o pé, propaga-se um forte cheiro. Embora seja fácil de serrar, trabalhar, polir e colar, a madeira deve antes ser secada com cuidado, pois geralmente se parte e empena. É uma madeira boa para construções, sendo amplamente usada na fabricação de carroças, ferramentas manuseáveis e implementos agrícolas. É também comum o seu uso na fabricação de móveis. É raramente atacada por formigas brancas e é resistente ao cupim.
- **Raízes:** penetram profundamente no solo. Quando lesadas, produzem rebentos. Esses rebentos tendem a ser prolíficos em localidades secas.

Pesquisas têm mostrado que muitos organismos são sensíveis ao extrato de Neem. Entre estes organismos incluem insetos de várias ordens, pequenos aracnídeos, nematódeos, lesmas e

caracóis, fungos e vírus (BHATNAGAR *et al.*, 1990; LOCKE, 1990; National Research Council, 1992). Atualmente o Neem é usado principalmente para o controle de insetos.

Um dos maiores problemas no uso do Neem para tratamentos de insetos e pragas é a durabilidade do azadirachtin (composto ativo). A atividade de produtos à base de Neem diminui rapidamente, durando de quatro a oito dias. Isto significa que muitas aplicações são necessárias em uma estação. O principal meio da diminuição desta atividade é a fotodegradação por luz ultravioleta.

Recentes pesquisas têm mostrado a utilização das folhas de Neem como um adsorvente alternativo para o tratamento de efluentes industriais. Este adsorvente de baixo custo tem sido investigado em escala laboratorial para o tratamento de efluentes coloridos com diferentes graus de sucesso.

Bhattacharyya e Sharma (2005) estudaram a aplicação das folhas de Neem como um adsorvente alternativo para remoção do corante azul de metileno (fórmula: $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$) de uma solução aquosa. O estudo foi realizado com variações na concentração do adsorbato, quantidade de adsorvente, pH e temperatura. Como resultado obtiveram 93% de remoção do corante utilizando apenas 2 g da folha de Neem em 1 L de solução aquosa contendo 25 mg de corante a uma temperatura de 300 K. Os resultados também indicaram que o corante azul de metileno interage fortemente com o bioadsorvente Neem (BHATTACHARYYA & SHARMA, 2005).

O mesmo estudo foi também realizado para diferentes corantes, como o vermelho do Congo (fórmula: $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$) e o verde brilhante (fórmula: $C_{27}H_{34}N_2O_4S$). Da mesma forma, para a realização dos experimentos, variou-se a concentração do corante na solução aquosa, a quantidade de adsorvente, pH, temperatura e tempo de agitação. Os resultados mostraram uma remoção de cor superior a 95% para ambos os corantes, com aproximadamente 0,6 g de adsorvente por litro de solução aquosa sendo utilizado. Dessa forma verificou-se a efetividade da folha de Neem como um bioadsorvente para remoção de corantes de soluções aquosas.

No próximo capítulo serão apresentados os materiais, a metodologia e os equipamentos utilizados nos experimentos laboratoriais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram utilizados no trabalho experimental e a metodologia empregada para avaliar a eficiência do adsorvente em estudo para remoção de corantes presentes em efluentes têxteis, bem como o procedimento utilizado para verificar a toxicidade do efluente após a remoção da cor.

4.1 Local

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2. Adsorbato (corante)

Os corantes utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram: corante reativo Azul Remazol RR, corante ácido Azul Lanaset 2R e corante básico Azul Maxilon GRL 300%. Os diferentes corantes foram escolhidos com o objetivo de estudar a aplicação do adsorvente de folhas de Neem para diferentes classes de corantes.

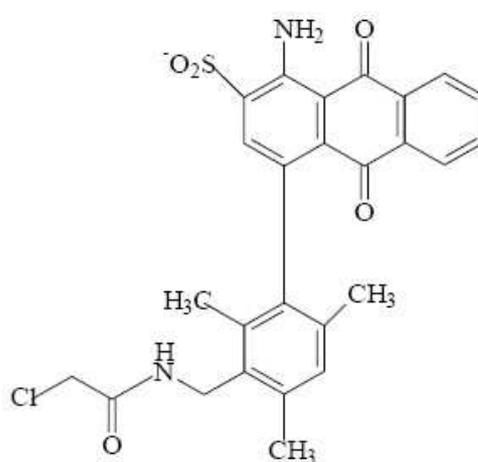
Os corantes foram utilizados sem tratamento prévio.

A massa molecular destes corantes é apresentada na Tabela 5.

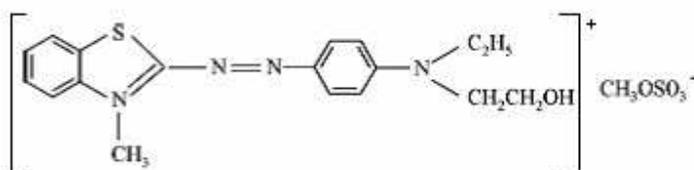
Tabela 5: Massa molecular dos corantes utilizados.

Corante	Classe	Massa Molecular
Azul Lanaset 2R	Ácido	509,4 g/mol
Azul Maxilon GRL	Básico	438 g/mol
Azul Remazol RR	Reativo	950 g/mol

A Figura 4 mostra a estrutura molecular de alguns corantes estudados.



Azul Lanaset 2R



Azul Maxilon GRL

Figura 4: Estrutura molecular dos corantes Azul Lanaset 2R e Azul Maxilon GRL.

Não foi possível a obtenção da estrutura molecular do corante Azul Remazol RR, pois esta não se encontra disponível na literatura.

4.3 Adsorvente

O adsorvente utilizado nos experimentos de remoção de cor foi o pó da folha da árvore de Neem (*Azadirachta indica*). As folhas foram gentilmente cedidas pela EMBRAPA MILHO E SORGO – MG.

4.4 Reagentes adicionais

O reagente sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) foi adicionado à solução do corante visando simular as reais condições dos efluentes de banhos de tingimento. A adição deste sal tem a finalidade de avaliar a influência deste composto químico no fenômeno de adsorção. Antes de ser utilizado, o reagente foi seco em estufa a 100 °C aproximadamente.

Hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 molar e ácido acético (CH_3COOH) 0,5 molar foram adicionados à solução aquosa para ajustes de pH.

4.5 Preparação da solução corante

Os corantes foram utilizados sem tratamento prévio.

Inicialmente, uma solução padrão concentrada (2000 mg/L) foi preparada a partir da mistura de quantidades estabelecidas de corante e água destilada.

A solução padrão deu origem a todas as outras soluções utilizadas experimentalmente (50, 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 1500 mg/L) através de uma cuidadosa diluição. Em seguida o pH das soluções diluídas foi ajustado em um pHmetro (modelo Q-400M2, marca Quimis), ilustrado na Figura 5, nos níveis desejados com adição de hidróxido de sódio 0,1 M (molar).

A preparação da solução diluída foi finalizada com a adição de sulfato de sódio, quando necessário, em quantidades previamente definidas, para que este possa se solubilizar completamente no meio aquoso antes da presença do adsorvente.



Figura 5: Phmetro Quimis, modelo Q-400M2.

4.6 Preparação do adsorvente

As folhas foram primeiramente lavadas com água destilada para remover a poeira e outras impurezas e depois secas a 60°C, em uma estufa de secagem e esterilização (modelo TE – 393/1, marca Tecnal), ilustrada na Figura 6. Estando as folhas secas, estas foram processadas no micro moinho (modelo TE – 648, marca Tecnal), ilustrado na Figura 7, para se obter o pó da folha de Neem.



Figura 6: Estufa de secagem e esterilização modelo TE – 393/1, marca Tecnal



Figura 7: Micro Moinho tipo Willye modelo TE – 648, marca Tecnal

Este pó da folha foi novamente lavado com água destilada até que a água de lavagem estivesse isenta de cor e turbidez. Este último processo foi repetido por aproximadamente dez vezes.

Após a última lavagem, o pó da folha foi filtrado, espalhado em uma forma rasa e conduzido à estufa para secar a 60°C. Depois de seco, o pó de Neem foi embalado em uma seladora a vácuo, Selovac 200B, e acondicionado em freezer para uma melhor conservação.

O tamanho da partícula do adsorvente foi determinado através de uma análise granulométrica e este se encontra entre 20 e 70 *mesh* ou entre 0,841 e 0,210 mm.

As folhas de Neem, inteiras e moídas, são ilustradas nas Figuras 8 e 9, respectivamente.



Figura 8: Folhas de Neem inteiras



Figura 9: Folhas de Neem moídas

4.7 Procedimento experimental

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada. Com o objetivo de conhecer a eficiência do adsorvente, foram determinadas as isotermas de adsorção, para diferentes condições de operação.

Para realização do experimento, um volume de 20 mL da solução corante, previamente definida no item 4.5, foi misturado com 1 g de adsorvente em um tubo de ensaio de 30 mL e deixado em repouso na posição horizontal. A Figura 10 ilustra o ensaio antes e após o processo de adsorção.

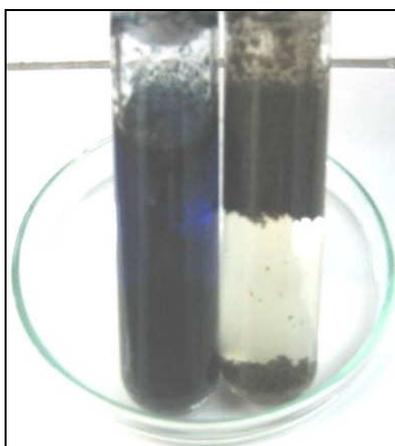


Figura 10: Tubo de ensaio da solução corante com o adsorvente, antes e após adsorção.

Após um intervalo de tempo previamente determinado pelos ensaios cinéticos, a mistura foi filtrada e a quantidade de corante não adsorvido que permaneceu na solução foi medida utilizando-se um espectrofotômetro, modelo UV mini 1240, da Shimadzu, conforme ilustrado na Figura 11.

Inicialmente, fez-se necessária a construção de uma curva de calibração seguindo a lei de Lambert-Beer, ou seja, um gráfico da concentração conhecida da solução corante versus a sua absorbância medida no espectrofotômetro (concentração X absorbância). Dessa forma, pela curva de calibração, pode-se conhecer a quantidade restante de corante não adsorvido.

O mesmo experimento foi repetido com a variação de alguns parâmetros como: agitação, pH (8, 10, 12), quantidade de sulfato de sódio (0%, 2%, 4% e 6% da massa da solução), temperatura (25 e 60°C) e granulometria do adsorvente (20 – 40 *mesh* e 40 – 70 *mesh*).



Figura 11: Espectrofotômetro Shimadzu modelo UV mini 1240.

4.8 Ensaio cinético de adsorção em batelada

Os ensaios cinéticos foram realizados pelo mesmo procedimento descrito no item anterior, 4.7, com a variação dos parâmetros de interesse para cada ensaio.

Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas alíquotas para análise, e a concentração da solução foi determinada através das técnicas espectrofotométricas citadas anteriormente. Foram preparadas 15 soluções idênticas (solução corante + adsorvente), uma para cada alíquota a ser retirada. Dessa forma, pode-se afirmar que a primeira e a última alíquota foram retiradas de soluções idênticas, porém em intervalos de tempo diferentes. Depois da análise de cada solução, esta foi descartada.

A análise de cada alíquota retirada e seu respectivo intervalo de tempo possibilita a construção da curva cinética (concentração X tempo) e, conseqüentemente, a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção. O equilíbrio de adsorção é atingido quando o valor da concentração da solução permanece constante com o passar do tempo, ou seja, quando a solução se encontra em equilíbrio com o adsorvente.

O mesmo procedimento foi realizado para diferentes corantes e parâmetros.

4.9 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas através dos ensaios em batelada. O procedimento utilizado foi o mesmo descrito no item 4.7.

Amostras contendo diferentes concentrações pré-determinadas de adsorbato (de 50 a 2000 mg/L) foram transferidas volumetricamente para os frascos de adsorção (tubos de ensaio), contendo massas constantes de adsorvente. Após a mistura, os frascos foram mantidos em repouso por um intervalo de tempo pré-estabelecido pelos ensaios cinéticos. Atingido o equilíbrio, alíquotas de cada frasco foram retiradas e quantificadas mediante a leitura da absorbância no espectrofotômetro.

Através da absorvância medida e da curva de calibração construída inicialmente, pode-se conhecer a concentração final de corante presente na fase fluida. Dessa forma, a concentração de soluto adsorvido na fase adsorvente pode ser determinada realizando-se um balanço de massa do adsorbato, conforme Equação 9:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{W} \quad (9)$$

onde:

q_e = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

C_0 = concentração de adsorbato inicial (mg/L);

C_{eq} = concentração de equilíbrio do adsorbato (mg/L);

V = volume da solução (L) e

W = massa de adsorvente (g).

Os dados experimentais da variação da concentração do soluto adsorvido na fase sólida adsorvente em função da concentração de equilíbrio na fase fluida foram ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz.

Os parâmetros da isoterma de Langmuir, q_m e K_L , foram encontrados a partir da linearização da equação de Langmuir. A partir do gráfico $1/C_e$ versus $1/q_e$, os valores de q_m e K_L são retirados dos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich, K_F e n , foram retirados do gráfico $\log C_e$ versus $\log q_e$. Os coeficientes linear e angular da reta fornecem os valores de K_F e n , respectivamente.

Os parâmetros da isoterma de Radke & Prausnitz foram gerados pelos gráficos C_e versus q_e no programa OriginPro, versão 7.5.

4.10 Ensaio cinético de dessorção em batelada

O ensaio de dessorção visa analisar a influência do sulfato de sódio na interação entre as moléculas de corante e o adsorvente.

Para realização dos estudos de dessorção, o adsorvente foi primeiramente saturado com o corante Azul Remazol RR em uma solução aquosa concentrada de 500 mg/L. Após estar saturado, o adsorvente foi filtrado e conduzido à estufa para secar a 60°C. Dessa forma, o ensaio de dessorção foi realizado misturando uma quantidade determinada do adsorvente saturado com água destilada em pH levemente ácido (pH = 6). Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas alíquotas para análise da concentração de corante dessorvido presente na fase fluida. A análise foi feita mediante leitura da absorbância em espectrofotômetro. Com base nos dados obtidos do ensaio cinético, foi possível construir uma curva cinética, concentração X tempo, para análise do fenômeno de dessorção.

Devido à grande influência que o reagente sulfato de sódio exerce sobre a fixação do corante no material celulósico, os testes de dessorção foram realizados para dois casos diferentes. No primeiro caso, o adsorvente foi saturado com corante em solução aquosa contendo uma quantidade determinada de sulfato de sódio. No segundo caso, a saturação do adsorvente aconteceu na ausência do mesmo.

4.11 Teste de toxicidade

4.11.1 Teste de toxicidade aguda com *Artemia salina*

Inicialmente, os cistos de *Artemia salina* foram incubados durante 48 horas em solução de sal marinho sintético (32 g/L), com aeração e a uma temperatura de 30°C. Após a eclosão, dez larvas do microcrustáceo foram selecionadas e incubadas, em microplacas de 24 poços, durante 24 horas a 25°C, em 2 mL de amostras de soluções com corante e Neem, diluídas em solução de sal marinho sintético (32 g/L). As soluções foram diluídas em concentrações seriadas (100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20 e 10%) para melhor obtenção da CL_{50} . Controles negativos foram conduzidos paralelamente usando apenas solução de sal marinho sintético. Após 24 horas de incubação, foi feita a contagem do número de larvas mortas e a CL_{50} foi calculada. Para cada

concentração testada foram realizadas análises em quadruplicatas com 10 larvas em cada. Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados conforme método modificado de Matthews (1995).

4.11.2 Teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna*

Os testes de toxicidade aguda utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna* como organismo teste foram realizados pelo Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX), no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

Primeiramente, foram recolhidas amostras de soluções conhecidas a serem avaliadas. A toxicidade aguda destas soluções foi determinada mediante elaboração de testes padronizados, cujos resultados foram expressos em Fator de Diluição (FD). O Fator de Diluição (FD) representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra na qual não mais se observa efeito tóxico agudo aos organismos teste (FATMA, 2002).

O tempo de exposição do organismo teste ao efluente avaliado foi de 48 horas.

De acordo com a portaria n° 017/02 da FATMA – Fundação do Meio Ambiente, o limite máximo do fator de diluição para efluentes de origem têxtil é dois (2) (FATMA, 2002).

4.12 Remoção do extrato do Neem

A remoção do extrato das folhas de Neem foi realizada visando avaliar o grau de toxicidade da folha sem o extrato.

A remoção do extrato foi realizada no equipamento Soxhlet, utilizando hexano como solvente. O tempo de duração do processo foi de aproximadamente 5 horas. Após a extração, as folhas de Neem foram conduzidas à estufa para secar a 60°C. Depois de secas, as folhas foram utilizadas para remoção de corantes por processos de adsorção. Em seguida, foi avaliada a toxicidade do efluente gerado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos do estudo da remoção de corantes presentes em efluentes têxteis utilizando um adsorvente natural, obtido das folhas de Neem.

Para remoção do corante Azul de Remazol RR, foi verificada a influência de diferentes parâmetros, tais como: pH da solução aquosa, agitação do banho, adição de sal, temperatura e granulometria do adsorvente. Dessa forma, pôde-se determinar as condições adequadas para obtenção de maior eficiência do processo de remoção deste corante.

As condições mais adequadas obtidas para o corante Azul Remazol RR foram também empregadas para a remoção dos corantes Azul Lanaset 2R e Azul Maxilon GRL 300% apenas para verificar a eficiência do adsorvente para diferentes classes de corantes.

5.1 Remoção do corante Azul Remazol RR

Para os experimentos utilizando o corante Azul Remazol RR, foi construída uma curva de calibração, $C_{\text{corante}} \times$ Absorbância, ilustrada na Figura 12. Através desta curva pode-se encontrar a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção.

A equação da reta gerada pela curva de calibração é mostrada na Equação 10.

$$Abs = 0,0186.C_e + 0,0124 \quad (10)$$

onde:

Abs é a absorbância do corante medida no espectrofotômetro,

C_e é a concentração de equilíbrio do corante na fase fluida (mg/L).

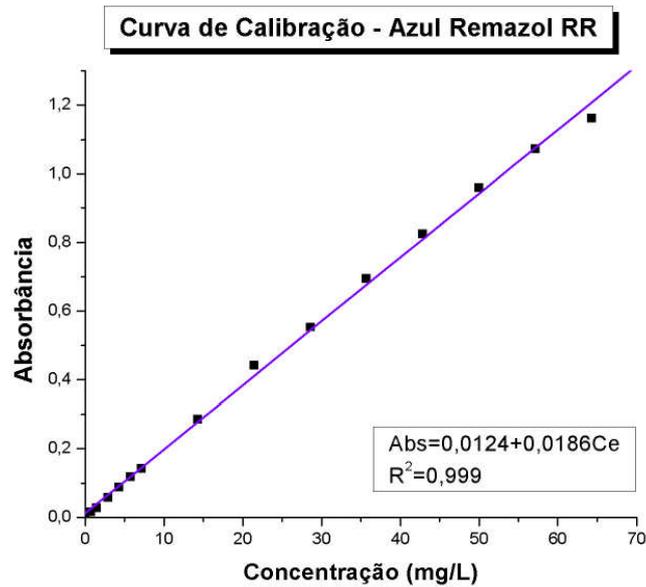


Figura 12: Curva de calibração para o corante Azul Remazol RR.

5.1.1 Influência do pH

O pH é um importante fator controlador do processo de adsorção. Visando encontrar o pH mais adequado para remoção do corante Azul Remazol RR, realizaram-se experimentos variando o pH entre 8 e 12.

Os resultados dos experimentos cinéticos (concentração versus tempo) são mostrados na Figura 13.

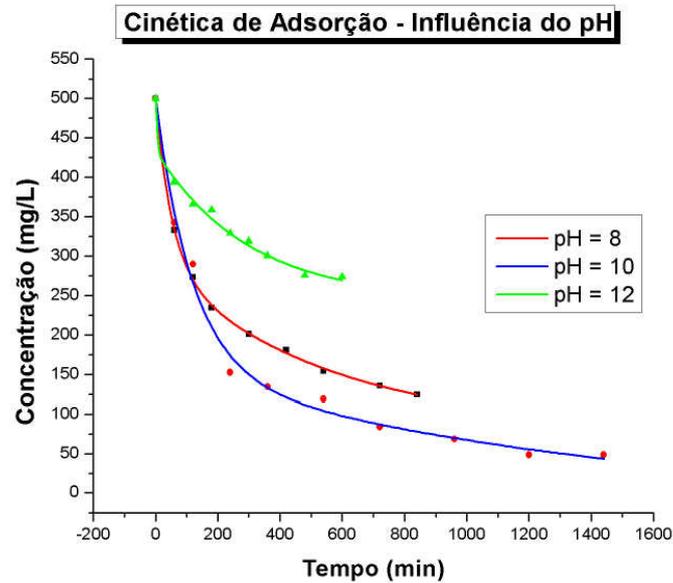


Figura 13: Cinética de adsorção para o corante Azul Remazol RR - influência do pH.

Com base nas informações obtidas dos experimentos cinéticos pode-se conhecer o tempo necessário para o processo de adsorção atingir o equilíbrio. Como pode ser visto na Figura 13, o tempo de equilíbrio para cada sistema é diferente.

Dessa forma, com o tempo de equilíbrio definido, foi possível construir as isotermas de adsorção (C_e versus q_e) para os diferentes valores de pH, 8, 10 e 12, como mostram as Figuras 14, 15 e 16, respectivamente.

Os dados experimentais da variação de q_e (mg/g) em função de C_e (mg/L) foram ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz. Os parâmetros encontrados para as isotermas, com diferentes valores de pH, 8, 10 e 12, são mostrados nas Tabelas 6, 7 e 8, respectivamente.

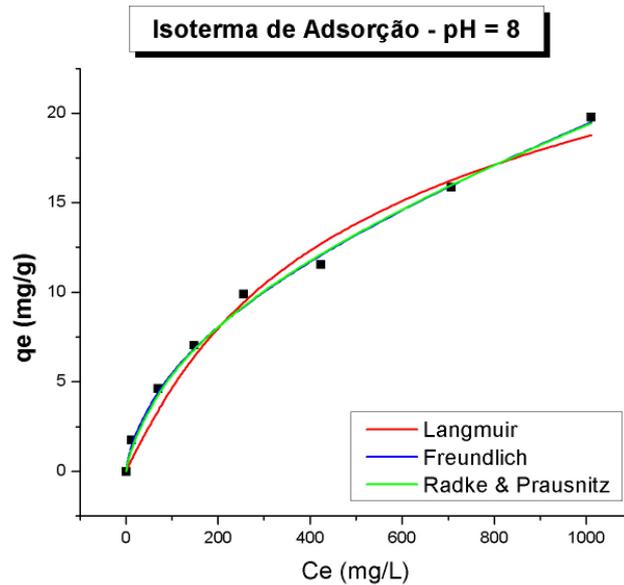


Figura 14: Isoterma de Adsorção do Azul Remazol RR para o pH = 8.

Tabela 6: Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 8.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 18,656$	$K_L = 0,0088$	-	0,981
Freundlich	$K_F = 0,899$	$n = 0,447$	-	0,997
Radke & Prausnitz	$q_0 = 0,637$	$K = 0,6$	$b = 0,5$	0,997

onde:

R^2 é o coeficiente de correlação.

Analisando-se os parâmetros da isoterma de Langmuir, pode-se calcular R_L , parâmetro de equilíbrio adimensional definido na Equação 3. Para este caso, os valores de R_L variam entre 0,101 e 0,906 ($0 < R_L < 1$) de acordo com a variação da concentração de equilíbrio, C_e . Isto significa que a adsorção é favorável para o caso da solução aquosa com pH igual 8.

A isoterma de Freundlich teve um ótimo ajuste, com um coeficiente de correlação de 0,997, indicando que o processo está conforme ao padrão empírico determinado por Freundlich de adsorção em superfícies heterogêneas, não específicas e energeticamente não uniformes. O coeficiente de Freundlich, n , com o valor de 0,447 cumpre a condição de $0 < n < 1$ para adsorção favorável.

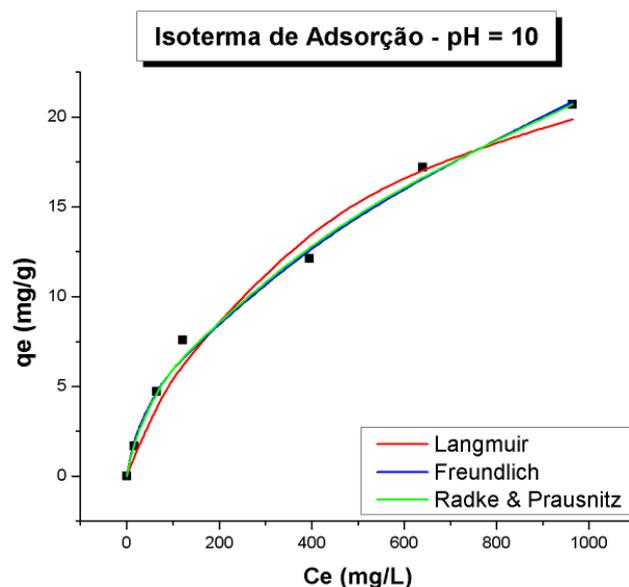


Figura 15: Isoterma de Adsorção do Azul Remazol RR para o pH = 10

Tabela 7: Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 10.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 22,573$	$K_L = 0,0048$	-	0,983
Freundlich	$K_F = 0,775$	$n = 0,511$	-	0,995
Radke & Prausnitz	$q_0 = 0,815$	$K = 0,42$	$b = 0,52$	0,995

Para este caso, R_L varia entre 0,177 e 0,969 ($0 < R_L < 1$), e o coeficiente de Freundlich, n , tem o valor de 0,511, cumprindo também a condição de $0 < n < 1$ para adsorção favorável.

Com o pH da solução aquosa aumentando de 8 para 10, a capacidade máxima de adsorção, q_m , também aumenta de 18,656 para 22,573 mg/g. Isto significa que a solução aquosa com pH igual a 10 é mais eficiente para a remoção do corante quando comparada à solução aquosa de pH igual a 8.

As três isotermas, Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz, apresentam um bom ajuste devido ao coeficiente de correlação ser maior que 0,98.

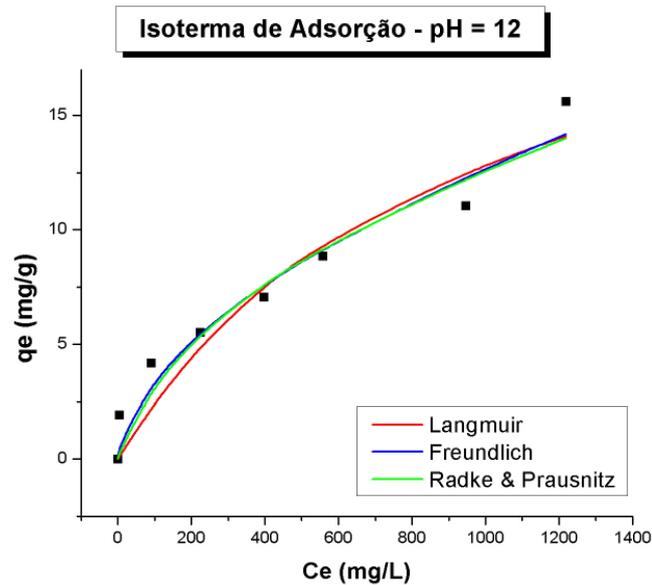


Figura 16: Isoterma de Adsorção do Azul Remazol RR para o pH = 12

Tabela 8: Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 12.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 15,36$	$K_L = 0,035$	-	0,930
Freundlich	$K_F = 1$	$n = 0,344$	-	0,963
Radke & Prausnitz	$q_0 = 1,05$	$K = 0,189$	$b = 0,657$	0,952

Para este caso, o R_L varia entre 0,023 e 0,876 ($0 < R_L < 1$), e o coeficiente de Freundlich, n , com o valor de 0,344 também cumpre a condição de adsorção favorável. Porém, neste caso, a capacidade máxima de adsorção, q_m , decresce consideravelmente de 22,573 mg/g (caso do pH igual a 10) para 15,36 mg/g (caso do pH igual a 12). Analisando-se os valores da capacidade máxima de adsorção para os diferentes casos de pH, pode-se escolher o pH igual a 10 como o pH ótimo para o processo de remoção do corante em estudo. Dessa forma, o pH igual a 10 será mantido nos próximos experimentos.

Através da análise das Figuras 14, 15 e 16, além dos coeficientes de correlação, apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8 para as três isotermas, pode-se observar que a isoterma de Radke & Prausnitz foi a que apresentou melhor correlação com os dados experimentais. Porém, a isoterma de Radke & Prausnitz, assim como a de Freundlich, é de natureza empírica e não

possui um significado físico. Dessa forma a isoterma de Langmuir será utilizada para fazer uma análise comparativa entre os diferentes casos, uma vez que esta possui um significado físico.

A Figura 17 apresenta as isotermas obtidas para os diferentes casos de pH estudados.

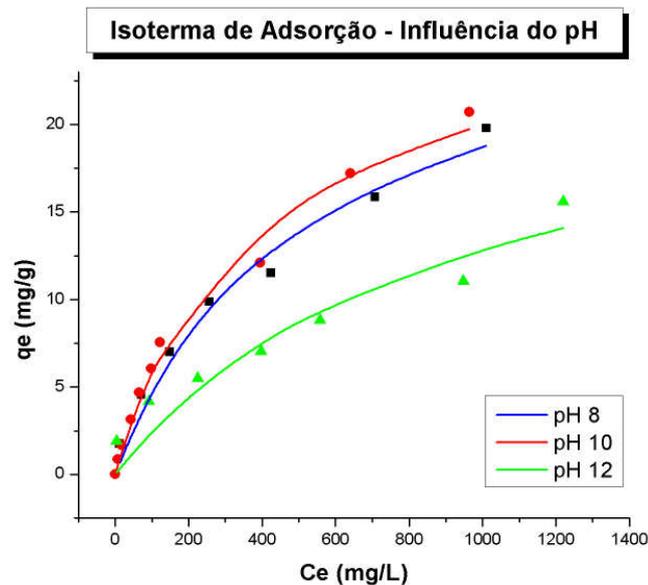


Figura 17: Isotermas de Langmuir para os diferentes valores de pH.

A influência do pH no equilíbrio de adsorção pode ser explicada analogamente à influência do pH na fixação do corante na fibra celulósica, uma vez que o adsorvente utilizado também é de origem celulósica. De acordo com o item 3.1.3, a molécula do corante reativo pode ser definida pelo seguinte sistema estrutural: grupo cromóforo, grupo sulfonado e grupo reativo que pode formar uma ligação covalente com os grupos hidroxila do Neem por reação de adição ou substituição nucleofílica. Fazendo uma analogia à fixação do corante na fibra celulósica, apresentada por KIMURA *et al.* (1999), o efeito do pH no equilíbrio sólido-líquido (Neem-corante) pode ser explicado com base no seguinte mecanismo: (i) interação química entre os grupos $-OH$ dos compostos das folhas de Neem e o grupo reativo do corante, como mostram as equações abaixo:



onde NaOH é o reagente utilizado para ajuste de pH e $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (vinilsulfona) é o grupo reativo do corante.

Considerando o mecanismo apresentado nas Equações 11 e 12, verifica-se que o pH do meio influencia fortemente o curso do processo de adsorção.

5.1.2 Influência da agitação

Visando otimizar o fenômeno de adsorção, procurou-se estudar a influência da agitação no processo de remoção de cor.

Primeiramente, soluções concentradas do corante em estudo foram submetidas a uma agitação constante. Em seguida, soluções idênticas foram mantidas em repouso. O efeito da agitação no equilíbrio cinético de adsorção é ilustrado na Figura 18.

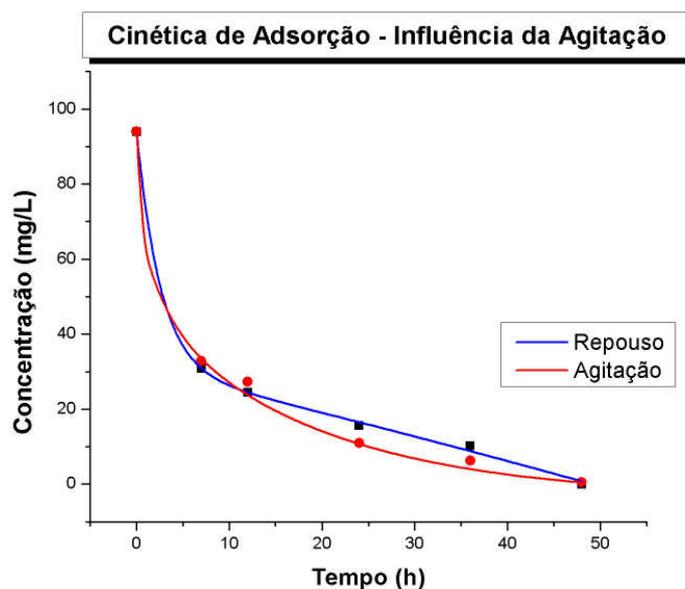


Figura 18: Cinética de adsorção para o corante Azul Remazol RR – influência da agitação.

Analisando o gráfico apresentado na Figura 18, pode-se determinar o tempo necessário para que o processo de adsorção atinja o equilíbrio. Através dos resultados obtidos dos vários

experimentos realizados com diferentes concentrações da solução e mesma massa de adsorvente, é possível construir as isotermas de adsorção, ilustradas nas Figuras 19 e 20, com a agitação e sem agitação, respectivamente.

Os parâmetros das isotermas, obtidos com a agitação e sem agitação, são apresentados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente.

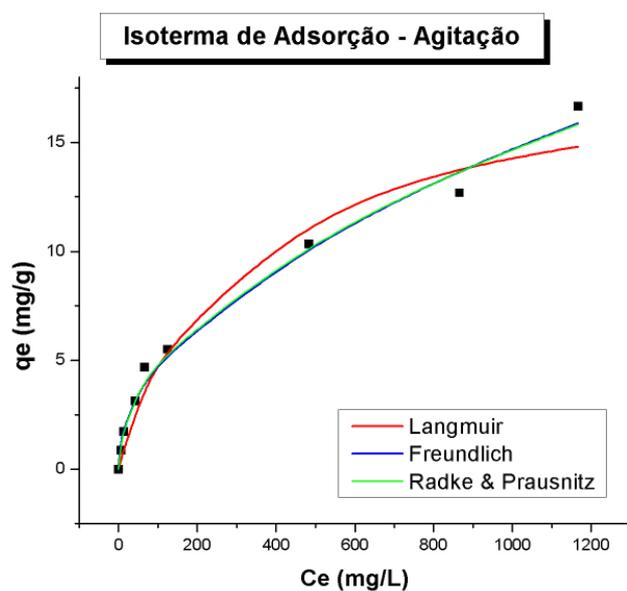


Figura 19: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR com agitação constante.

Tabela 9: Parâmetros das isotermas de adsorção com agitação constante.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R^2
Langmuir	$q_m = 16,207$	$K_L = 0,008$	-	0,965
Freundlich	$K_F = 0,816$	$n = 0,446$	-	0,990
Radke & Prausnitz	$q_0 = 0,62$	$K = 1,4$	$b = 0,64$	0,990

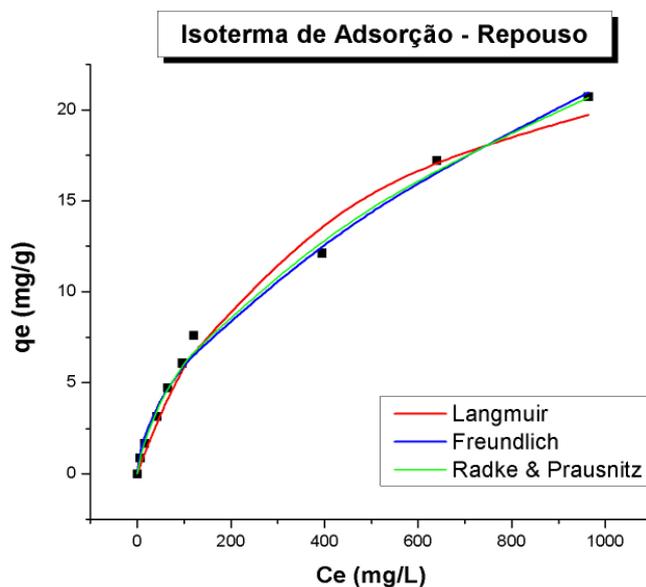


Figura 20: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR para solução em repouso.

Tabela 10: Parâmetros das isotermas de adsorção para solução em repouso.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 22,883$	$K_L = 0,0047$	-	0,985
Freundlich	$K_F = 0,775$	$n = 0,511$	-	0,994
Radke & Prausnitz	$qo = 1$	$K = 0,231$	$b = 0,546$	0,995

Para o caso da agitação, R_L varia entre 0,097 e 0,947 ($0 < R_L < 1$), e o coeficiente de Freundlich, n , também cumpre a condição de adsorção favorável com o valor de 0,446 ($0 < n < 1$).

Para o caso de repouso, R_L varia entre 0,180 e 0,970 ($0 < R_L < 1$), e o coeficiente de Freundlich é 0,511 ($0 < n < 1$).

A Figura 21 apresenta as isotermas de Langmuir obtidas para o caso de agitação e de repouso.

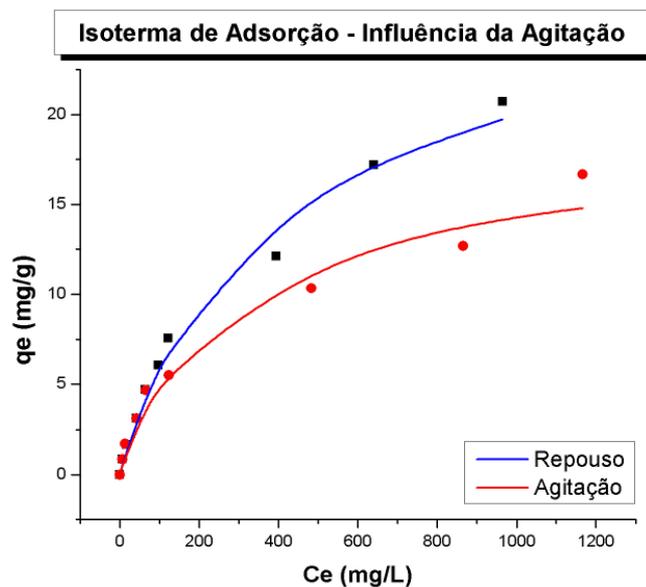


Figura 21: Isotermas de Langmuir para os casos de agitação e repouso.

Analisando-se os parâmetros das isotermas de Langmuir apresentados nas Tabelas 9 e 10, bem como a Figura 21, verifica-se que a influência da agitação não é significativa, pois a capacidade máxima de adsorção, q_m , é de 16,207 e 22,883 mg/g, com sistema de agitação e em repouso, respectivamente.

Como os valores de q_m são muito próximos e a utilização do sistema em repouso promove uma economia de energia, optou-se por realizar os outros experimentos em repouso.

5.1.3 Influência da adição de sulfato de sódio

Visando simular as reais condições dos efluentes de banhos de tingimento, diferentes quantidades de sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) foram adicionadas à solução. As quantidades estudadas foram: 0; 2; 4 e 6% da massa da solução aquosa.

A influência deste composto químico na cinética de adsorção é apresentada na Figura 22.

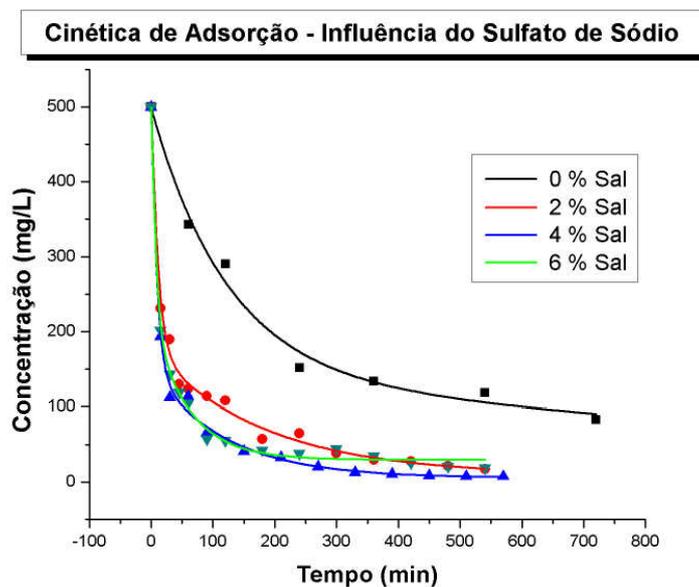


Figura 22: Cinética de adsorção para o corante Azul Remazol RR – influência da adição de Sulfato de Sódio.

Observando o gráfico ilustrado na Figura 22, verifica-se que o tempo necessário para que as soluções com adição de sulfato de sódio atinjam o equilíbrio é de aproximadamente 420 minutos (7 horas). No caso da solução isenta de sulfato de sódio, a adsorção é um pouco mais lenta, e o equilíbrio é atingido depois de 600 minutos (10 horas).

As isotermas construídas para as diferentes quantidades de sulfato de sódio (0; 2; 4 e 6% da massa da solução aquosa) são apresentadas nas Figuras 23, 24, 25 e 26, respectivamente.

Os parâmetros das isotermas para 0; 2; 4 e 6% de sal são apresentados nas Tabelas 11, 12, 13 e 14, respectivamente.

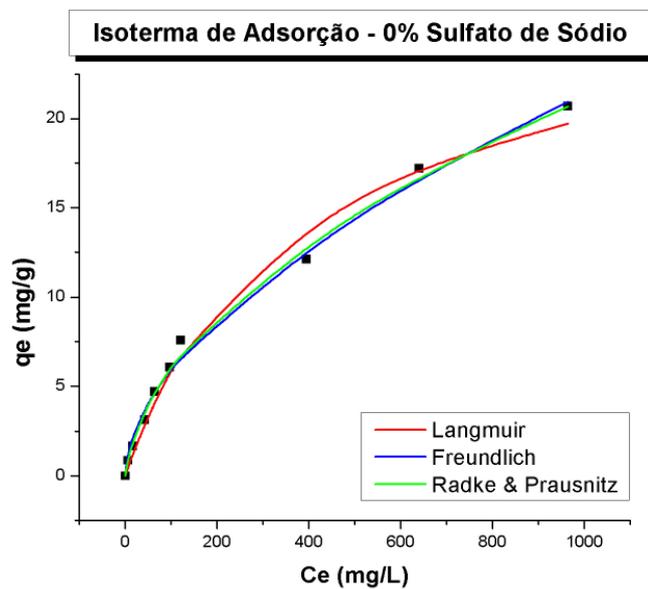


Figura 23: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR para solução com 0% de sal.

Tabela 11: Parâmetros das isotermas de adsorção para solução com 0% de sal.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 22,883$	$K_L = 0,0047$	-	0,985
Freundlich	$K_F = 0,775$	$n = 0,511$	-	0,994
Radke & Prausnitz	$q_0 = 1$	$K = 0,231$	$b = 0,546$	0,995

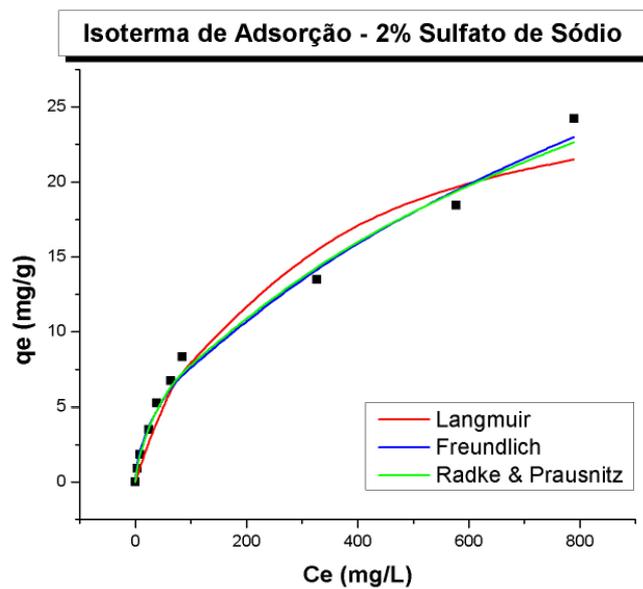


Figura 24: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR para solução com 2% de sal.

Tabela 12: Parâmetros das isotermas de adsorção para solução com 2% de sal.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 24,63$	$K_L = 0,01$	-	0,962
Freundlich	$K_F = 0,865$	$n = 0,519$	-	0,989
Radke & Prausnitz	$q_0 = 1,15$	$K = 0,553$	$b = 0,545$	0,988

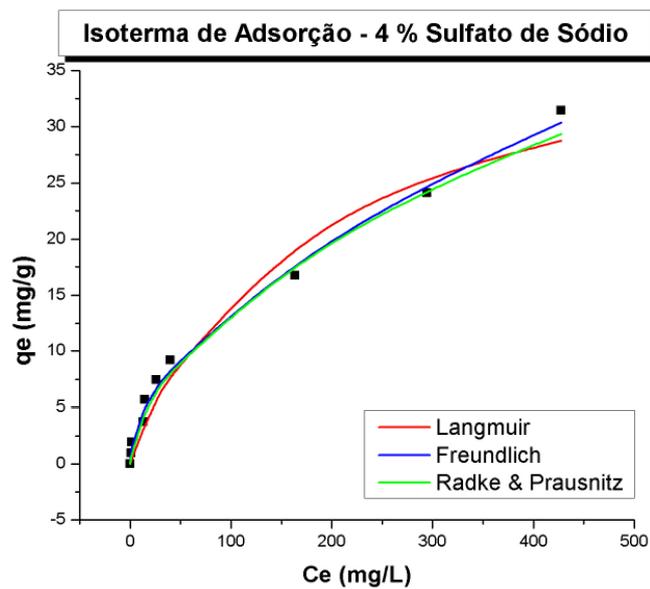


Figura 25: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR para solução com 4% de sal.

Tabela 13: Parâmetros das isotermas de adsorção para solução com 4% de sal.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R^2
Langmuir	$q_m = 32,467$	$K_L = 0,036$	-	0,965
Freundlich	$K_F = 1,0$	$n = 0,535$	-	0,993
Radke & Prausnitz	$q_0 = 2,24$	$K = 0,34$	$b = 0,559$	0,988

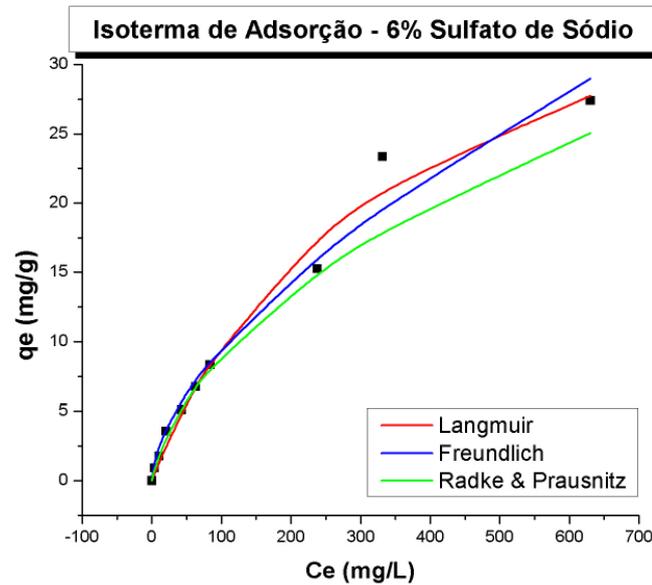


Figura 26: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR para solução com 6% de sal.

Tabela 14: Parâmetros das isotermas de adsorção para solução com 6% de sal.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 28,571$	$K_L = 0,0084$	-	0,984
Freundlich	$K_F = 0,805$	$n = 0,588$	-	0,978
Radke & Prausnitz	$q_0 = 2,36$	$K = 0,1$	$b = 0,6$	0,958

Analisando os parâmetros de Langmuir apresentados nas Tabelas 11, 12, 13 e 14, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção cresce de 22,883 para 32,467 mg/g com o aumento da quantidade de sulfato de sódio de 0% para 4%. Porém decresce para 28,571 mg/g com o contínuo aumento da quantidade de sulfato de sódio para 6%. Dessa forma, conclui-se que 4% de sulfato de sódio é a quantidade ótima necessária para melhorar o processo de remoção de cor.

Para os quatro casos de adição de sulfato de sódio, R_L varia entre 0,061 e 0,970 ($0 < R_L < 1$), e o coeficiente de Freundlich, n , varia entre 0,511 e 0,588 ($0 < n < 1$).

A Figura 27 apresenta as isotermas de Langmuir obtidas para as diferentes quantidades de sulfato de sódio estudadas.

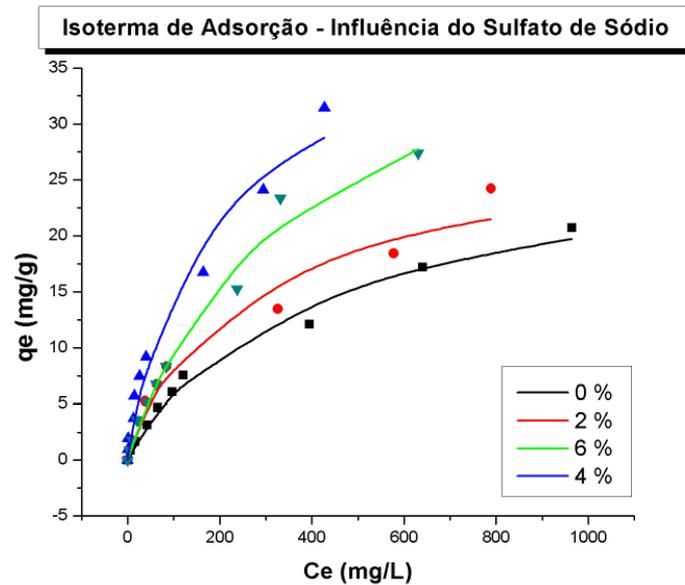


Figura 27: Isotermas de Langmuir para as diferentes quantidades de sulfato de sódio.

Os resultados apresentados na Figura 27 confirmam a afirmação anterior de que 4% de sulfato de sódio é a quantidade ótima necessária para aumentar a eficiência do processo de adsorção.

Considerando que na indústria têxtil emprega-se o sulfato de sódio para aumentar a fixação do corante na fibra celulósica do tecido, pode-se fazer uma analogia a este fato e predizer que o sulfato de sódio também exerce uma influência positiva sobre a fixação do corante na folha de Neem.

5.1.4 Influência da temperatura

A adsorção é um fenômeno exotérmico e sua eficiência deve, à pressão constante, diminuir continuamente com o aumento da temperatura. Em muitos sistemas isto ocorre, mas em outros, notadamente na quimissorção, obtêm-se resultados diferentes (CIOLA, 1981).

A influência da temperatura na cinética de adsorção é apresentada na Figura 28.

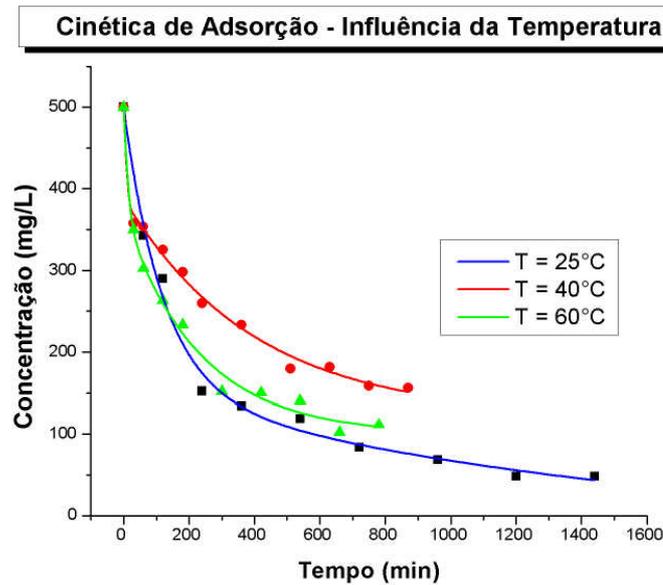


Figura 28: Cinética de adsorção do Azul Remazol RR, para várias temperaturas.

Avaliando-se os resultados apresentados na Figura 28, verifica-se que a temperatura influencia significativamente o tempo de equilíbrio de adsorção. Para os três casos apresentados, o equilíbrio é atingido em diferentes intervalos de tempo.

Com base nos dados cinéticos, foram realizados experimentos para diferentes concentrações da solução, mantendo-se constante a massa de adsorvente, que permitiram a construção das isotermas de adsorção, ilustradas nas Figuras 29, 30 e 31, para as temperaturas de 25, 40 e 60°C, respectivamente. Os parâmetros das isotermas de adsorção, para as temperaturas de 25, 40 e 60°C, são apresentados nas Tabelas 15, 16 e 17, respectivamente.

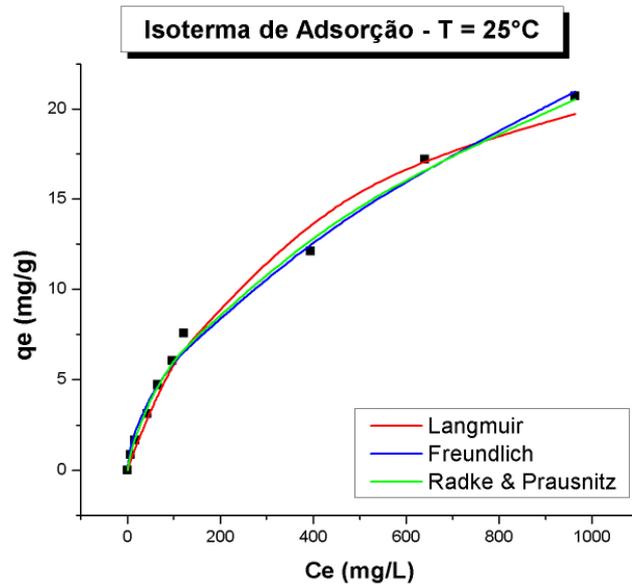


Figura 29: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR a 25°C.

Tabela 15: Parâmetros das isotermas de adsorção a 25°C.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 22,883$	$K_L = 0,0047$	-	0,985
Freundlich	$K_F = 0,775$	$n = 0,511$	-	0,994
Radke & Prausnitz	$qo = 1$	$K = 0,231$	$b = 0,546$	0,995

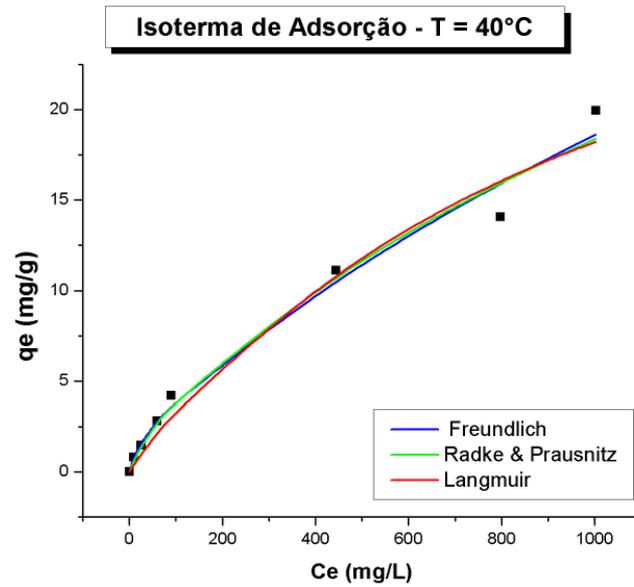


Figura 30: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR a 40°C.

Tabela 16: Parâmetros das isotermas de adsorção a 40°C.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R^2
Langmuir	$q_m = 19,646$	$K_L = 0,004$	-	0,973
Freundlich	$K_F = 0,821$	$n = 0,454$	-	0,984
Radke & Prausnitz	$q_0 = 0,839$	$K = 0,096$	$b = 0,516$	0,982

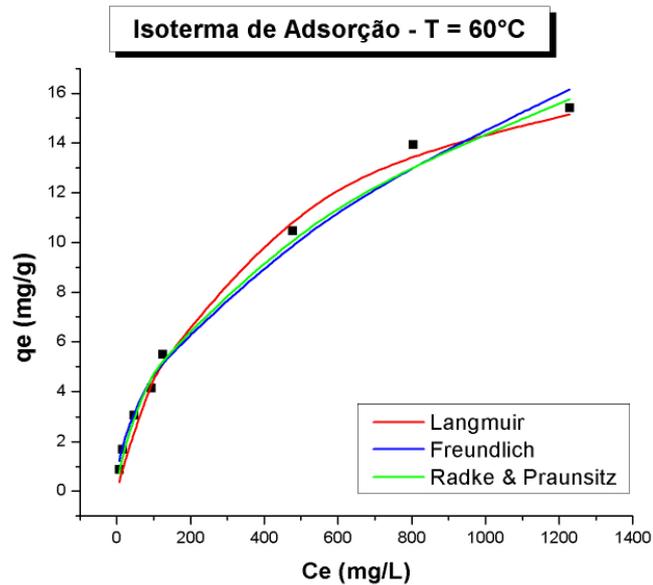


Figura 31: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR a 60°C.

Tabela 17: Parâmetros das isotermas de adsorção a 60°C.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 16,528$	$K_L = 0,0035$	-	0,989
Freundlich	$K_F = 0,637$	$n = 0,542$	-	0,992
Radke & Prausnitz	$q_0 = 1,208$	$K = 0,133$	$b = 0,627$	0,995

Comparando os parâmetros de Langmuir apresentados nas Tabelas 15, 16 e 17, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção, q_m , decresce continuamente com o aumento da temperatura, mostrando assim, o comportamento exotérmico deste processo de adsorção.

Para os três diferentes casos de temperatura, R_L varia entre 0,092 e 0,978 ($0 < R_L < 1$), e o coeficiente de Freundlich varia entre 0,454 e 0,542, cumprindo a condição de $0 < n < 1$ para adsorção favorável.

As isotermas de Langmuir obtidas para os diferentes casos de temperatura são apresentadas na Figura 32.

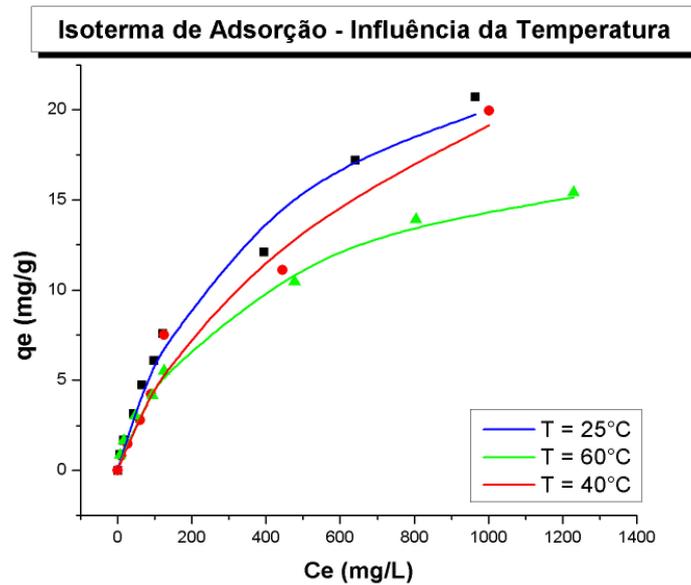


Figura 32: Isotermas de Langmuir para os diferentes casos de temperatura, 25, 40 e 60°C.

A Figura 32 ilustra o comportamento exotérmico do processo de adsorção, mostrando que o aumento da temperatura desfavorece a transferência do corante da fase fluida para a fase sólida adsorvente.

5.1.5 Influência da temperatura e da adição de sulfato de sódio

Como foi visto no item anterior, 5.1.4, o aumento da temperatura desfavorece o processo de adsorção, uma vez que este é de natureza exotérmica. Entretanto, o efeito da temperatura aliado ao efeito da adição de sulfato de sódio (4% da massa da solução aquosa) podem atuar favoravelmente ao processo de adsorção.

A influência da temperatura e da adição de sulfato de sódio na cinética de adsorção é ilustrada na Figura 33.

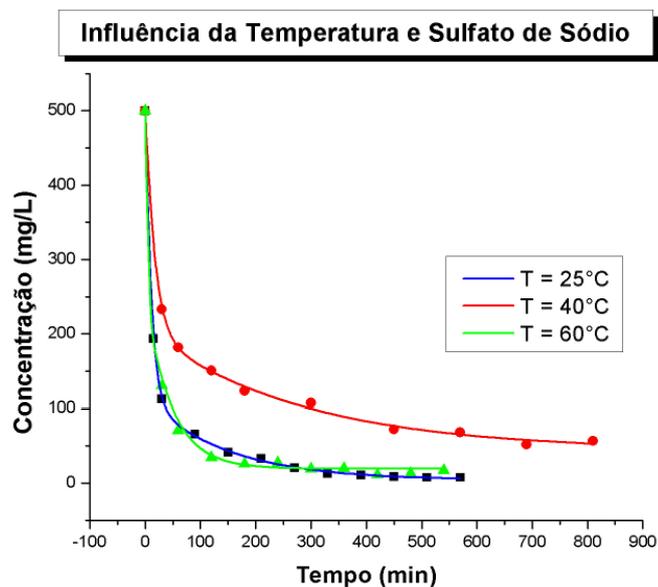


Figura 33: Cinética de adsorção do Azul Remazol RR, com a adição de sulfato de sódio, para várias temperaturas.

Observando a Figura 33, verifica-se que a temperatura não interfere significativamente no tempo de equilíbrio, e este é atingido em aproximadamente sete horas para todos os casos.

Dessa forma, sabendo-se o tempo necessário para o que equilíbrio de adsorção seja atingido, é possível a construção das isotermas de adsorção. As isotermas foram obtidas de sistemas idênticos com diferentes temperaturas, 25, 40 e 60°C, e estão ilustradas nas Figuras 34, 35 e 36, respectivamente. Os parâmetros das isotermas, para as temperaturas de 25, 40 e 60°C, são apresentados nas Tabelas 18, 19 e 20, respectivamente.

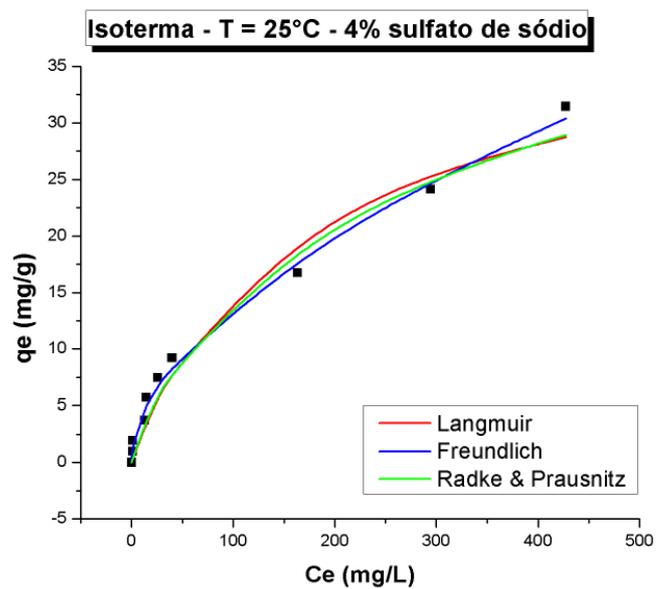


Figura 34: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR a 25°C com 4% de sulfato de sódio.

Tabela 18: Parâmetros das isotermas de adsorção a 25°C com 4% de sulfato de sódio.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 32,467$	$K_L = 0,036$	-	0,965
Freundlich	$K_F = 1,0$	$n = 0,537$	-	0,993
Radke & Prausnitz	$q_0 = 14,3$	$K = 0,02$	$b = 0,84$	0,974

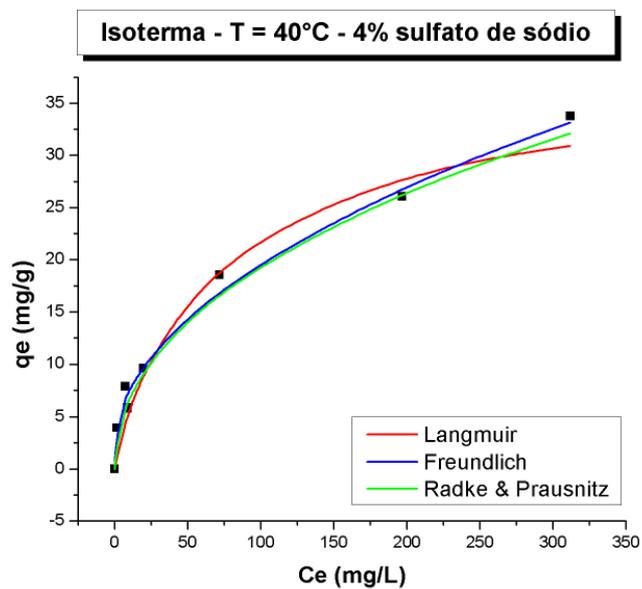


Figura 35: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR a 40°C com 4% de sulfato de sódio.

Tabela 19: Parâmetros das isotermas de adsorção a 40°C com 4% de sulfato de sódio.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 33,763$	$K_L = 0,08$	-	0,958
Freundlich	$K_F = 1,574$	$n = 0,422$	-	0,993
Radke & Prausnitz	$q_0 = 4,58$	$K = 0,6$	$b = 0,63$	0,987

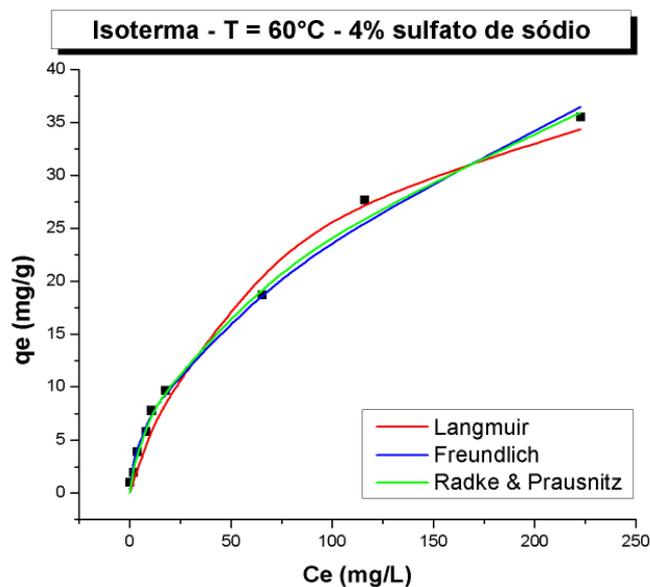


Figura 36: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR a 60°C com 4% de sulfato de sódio.

Tabela 20: Parâmetros das isotermas de adsorção a 60°C com 4% de sulfato de sódio.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 35,335$	$K_L = 0,13$	-	0,982
Freundlich	$K_F = 1,157$	$n = 0,632$	-	0,994
Radke & Prausnitz	$q_0 = 3,96$	$K = 0,523$	$b = 0,577$	0,995

A Figura 37 apresenta as isotermas de Langmuir para os três valores de temperatura estudados.

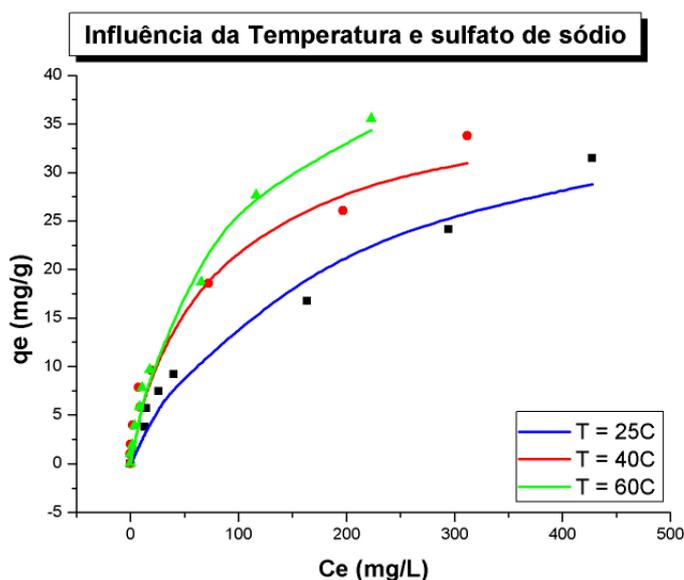


Figura 37: Isotermas de Langmuir para os diferentes casos de temperaturas com adição de sulfato de sódio.

Avaliando-se os parâmetros de Langmuir apresentados nas Tabelas 18, 19 e 20, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção cresce continuamente com o aumento da temperatura de 25 para 40 e 60°C. Este comportamento, inverso ao apresentado no item 5.1.4, deve-se à presença do sulfato de sódio.

Isto se deve, provavelmente, a maior interação entre as moléculas do corante e o adsorvente, causada pela ação do sal (sulfato de sódio), em temperaturas elevadas. É possível, que a presença do sal aumente o grau de ionização da superfície do adsorvente, aumentando o número de sítios ativos. Como o aumento da temperatura gera um maior grau de agitação entre as moléculas, um maior número de moléculas de corante pode se deslocar até estes sítios ativos, favorecendo o processo de adsorção.

Outras pesquisas também obtiveram este comportamento do processo de adsorção, como mostram os trabalhos de Senthilkumaar *et al.* (2006); Dogan & Alkan (2003).

Senthilkumaar *et al.* (2006) estudaram a adsorção do corante violeta cristal em carvão ativo e também verificaram o caráter endotérmico do processo de adsorção. Singh *et al.* (2003) sugeriram que o aumento da temperatura pode produzir um efeito de dilatação da estrutura interna do carvão, possibilitando uma maior difusão das moléculas de corante no adsorvente.

Outras pesquisas mostraram observações similares e sugeriram que este comportamento endotérmico poderia ser, possivelmente, devido ao aumento da porosidade e do volume total dos poros do adsorvente com o aumento da temperatura. Acredita-se também, que há uma possibilidade de aumento do número de sítios ativos para adsorção com o aumento da temperatura. Isto pode ser um resultado do aumento da mobilidade das moléculas de corante com o aumento da temperatura (KHARE *et al.* 1988; DOGAN & ALKAN, 2003).

5.1.6 Influência da granulometria do adsorvente

As dimensões das partículas de adsorvente influenciam consideravelmente a eficiência da adsorção, que será tanto maior quanto menor for o diâmetro da partícula, como esperado.

Os ensaios cinéticos foram realizados para sistemas idênticos com variação apenas do tamanho da partícula de adsorvente. As folhas de Neem trituradas foram separadas em duas diferentes granulometrias:

- 1 Menor: partícula entre 40 e 70 mesh (0,420 e 0,210 mm);
- 2 Maior: partícula entre 20 e 40 mesh (0,841 e 0,420 mm).

A influência do tamanho da partícula de Neem na cinética de adsorção é apresentada na Figura 38.

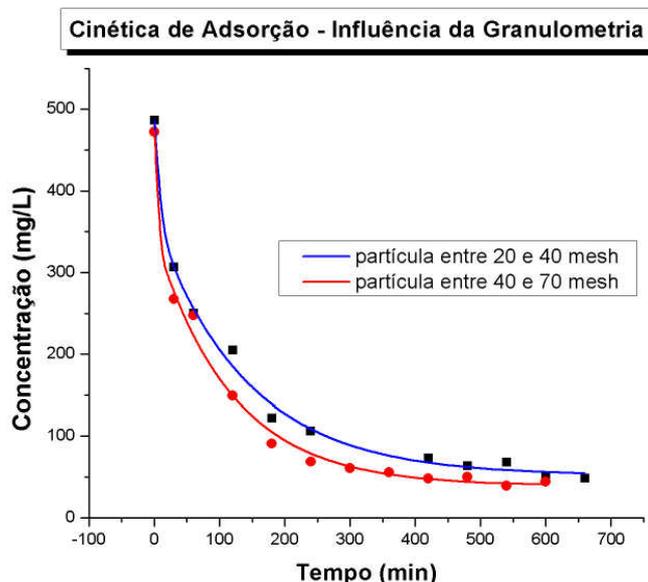


Figura 38: Cinética de adsorção do Azul Remazol RR, para diferentes granulometrias do adsorvente.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 38, verifica-se que o tempo de equilíbrio de adsorção é menor para o caso do adsorvente de menor granulometria, comparativamente ao adsorvente de maior granulometria. O tempo de equilíbrio necessário para este caso é de aproximadamente sete horas. Para o outro adsorvente, de maior granulometria, o equilíbrio é atingido em aproximadamente 10 horas.

Com o tempo de equilíbrio já definido, foram realizados vários experimentos, variando-se a concentração da solução, mantendo-se constante a massa de adsorvente. As isotermas de adsorção obtidas para as duas granulometrias estudadas são ilustradas nas Figuras 39 e 40. Os parâmetros das isotermas são apresentados nas Tabelas 21 e 22.

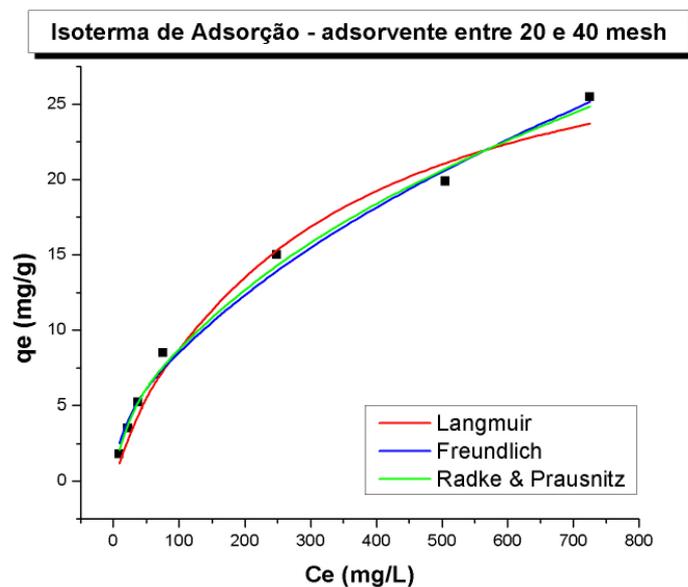


Figura 39: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR com granulometria do adsorvente entre 20 e 40 mesh.

Tabela 21: Parâmetros das isotermas de adsorção com granulometria do adsorvente entre 20 e 40 mesh.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 24,449$	$K_L = 0,008$	-	0,979
Freundlich	$K_F = 0,908$	$n = 0,519$	-	0,994
Radke & Prausnitz	$q_0 = 1,66$	$K = 0,273$	$b = 0,577$	0,995

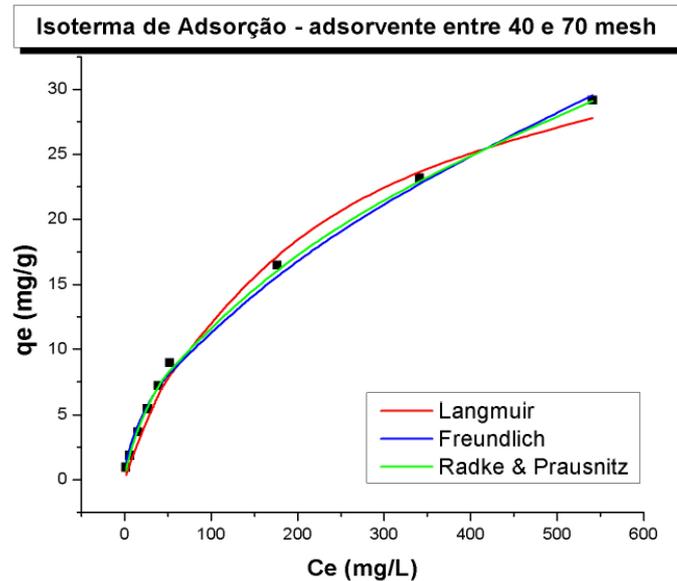


Figura 40: Isoterma de adsorção do Azul Remazol RR com granulometria do adsorvente entre 40 e 70 mesh.

Tabela 22: Parâmetros das isotermas de adsorção com granulometria do adsorvente entre 40 e 70 mesh.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 28,49$	$K_L = 0,009$	-	0,988
Freundlich	$K_F = 0,913$	$n = 0,576$	-	0,997
Radke & Prausnitz	$q_0 = 2,2$	$K = 0,231$	$b = 0,574$	0,999

Observando os parâmetros de Langmuir apresentados nas Tabelas 21 e 22, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção, q_m , cresce de 24,449 para 28,49 mg/g com a diminuição do tamanho da partícula de adsorvente. Isto acontece, pois quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a área superficial total disponível para o contato entre o adsorvente e o corante, favorecendo o processo de adsorção.

Neste caso, R_L varia entre 0,147 e 0,984 ($0 < R_L < 1$) e o coeficiente de Freundlich varia de 0,519 para 0,576 ($0 < n < 1$), cumprindo a condição de adsorção favorável.

A Figura 41 ilustra as isotermas de Langmuir para os casos de diferentes granulometrias.

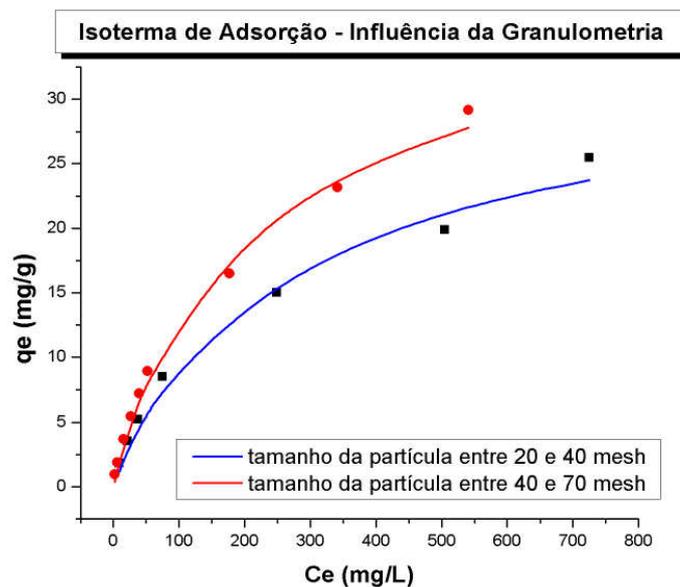


Figura 41: Isotermas de Langmuir para diferentes granulometrias.

Os resultados da Figura 41 confirmam que a menor granulometria favorece o processo da remoção do corante Azul Remazol RR.

Após a verificação da influência dos diferentes parâmetros na remoção do corante Azul Remazol RR, sugere-se as condições mais adequadas para a remoção deste corante. Estas condições são apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23: Condições mais adequadas para remoção do corante Azul Remazol RR.

Parâmetros	Melhor condição
Agitação/repouso	repouso
pH	10
Sulfato de Sódio	4%
Temperatura	60°C
Granulometria	40-70 mesh

Os resultados obtidos, utilizando-se as condições mais adequadas mostradas na Tabela 23 para remoção do corante em um mesmo ensaio, são ilustrados na Figura 42.

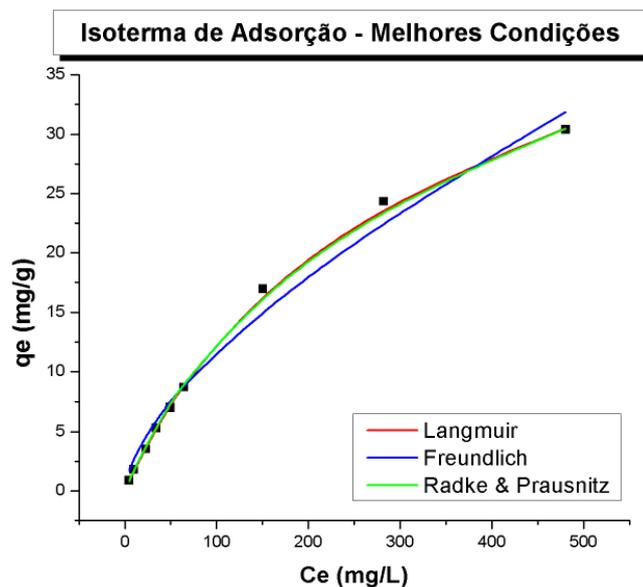


Figura 42: Isotermas de adsorção para o corante Azul Remazol RR – melhores condições.

Tabela 24: Parâmetros das isotermas para o corante Azul Remazol RR – melhores condições.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R^2
Langmuir	$q_m = 33,898$	$K_L = 0,0057$	-	0,999
Freundlich	$K_F = 0,773$	$n = 0,646$	-	0,990
Radke & Prausnitz	$q_0 = 29,2$	$K = 0,006$	$b = 0,92$	0,999

Nas melhores condições de operação, verificou-se uma remoção de 90% do corante Azul Remazol da solução aquosa.

Visando estudar a eficiência das folhas de Neem para remoção de corantes de diferentes classes, as mesmas condições apresentadas na Tabela 23 serão utilizadas para remoção dos corantes Azul Lanaset 2R (Classe: ácido) e Azul Maxilon GRL (classe: básico) de uma solução aquosa.

5.2 Remoção do corante Azul Lanaset 2R

Para os experimentos utilizando o corante Azul Lanaset 2R, foi construída outra curva de calibração, $C_{\text{corante}} \times$ Absorbância, ilustrada na Figura 43.

A equação da reta gerada pela curva de calibração é mostrada na Equação 13.

$$Abs = 0,0081.C_e + 0,0122 \quad (13)$$

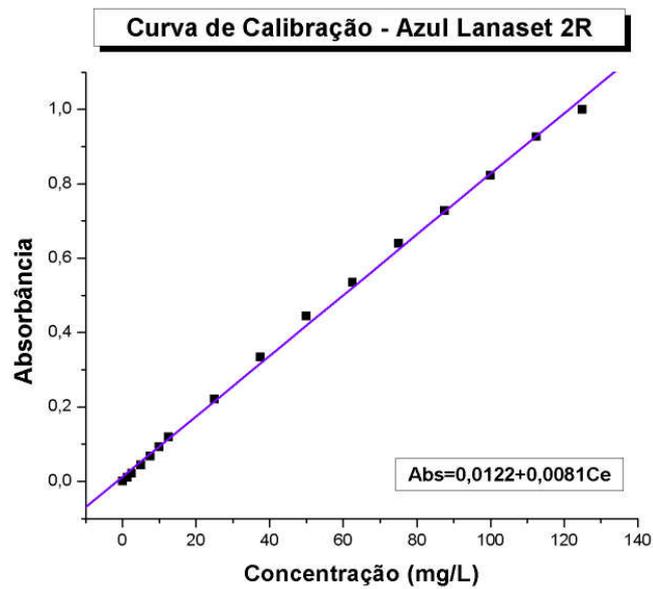


Figura 43: Curva de Calibração para o corante Azul Lanaset 2R.

A cinética de adsorção para a remoção do corante Azul Lanaset 2R de uma solução aquosa, aplicando as condições da Tabela 23, é ilustrada na Figura 44.

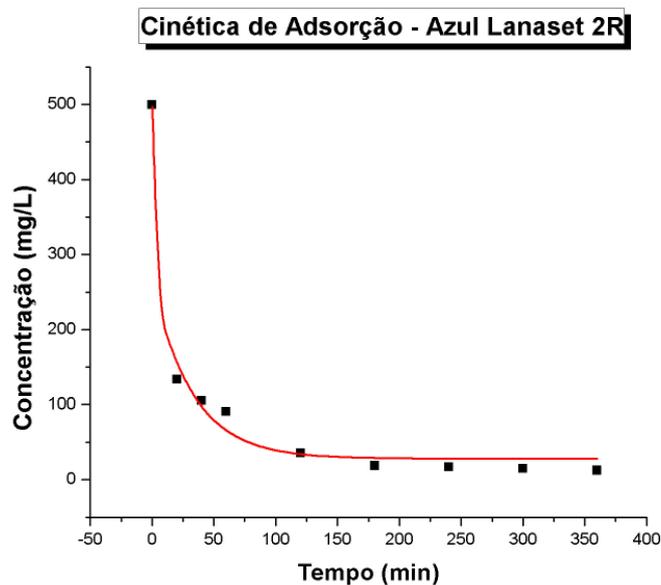


Figura 44: Curva da cinética de adsorção para o corante Azul Lanaset 2R.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 44, observa-se que o tempo necessário para a adsorção do corante atingir o equilíbrio é de aproximadamente três horas.

Considerando este tempo de equilíbrio, foram realizados vários experimentos com diferentes concentrações de corante, mantendo-se constante a massa de adsorvente. As isotermas de adsorção obtidas para este corante são ilustradas na Figura 45 e os parâmetros de adsorção são mostrados na Tabela 25.

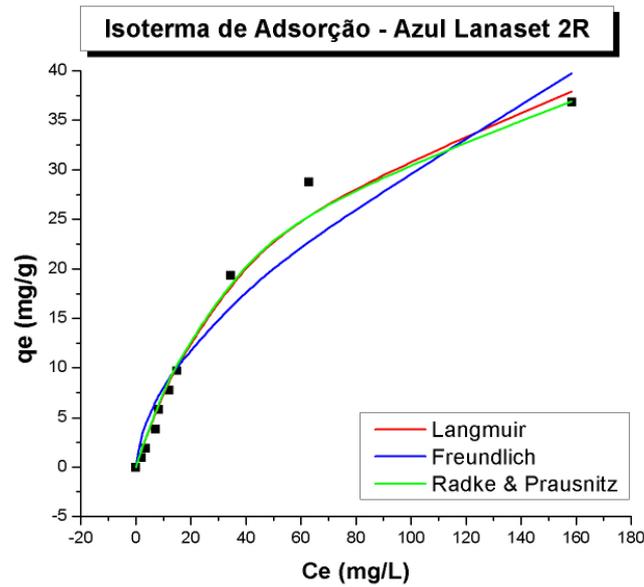


Figura 45: Isoterma de adsorção para o corante Azul Lanaset 2R.

Tabela 25: Parâmetros das isotermas do corante Azul Lanaset 2R.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R ²
Langmuir	$q_m = 36,232$	$K_L = 0,013$	-	0,992
Freundlich	$K_F = 0,925$	$n = 0,825$	-	0,952
Radke & Prausnitz	$q_0 = 5,8$	$K = 0,28$	$b = 0,59$	0,97

Avaliando-se os parâmetros de Langmuir apresentados na Tabela 25, observa-se que, nas mesmas condições de operação, a capacidade máxima de adsorção do adsorvente de Neem aumentou de 33,898 para 36,232 mg/g com a mudança do corante Azul Remazol RR para Azul Lanaset 2R. Isto mostra que as folhas de Neem também podem ser utilizadas como adsorvente para remoção de outras classes de corantes, como é o caso do corante ácido Azul Lanaset 2R. A remoção deste corante foi de 97%.

5.3 Remoção do corante Azul Maxilon GRL

Para os experimentos utilizando o corante Azul Maxilon GRL foi construída outra curva de calibração, C_{corante} X Absorbância, ilustrada na Figura 46.

A equação da reta gerada pela curva de calibração é mostrada na Equação 14.

$$Abs = 0,0627.C_e - 0,0002 \quad (14)$$

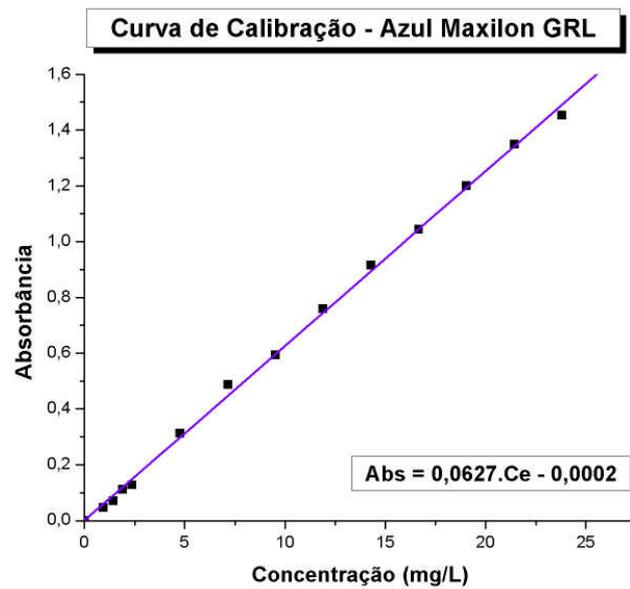


Figura 46: Curva de calibração pra o corante Azul Maxilon GRL.

A cinética de adsorção para a remoção do corante Azul Maxilon GRL de uma solução aquosa, aplicando as condições da Tabela 23, é ilustrada na Figura 47.

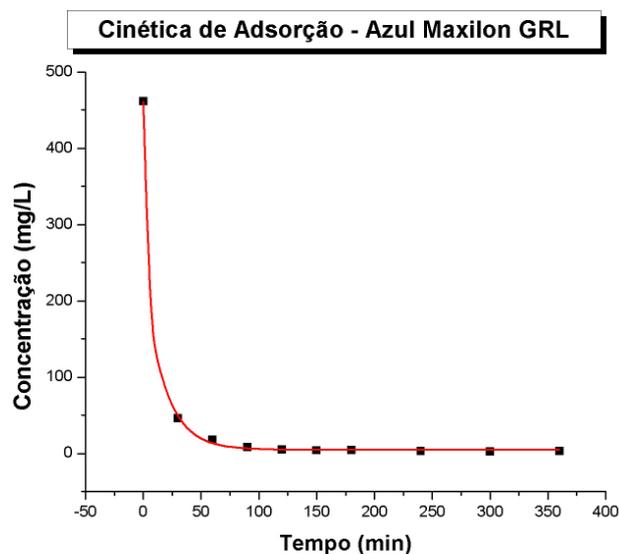


Figura 47: Curva da cinética de adsorção para o corante Azul Maxilon GRL.

Observando-se os resultados ilustrados na Figura 47, verifica-se que o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio é de aproximadamente duas horas.

As isotermas de adsorção para este corante foram determinadas a partir dos experimentos realizados com diferentes concentrações de corante, mantendo-se constante a massa de adsorvente, e estão ilustradas na Figura 48.

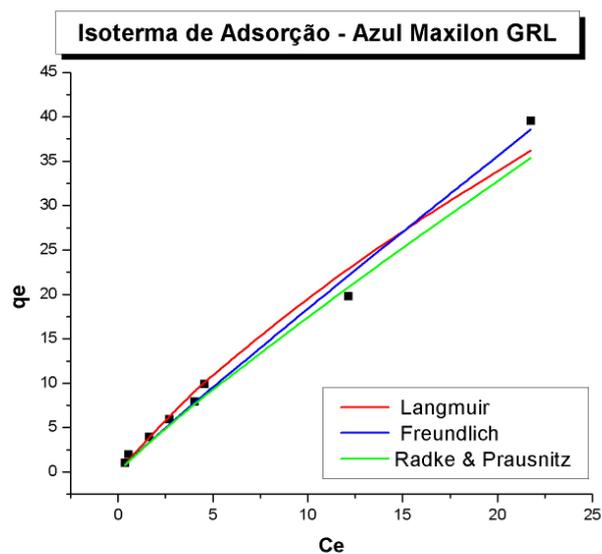


Figura 48: Isoterma de adsorção do corante Azul Maxilon GRL.

Tabela 26: Parâmetros das isotermas do corante Azul Maxilon GRL.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R²
Langmuir	$q_m = 41,66$	$K_L = 0,072$	-	0,998
Freundlich	$K_F = 1,425$	$n = 0,858$	-	0,997
Radke & Prausnitz	$q_0 = 20,71$	$K = 0,14$	$b = 0,68$	0,998

Analisando-se os parâmetros de Langmuir apresentados na Tabela 26, observa-se que, nas mesmas condições de operação, a capacidade máxima de adsorção aumentou de 33,898 para 41,66 mg/g com a mudança do corante Azul Remazol RR para Azul Maxilon GRL. Isto mostra que as folhas de Neem também podem ser utilizadas para a classe de corantes básicos, que é o caso do corante Azul Maxilon GRL. A remoção deste corante foi superior a 99%.

5.4 Dessorção do corante Azul Remazol RR

Os ensaios de dessorção foram realizados de acordo com o procedimento descrito no item 4.10 deste trabalho.

A curva cinética de dessorção é ilustrada na Figura 49.

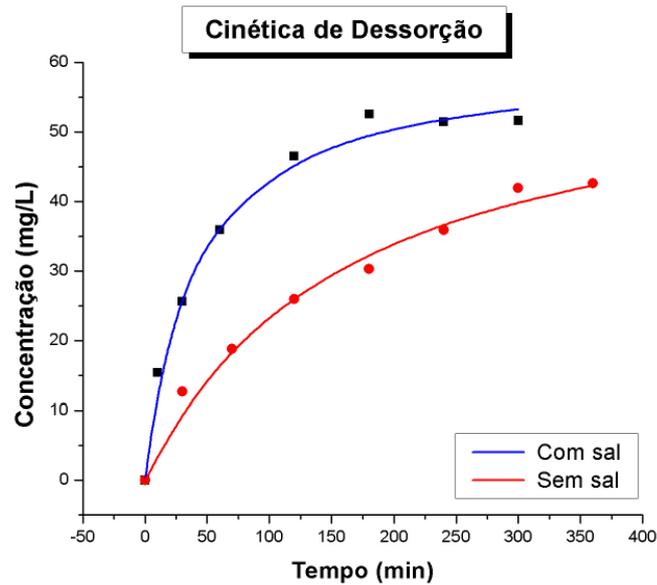


Figura 49: Cinética de dessorção para o corante Azul Remazol RR.

De acordo com os dados experimentais de adsorção, representados pelas isotermas dadas nas Tabelas 11 e 13, é possível encontrar q_e , ou seja, a quantidade de corante adsorvido na fase sólida adsorvente, utilizando a equação de Langmuir (Equação 2). A partir dos dados de dessorção apresentados na Figura 49, pode-se conhecer a quantidade de corante desorvido em uma solução aquosa, como mostra a Tabela 27.

Tabela 27: Quantidades de corante adsorvido e desorvido

	Adsorvente saturado com corante em solução COM sulfato de sódio	Adsorvente saturado com corante em solução SEM sulfato de sódio
Quantidade de corante adsorvido em 1 g de adsorvente (mg)	21,76	12,096
$C_{e\text{dessorção}}$ (mg/L)	51,65	42,62
Quantidade de corante desorvido de 1 g de adsorvente (mg)	1,033	0,852

De acordo com os valores apresentados na Tabela 27, pode-se observar que o adsorvente saturado com solução corante na presença de sulfato de sódio adsorveu uma maior quantidade de corante em relação ao adsorvente que foi saturado em solução sem sulfato de sódio.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 27, verifica-se que nas condições estudadas a dessorção do corante foi de 4,75 e 7,04%, para o adsorvente saturado em solução corante com e sem sulfato de sódio, respectivamente. Estes dados comprovam que as forças de interação entre as moléculas de corante e o adsorvente, na presença do sal, são mais fortes do que na ausência de sal, diminuindo a porcentagem de remoção de corante do adsorvente.

Para que a eficiência do processo de dessorção seja aumentada, é necessário realizar um estudo para a obtenção das melhores condições do processo.

Na indústria têxtil, o sulfato de sódio é empregado para aumentar a fixação do corante na fibra celulósica do tecido. Considerando que o adsorvente utilizado é um material celulósico, pode-se fazer uma analogia e predizer que o sulfato de sódio também aumenta a fixação do corante na superfície das folhas de Neem, desfavorecendo o processo de dessorção.

5.5 Avaliação da toxicidade aguda do corante Azul Remazol RR e do adsorvente Neem

Os testes de toxicidade empregados neste trabalho consistem em estudar os efeitos adversos ou tóxicos de substâncias químicas e outros materiais sobre organismos aquáticos. Desta forma, organismos representativos desse ambiente são expostos a várias concentrações de uma ou mais substâncias, com diferentes parâmetros ambientais, sendo avaliados os efeitos causados.

Os organismos utilizados para os testes foram: *Artemia salina* (microcrustáceo) e *Daphnia magna* (microcrustáceo).

5.5.1 Avaliação da toxicidade aguda do corante Azul Remazol RR com *Artemia salina*

A avaliação da toxicidade do corante foi realizada para soluções antes do processo de adsorção com Neem (solução inicial) e após o equilíbrio de adsorção ser atingido. Os resultados são expressos através da mortalidade da *Artemia salina*, como apresentado na Tabela 28 e na Figura 50. Os testes foram realizados de acordo com o procedimento descrito no item 4.11.1, no capítulo 4.

Tabela 28: Toxicidade do corante Azul Remazol RR com *Artemia salina*, após 24 horas de incubação.

Concentração do corante (%)	Mortalidade (%) na Solução inicial	Mortalidade (%) na Solução após o processo de adsorção
Controle (solução salina)	0	0
100*	100	87,5
90	20	80
80	15	70
70	10	60
60	0	50
50	0	30
40	0	10
30	0	0
20	0	0
10	0	0

* A solução concentrada 100% é referente a uma concentração de 100 mg/L.

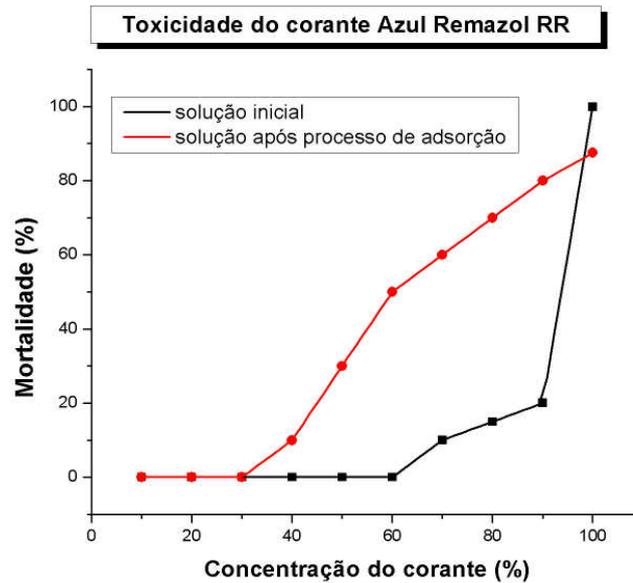


Figura 50: Toxicidade com *Artemia salina* do corante Azul Remazol RR antes e após o processo de adsorção com Neem.

Para avaliar os efeitos agudos apontados pelos testes de toxicidade, usa-se, em geral, a concentração letal ou a concentração efetiva (CL_{50} ou CE_{50}), ou seja, a concentração do agente tóxico, presente no ambiente aquático, que causa 50% de letalidade, ou outro efeito à espécie.

A concentração letal, CL_{50} , encontrada para o corante Azul Remazol RR, é de 93,7% ou 93,7 mg/L. Isto significa que valores de concentração maiores que 93,7 mg/L são considerados tóxicos para o ambiente aquático. O valor de CL_{50} foi encontrado através de uma interpolação dos resultados experimentais apresentados na Tabela 28.

Para a solução de corante após o processo de adsorção com Neem, a toxicidade foi mais elevada, pois $CL_{50} = 60\%$, indicando que mesmo para concentrações mais baixas, ocorre uma expressiva mortalidade dos microcrustáceos.

Analisando-se os resultados deste experimento, verifica-se que há a possibilidade de um aumento na toxicidade do efluente após o processo de remoção de cor por adsorção com as folhas de Neem. Sendo assim, a toxicidade das folhas de Neem será analisada.

5.5.2 Avaliação da toxicidade aguda das folhas de Neem com *Artemia salina*

Para realizar o teste, as folhas de Neem foram misturadas com água destilada até que seu extrato fosse liberado. Dessa forma, foi possível avaliar a toxicidade da folha através do extrato presente na água. Os testes foram realizados em quadruplicata de acordo com o procedimento descrito no item 4.11.1 no capítulo 4. O extrato obtido foi diluído em diferentes concentrações entre 10 e 100%. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 29 e na Figura 51.

Tabela 29: Toxicidade das folhas de Neem com *Artemia salina*, após 24 horas de incubação.

Concentração do Neem (%)	Mortalidade (%)
Controle (solução salina)	0
100*	100
90	26
80	1,5
70	0
60	0
50	0
40	0
30	0
20	0
10	0

* A concentração de 100% do extrato das folhas de Neem é referente à quantidade máxima de extrato retirado de 1 g de adsorvente em 20 mL de água destilada. As folhas utilizadas para este teste foram previamente tratadas de acordo com o item 4.6.

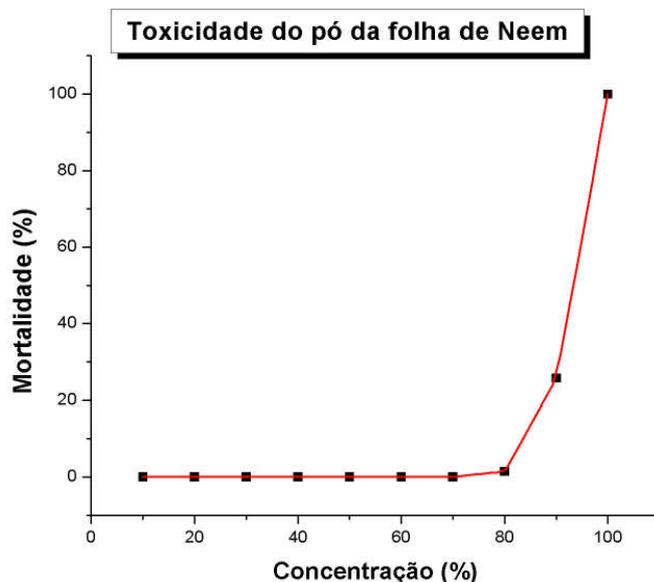


Figura 51: Toxicidade da folha de Neem com *Artemia salina* após 24 horas de incubação.

A concentração letal, CL_{50} , encontrada para o extrato de Neem é de 93,24%, ou seja, valores de concentração maiores que 93,24% são considerados tóxicos para o ambiente aquático. O valor de CL_{50} foi encontrado através de uma interpolação dos dados experimentais apresentados na Tabela 29.

Este resultado mostra que o extrato da folha de Neem pode ser responsável pelo aumento da toxicidade da solução após o processo de adsorção do corante.

5.5.3 Avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia magna*

Os resultados obtidos dos testes de toxicidade utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna* são apresentados na Tabela 30.

Pesquisas têm demonstrado que muitos organismos são sensíveis ao extrato de Neem (BHATNAGAR *et al.*, 1990; LOCKE, 1990). Dessa forma, realizou-se a remoção do extrato da folha de Neem e uma nova solução corante foi colocada em contato com esta folha, que foi utilizada como adsorvente.

Tabela 30: Toxicidade aguda com *Daphnia magna* após 48 horas de exposição.

Amostra	pH	FD*	FD (limite máximo, Portaria 017/02; FATMA, 2002)
1. Neem + água	5,56	3	2
2. Solução corante antes do processo de adsorção	4,99	24	2
3. Solução corante após o processo de adsorção com Neem	5,5	32	2
4. Solução corante após o processo de adsorção com Neem, cujo extrato foi removido por extração com hexano.	5,79	8	2

* Fator de diluição sem efeito

Todas as amostras analisadas apresentaram toxicidade aguda acima do limite máximo permitido (LMP) para efluentes da indústria têxtil. Entretanto, a amostra 1, apesar de estar acima do LMP, apresentou baixa toxicidade aguda.

O aumento da toxicidade da solução corante após o processo de adsorção com Neem, amostra 3, pode ser devido aos compostos bioativos presentes no extrato da folha, uma vez que estes também são utilizados no combate de pragas.

Como pode ser visto na Tabela 30, a toxicidade da solução corante, após o processo de adsorção com Neem, cujo extrato foi removido, diminuiu consideravelmente. Isto leva a concluir que o extrato da folha exerce um efeito nocivo sobre o organismo teste utilizado, tornando-se assim, responsável pelo aumento da toxicidade da solução. Dessa forma, faz-se necessária a realização de um novo experimento para avaliar também a influência do extrato presente nas folhas de Neem na remoção de corantes.

A Figura 52 ilustra a Isoterma de Langmuir para o caso da remoção do corante Azul Remazol RR utilizando folhas de Neem como adsorvente, com e sem o extrato, nas mesmas condições de operação.

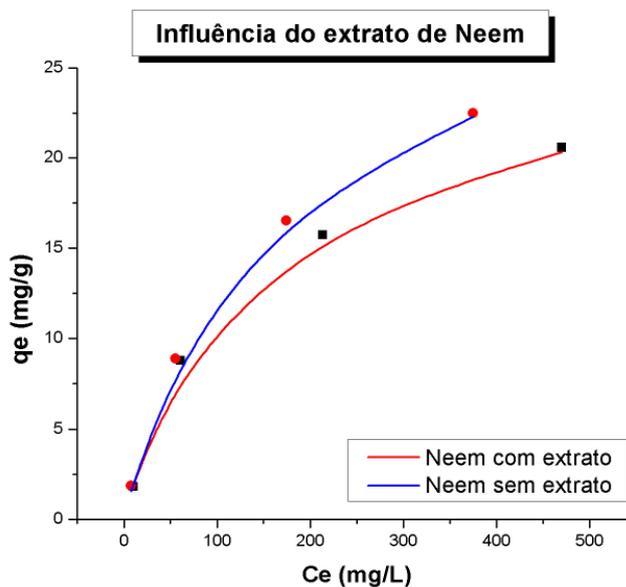


Figura 52: Isoterma de Langmuir para remoção do corante Azul Remazol RR, com e sem extrato presente nas folhas

Como pode ser visto na Figura 52, o processo utilizando as folhas de Neem sem extrato no processo de remoção de cor apresentou um melhor resultado ($q_e = 23,7 \text{ mg/g}$) quando comparado ao processo utilizando as folhas de Neem com extrato ($q_e = 20,4 \text{ mg/g}$). Verifica-se assim, que a remoção do extrato presente nas folhas de Neem melhora a eficiência do processo de adsorção, bem como diminui a toxicidade do efluente gerado ao final do processo.

5.6 Cálculo dos parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos referentes ao processo de adsorção do corante Azul Remazol RR foram determinados a partir das Equações 15, 16 e 17. Os parâmetros foram calculados primeiramente para o experimento com variação da temperatura sem adição de sulfato de sódio.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (15)$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (16)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (17)$$

A entalpia padrão de adsorção pode ser determinada através da inclinação da reta obtida a partir da regressão linear de $\ln K$ em função de T^{-1} . Para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, foram utilizadas as constantes de equilíbrio encontradas empregando-se a isoterma de Langmuir, pois esta apresenta um significado físico.

A partir do resultado obtido da regressão linear do gráfico $\ln K$ em função de T^{-1} , ilustrado na Figura 53, foi determinada a entalpia padrão de adsorção do corante Azul Remazol RR no adsorvente de folha de Neem. A energia livre de Gibbs e a entropia padrão do processo de adsorção foram determinadas pelas Equações 15 e 17, respectivamente.

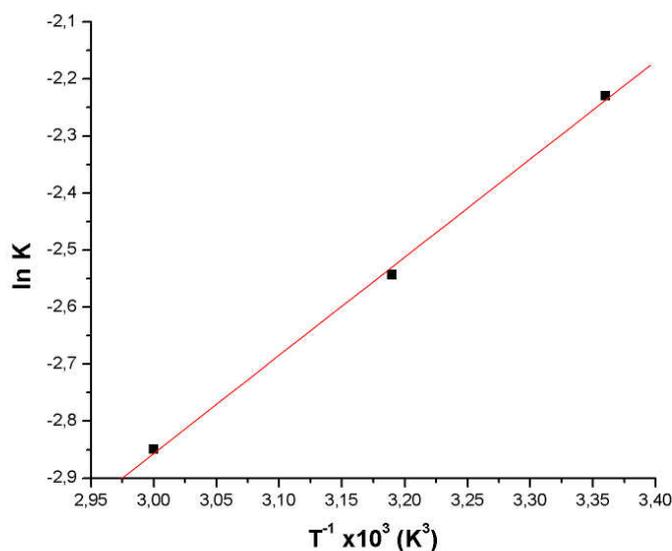


Figura 53: Linearização da Equação 16 para os dados de equilíbrio da adsorção do corante Azul Remazol RR de uma solução sem sulfato de sódio.

Os resultados obtidos para a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31: Parâmetros termodinâmicos obtidos da adsorção do corante Azul Remazol RR no adsorvente de folha de Neem sem adição de sal.

T (K)	Adsorbato	Adsorvente	$-\Delta H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
298	Azul Remazol RR	Folha de Neem	14,575	30,373	5,524
313				25,420	6,619
333				20,400	7,980

O valor negativo da entalpia padrão indica a natureza exotérmica do processo de adsorção. A variação positiva da entropia padrão indica a afinidade entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. Por fim, a variação positiva da energia livre de Gibbs indica que o processo de adsorção não é espontâneo.

Os parâmetros termodinâmicos também foram calculados para o experimento com variação de temperatura e adição de sulfato de sódio. Os resultados encontrados são apresentados na Figura 54 e Tabela 32:

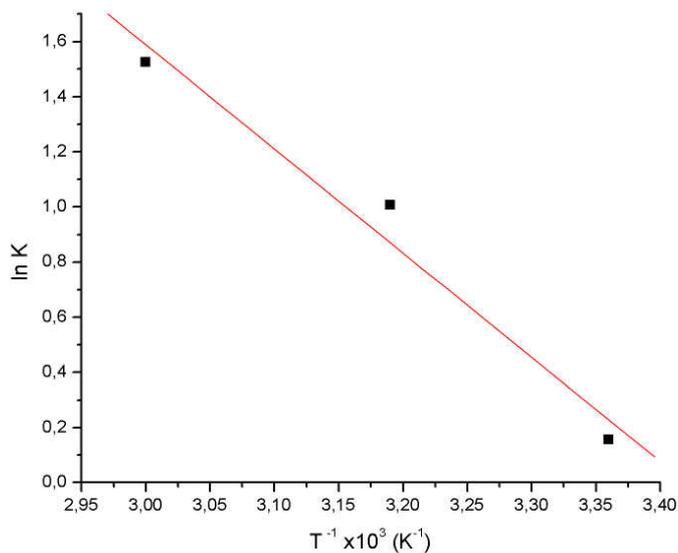


Figura 54: Linearização da Equação 16 para os dados de equilíbrio da adsorção do corante Azul Remazol RR de uma solução com sulfato de sódio.

Tabela 32: Parâmetros termodinâmicos obtidos da adsorção do corante Azul Remazol RR no adsorvente de folha de Neem com adição de sal

T (K)	Adsorbato	Adsorvente	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$-\Delta G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
298	Azul Remazol RR	Pó da folha de Neem	31,952	108,518	0,386
313				110,447	2,618
333				108,628	4,221

O valor positivo da variação da entalpia indica a natureza endotérmica da adsorção. Dessa forma, o aumento da temperatura da mistura com sulfato de sódio favorece o processo. A variação positiva da entropia padrão indica a afinidade entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. Por fim, a variação negativa da energia livre de Gibbs indica a espontaneidade do processo de adsorção.

5.7 Caracterização do adsorvente

5.7.1 Caracterização do adsorvente antes do processo de adsorção

As análises de imagem e composição química do adsorvente foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), no laboratório LABMAT do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

De acordo com a histologia vegetal, uma folha típica é formada por três tipos de tecido: epiderme, mesófilo e tecido vascular (LOPES, 1997). A epiderme é classificada em adaxial (epiderme da superfície superior da folha), e abaxial (epiderme da superfície inferior da folha).

A análise de imagem da face adaxial da folha ampliada 250 vezes, ilustrada na Figura 55 revela a presença de nervuras principais e secundárias de vários tamanhos e formas irregulares.

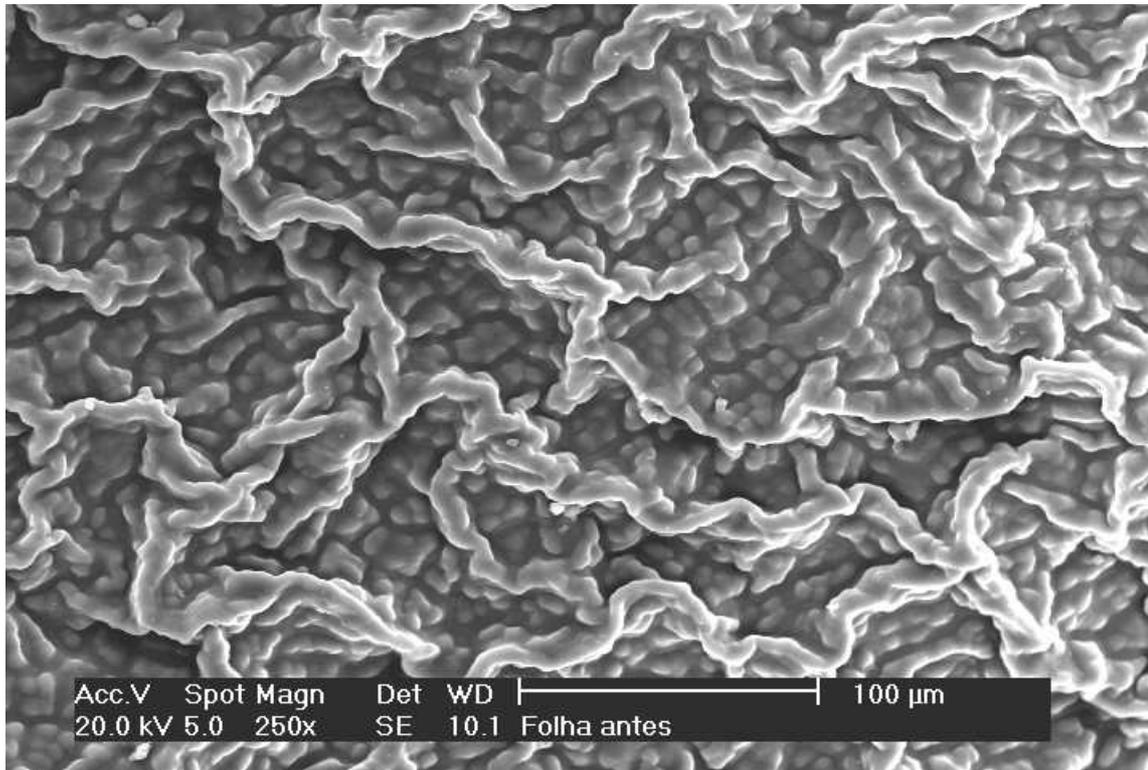


Figura 55: MEV da face adaxial da folha de Neem - ampliação de 250 vezes.

Analisando a face abaxial ilustrada na Figura 56, verifica-se a presença de diversos canais e estômatos. Estes estômatos, ou estomas, são um conjunto de células com a função de estabelecer comunicação do meio interno com a atmosfera, constituindo um canal para a troca de gases e a transpiração do vegetal (LOPES, 1997).

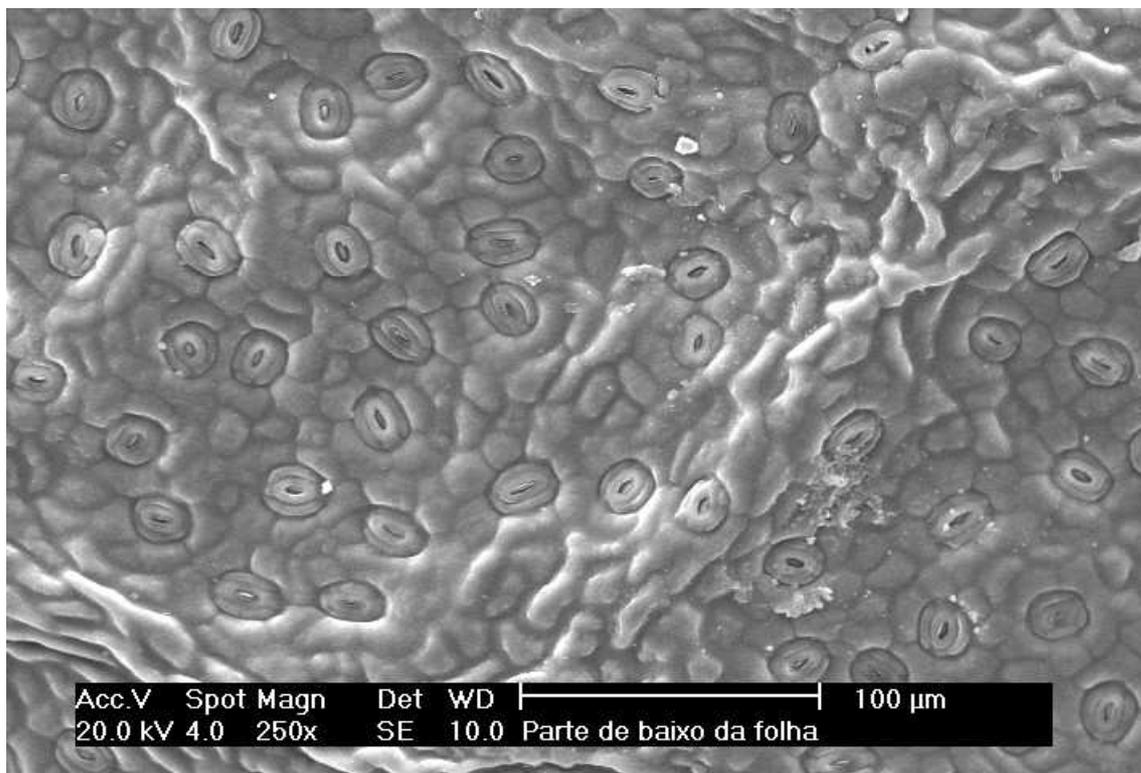


Figura 56: MEV da face abaxial da folha de Neem - ampliação de 250 vezes.

Fazendo-se um corte transversal da folha e analisando-se a área lateral, ilustrada na Figura 57, pode-se observar o mesófilo da folha, ou seja, o tecido parenquimático situado entre as epidermes. Há dois tipos de parênquima foliar e um deles é o parênquima esponjoso. Este tecido é caracterizado pela existência de um sistema bem desenvolvido de espaços intercelulares e por células que se conectam através de prolongamentos, os chamados lobos de conexão. Os grandes espaços intercelulares garantem a eficiência das trocas gasosas (HERBÁRIO; www.herbario.com.br/cie/universi/folha.htm).

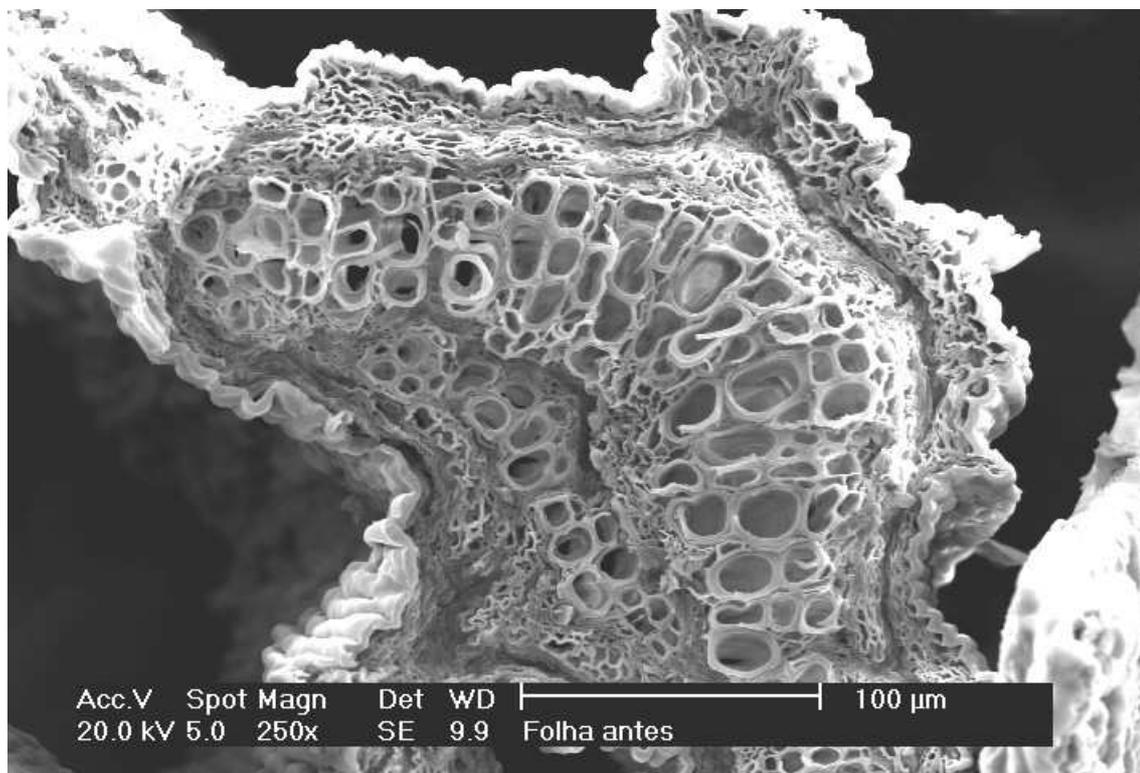


Figura 57: MEV do corte lateral da folha de Neem - ampliação de 250 vezes.

Na caracterização química do adsorvente puro, ou isento de corante, pode-se encontrar os seguintes compostos: carbono, oxigênio e cálcio, como mostram a Tabela 33 e a Figura 58.

Tabela 33: Caracterização química da folha do Neem utilizando o MEV

Elemento	% de Peso	% de Átomos
Carbono	64,83	72,19
Oxigênio	32,01	26,75
Cálcio	3,16	1,06

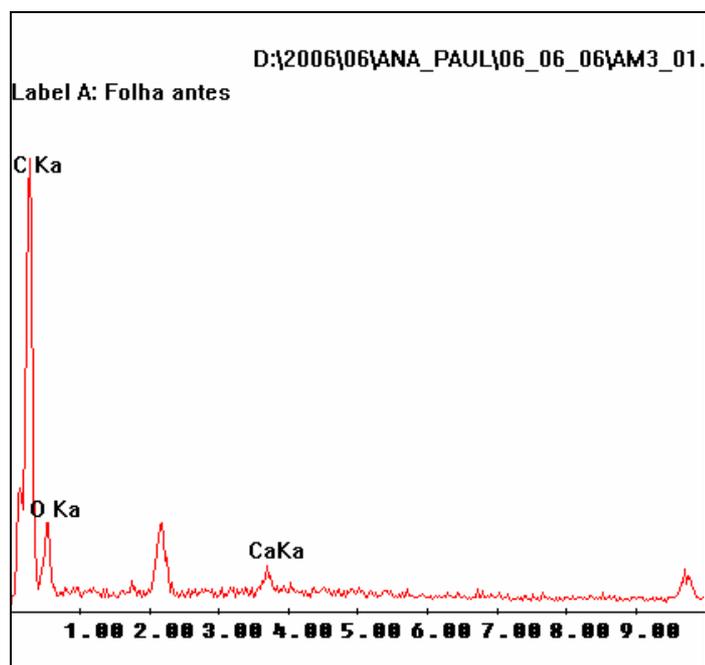


Figura 58: Composição química do Neem utilizando o MEV

Realizou-se também a caracterização quanto à porosidade da folha de Neem através de adsorção de N_2 (nitrogênio) à temperatura do nitrogênio líquido em um instrumento automático de fisissorção, Quantachrome Autosorb-1C. Este equipamento opera com um programa que calcula, entre outros, a área superficial do material, volume de poros, e tamanho médio dos poros. Os valores de área superficial foram calculados conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller, BET, (BRUNAUER, EMMETT, TELLER; 1938). Os resultados obtidos nesta análise são apresentados na Tabela 34.

Tabela 34: Valores da área superficial, volume e tamanho do poro do adsorvente.

Adsorvente	Neem
Área superficial (BET) (m^2/g)	1,72
Volume do poro (cm^3/g)	$3,01 * 10^{-3}$
Diâmetro médio dos poros (Å)	70

5.7.2 Caracterização do adsorvente após o processo de adsorção

Na caracterização química do adsorvente puro, ou isento de corante, pode-se encontrar os seguintes compostos: carbono, oxigênio e cálcio.

Após o processo de adsorção com o corante Azul Remazol RR, realizou-se novamente a caracterização química do adsorvente e foi possível encontrar os seguintes compostos: carbono, oxigênio, cálcio e enxofre, como pode ser visto na Tabela 35.

Tabela 35: Caracterização química da folha de Neem após processo de adsorção.

<i>Elemento</i>	<i>% de Peso</i>	<i>% de Átomos</i>
Carbono	67,94	75,93
Oxigênio	25,93	21,76
Cálcio	3,00	1,01
Enxofre	3,12	1,31

A presença de enxofre se explica por este ser um dos compostos presentes no grupo reativo do corante utilizado.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo da remoção dos corantes Azul Remazol RR, Azul Lanaset 2R e Azul Maxilon GRL de um efluente, através do processo de adsorção utilizando as folhas de Neem como adsorvente.

Para a remoção do corante Azul de Remazol RR, foi verificada a influência de diferentes parâmetros, tais como: pH da solução aquosa, agitação do banho, adição de sal, temperatura e granulometria do adsorvente.

As isotermas de equilíbrio indicam que o meio básico favoreceu a adsorção do corante, e o pH 10 foi o que apresentou maior eficiência do processo de adsorção.

A influência da agitação do banho na remoção de cor foi estudada visando à determinação das melhores condições do processo e verificou-se que não há uma diferença significativa entre os sistemas de repouso e agitação na remoção de cor e, portanto, optou-se por trabalhar com o sistema em repouso, visando obter um processo com menor consumo de energia.

A presença do sulfato de sódio na solução corante exerceu uma influência significativa sobre a fixação do corante na folha de Neem. A quantidade ótima de sulfato de sódio encontrada para o caso em estudo foi de 4% da massa da solução corante.

O aumento da temperatura não favoreceu o processo de transferência do corante da fase fluida para a fase sólida adsorvente, verificando-se assim, o comportamento exotérmico do processo.

Entretanto, o efeito da temperatura aliado ao efeito da adição de sulfato de sódio (4% da massa da solução aquosa) favoreceram enormemente o processo de adsorção do corante. Isto se deve, provavelmente, a maior interação entre as moléculas do corante e o adsorvente, causada pela ação do sal, em temperaturas elevadas. É possível que a presença do sal aumenta o grau de ionização da superfície do adsorvente, aumentando o número de sítios ativos. Como o aumento da temperatura gera um maior grau de agitação entre as moléculas, um maior número de moléculas de corante pode se deslocar até estes sítios ativos, favorecendo o processo de adsorção.

As dimensões das partículas do adsorvente influenciaram consideravelmente na eficiência do processo. As partículas de menor diâmetro apresentaram melhores resultados, pois quanto

menor for o tamanho da partícula, maior será a área superficial total disponível para o contato entre o adsorvente e o corante.

Foram determinadas as melhores condições para o processo de remoção do corante Azul Remazol RR. Estas mesmas condições foram empregadas para a remoção dos corantes Azul Lanaset 2R e Azul Maxilon GRL e o processo apresentou excelentes resultados. De acordo com os dados experimentais, a remoção do corante Azul Maxilon GRL utilizando Neem como adsorvente foi superior a 99%. Para os corantes Azul Lanaset 2R e Azul Remazol RR, a remoção foi de aproximadamente 97% e 90%, respectivamente.

A dessorção do corante, ou seja, a remoção do corante da fase sólida adsorvente para uma nova fase fluida isenta de cor, foi de 4,75 e 7,04%, para o adsorvente saturado em solução corante com sulfato de sódio e sem sulfato de sódio, respectivamente. A presença de sulfato de sódio desfavoreceu o processo de dessorção, pois este é utilizado justamente para aumentar a fixação do corante à celulose.

De acordo com a Portaria 017/02 – FATMA, para a avaliação da toxicidade aguda, utilizou-se o microcrustáceo *Daphnia magna* como organismo teste. Todas as amostras analisadas apresentaram toxicidade aguda acima do limite máximo permitido (LMP) para efluentes da indústria têxtil. Através dos testes toxicológicos realizados em soluções tratadas com Neem bruto e Neem cujo extrato foi removido, foi possível verificar que o extrato da folha exerceu um efeito nocivo sobre o organismo teste utilizado, tomando-se assim, responsável pelo aumento da toxicidade da solução após o processo de adsorção. Dessa forma, se fez necessária a remoção deste extrato, uma vez que além de diminuir a toxicidade do efluente gerado, também melhorou a eficiência do processo de adsorção.

Os parâmetros termodinâmicos referentes ao processo de adsorção do corante Azul Remazol RR foram determinados e os resultados obtidos mostraram a natureza exotérmica do processo quando este ocorre sem a adição de sulfato de sódio. No caso da solução com sulfato de sódio, o processo de adsorção assumiu um caráter endotérmico, mostrando que o aumento da temperatura na presença do sal favoreceu a remoção do corante.

Com base nos resultados apresentados, pode-se dizer que a utilização das folhas de Neem como adsorvente apresentou boa eficiência na remoção dos corantes têxteis estudados. Dessa forma, o emprego das folhas de Neem como adsorvente poderia ser aplicado como uma das

etapas no processo de tratamento de efluentes têxteis. Porém, inicialmente seria necessário remover do extrato presente nas folhas, uma vez que este apresenta características tóxicas.

Sugere-se, para o desenvolvimento de trabalhos futuros, o estudo da utilização das folhas de Neem em coluna de leito fixo, pois neste trabalho, todos os experimentos sobre a utilização das folhas de Neem na remoção de corantes têxteis foram realizados em batelada. Desta forma, será necessária a realização de um estudo mais detalhado sobre a caracterização física do adsorvente para poder acomodá-lo de forma eficiente em uma coluna.

Estudar a aplicação do processo de adsorção com folhas de Neem, para outros tipos de corante, de diferentes classes e de diferentes cores.

Realizar um estudo completo do processo de dessorção, visando obter as melhores condições de operação.

Verificar possíveis alternativas para reduzir a toxicidade da folha de Neem, bem como buscar outros métodos para a remoção do extrato presente na folha.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, D. P. **Medicinal properties of neem: new findings**. History of Indian science and technology. Disponível em: <www.indianscience.org/essays/t_es_agraw_neem.html>. Acesso em: 21 jun. 2006.

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D.; Samuel S. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. **Review in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 4, p. 245-273, 2005.

AWWA. Coagulation Committee report. Coagulation as an integrated water treatment process. **J. Am. Water Wks Assoc.**, v. 81, n.10, p. 72-78, 1989.

Bailey, S. E. *et al.* A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.

BHATNAGAR, D.; ZERINGUE, H. J. Jr; MCCORMICK, S. P. Neem leaf extracts inhibit aflotaxin biosynthesis in *Aspergillus flavus* and *A. parasiticus*. In: LOCKE, J. C. e LAWSON, R. H. **Proceeding of a workshop on Neem's potential in pest management programs**. USDA – ARS, Beltsville, MD. ARD – 86, p. 118-127, 1990.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. **Dyes and Pigments**, v. 57, p. 211-222, Jan 2003.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. *Azadirachta indica* leaf powder as an affective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solution. **Journal of Environmental Management**, v. 17, p. 217-229, mar 2004a.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. B113, p. 97-109, Jul 2004b.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Dyes and Pigments**, v. 65, p. 51-59, set 2005.

BISWAS, K. *et al.* Biological activities and medicinal properties of Neem (*Azadirachta indica*). **Current Science**, v. 82, n. 11, p. 1336-1345, Jun 2002.

BRUNAUER, S. *et al.* On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **J. Am. Chem. Soc.** v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CALOW, P. Marine and estuarine invertebrate toxicity tests in HOFFMAN, D.; RATTNER, B.; BURTON, A.; CARNS, J. **Handbook in Ecotoxicology**, v. I, Blackwell Scientific Publication. London, p. 1-5, 1993.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Água – teste de toxicidade aguda com peixes: parte I - sistema estático. In: MÉTODOS de avaliação da toxicidade de poluentes a organismos aquáticos. São Paulo, 1999, p. 1-29.

CHOPRA, R. N., NAYAR, S. L.; CHOPRA, I. C. **Glossary of Indian Medicinal Plants**, CSIR, New Delhi, 1956. 330 p.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. 1 ed. São Paulo, Ed. da USP: Moderna, 1981. 377p.

CORANTES. **A Química das Cores**. Revista eletrônica do departamento de química, UFSC. Disponível em: <www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html> Acesso em: 27 maio 2006.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**. v. 97, n. 9, p. 1061-1085, Jun 2005.

DIAS, A. *et al.* **Testes de toxicidade com *Artemia salina*: contaminante (K_2CrO_7) e efluentes químicos (tratado e não-tratado)**. Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente, Universidade do Algarve, Faro, Portugal, 2002. Disponível em: <http://www.ualg.pt/npcfma/docs/trab_bmp/pem_testes_toxicidade.pdf> Acesso em: 24 jun. 2006.

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

DOHAREY, K. L.; SINGH, R. P. Evaluation of Neem (*Azadirachta indica* A. Juss) seed kernel extracts against chafer beetles. **Indian Journal of Entomology**. v. 51, p. 217-220, 1989.

DURÁN, N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**. v. 40, p. 369-373, 2000.

FATMA, **Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens**. PORTARIA Nº 017/02 – 18 abr. 2002.

FAHMY, A. Membrane Processes for the Dehydration of Organic Compounds. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Hannover, Alemanha, 2002.

FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimentation. **Separation and Purification Technology**, v. 20, p. 129-141, 2000.

FREUNDLICH, H. M. F. **Zeitschrift fur physikalische chemie (Leipzig)**. v. 57A, p. 385- 470, 1906.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 71-78, 1999.

HERBÁRIO. **Morfologia Externa e Anatomia da Folha**. Disponível em: <www.herbario.com.br/cie/universi/folha.htm> Acesso em: 27 maio 2006.

HO, Y. S.; McKAY, G. A kinetic study of sorption by biosorbent waste product pith. **Resour. Conserv. Recycl**, v. 25, p. 171-193, 1999.

HO, Y. S.; McKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum Moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

HO, Y. S.; CHIANG, C. C.; HSU, Y. C. Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay. **Separation Science and Technology**, v. 36, n. 11, p. 2473-2488, 2001a.

HOLME, J. **Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes**. J. Griffiths Ed., Blackwell Scent. Publ., Oxford, 1984.

HOWATT, K. **Azadirachta indica: one tree's arsenal against pests**. Department of bioagricultural sciences and pest management, Colorado State University, 1994. Disponível em: <www.colostate.edu/Depts/Entomology/courses/en570/papers_1994/howatt.html>. Acesso em: 21 jun. 2006.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Avaliação da toxicidade aguda para peixes**. In: MANUAL de testes para avaliação de ecotoxicidade de agentes químicos. Brasília, 1987. parte D. 3.

KARTHIKEYAN, J. Removal of colour from dye effluents by low cost materials. Proceedings of the National seminar on assessment of water pollution and treatment, S. V. University, Tirupathi, 1985.

KARTHIKEYAN, J. et al. Removal of colour from dye effluents by tree barks. Proceedings of the U.G.C. sponsored. Symp. On environmental, pollution and biological system. S.G.S. Atrs College, Tirupathi, India, 1985.

KARTHIKEYAN, J.; CHIRANJEEVI, P. Removal of congo red by low-cost materials. Proceedings of the National seminar on pollution control of industrial effluents. Morbi. Gujarat, Índia, 1987.

KHARE, S. K. et al. Removal of basic dye (Crystal violet) from water using wollastonite as adsorbent. **Environ. Technol. Lett.** v. 9, p 1163, 1988.

KIMURA, I. Y. *et al.* Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 9, n. 3, p. 51-57, jul/set 1999

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. B134, 237–244, Jan 2006.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **J. Am. Chem. Soc.** v. 38, p. 2221-2295, 1916.

LEÃO, M. M. D. *et al.* **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas**. Belo Horizonte. Segrad Editora e Gráfica, 2002. 356 p.

LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water Research**. v.33, p. 2511-2516, 1998.

LOCKE, J. C. Activity of neem seed oil against fungal plant pathogens. In: Locke, J. C., and Lawson, R. H. **Proceeding of a workshop on neem's potential in pest management programs**. USDA-ARS, Beltsville, MD. ARS-86, p. 132-136, 1990.

LOPES, S. **Bio**. 1. ed. São Paulo: Saraiva, 2 v. 1997. 491p.

LUND, H. F. **Manual para el control de la contaminación industrial**. Madri: Malvar S. A., 1974. 1043 p.

MATTHEWS, R.S. *Artemia salina* as a test organism for measuring superoxide-mediated toxicity. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 18, p. 919-922, 1995.

MEYER, U.; CARLSON, F. H. H.; OELLERMANN, R. A. Decolourization of textile effluent using a low cost natural adsorbent material. **Water Science Technology**, v. 26, p. 1205-1211, 1992.

MORAIS, L. C. *et al.* Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. **Water Research**, v. 33, p. 979-988, 1999.

MOTSCHI, H.; **Chemical Safety**. M. Richardson Ed.; V. C. H. Publ., 1994. 329 p

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Neem: a tree for solving global problems**. National Academy Press, Washington, D.C., 1992.

NEEM BRASIL. **Projeto Neem Brasil**. Disponível em: <<http://www.neembrasil.com.br/neem.html>> Acesso em: 24 jun. 2006.

NÚCLEO DE COMUNICAÇÃO DO SISTEMA FIEC. Números atestam potencial do setor. **Jornal da FIEC**. Fortaleza, nov. 2002. Disponível em: <www.fiec.org.br/publicacoes/jornalfiec/edicoes/1102/default.asp?URL=4>. Acesso em: 25 jul. 2006.

PARROTA, J. A.; CHATURVEDI, A. N. *Azadirachta indica* A. Juss. Neem, margosa. SO-ITF-SM-70. New Orleans, LA: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Southern Forest Experiment Station. 1994, 8p.

RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 11, n. 4, p. 445-451, 1972.

RAND, G. M. Detection bioassay In: GUTHRIE, F. E. & Perry, J. J. Introduction to environmental toxicology. North Holland, Elsevier, p. 390-401, 1980.

RAND, G. M. **Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate and risk assessment.** 2 ed. Taylor & Francis, 1995.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** John Wiley & Sons. New York, 1984. 433 p.

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; SUBBURAAM, C. V. Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. **Journal of Hazardous Materials.** v. B136, p. 800-808, maio 2006.

SINGH, K. P. et al. Colour removal from wastewater using low cost and activated carbon derived from agricultural waste material. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 42, p. 1965-1976, 2003.

SPRAGHE, J. B. The ABC's of pollutant bioassay using fish. In: Biological methods for the assessment of water quality. Philadelphia. **American Society for testing and materials**, p. 6-30, 1973.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operation.** 3 Ed. New York, McGraw-Hill, 1980. 784 p.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Methods for measuring the acute toxicity of effluent to freshwater and marine organisms.** 3rd ed. Washington, D.C. 1985. 216 p.

VAN NESS, H. C.; SMITH, J. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química.** 3 ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Koogan S.A., 1980. 593 p.