



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

YAGO NECO TEIXEIRA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTAMINADO POR VERDE DE
MALAQUITA ATRAVÉS DA FLOCULAÇÃO IÔNICA**

MOSSORÓ
MARÇO, 2019

YAGO NECO TEIXEIRA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTAMINADO POR VERDE DE
MALAQUITA ATRAVÉS DA FLOCULAÇÃO IÔNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Universidade Federal Rural
do Semi-Árido como requisito para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Manoel Reginaldo
Fernandes, Prof. Dr.

Co-orientador: Ricardo Paulo Fonseca
Melo, Prof. Dr.

MOSSORÓ
MARÇO, 2019

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

T266t Teixeira, Yago Neco.
Tratamento de efluente contaminado por verde
de malaquita através da floculação iônica / Yago
Neco Teixeira. - 2019.
43 f. : il.

Orientador: Manoel Reginaldo Fernandes.
Coorientador: Ricardo Paulo Fonseca Melo.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
Química, 2019.

1. Floculação Iônica. 2. Verde de Malaquita. 3.
Adsorção. 4. Tensoativo. I. Fernandes, Manoel
Reginaldo, orient. II. Melo, Ricardo Paulo
Fonseca, co-orient. III. Título.

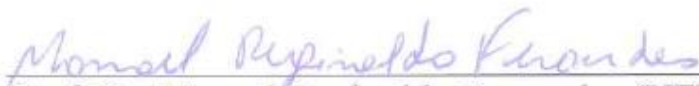
YAGO NECO TEIXEIRA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTAMINADO POR VERDE DE
MALAQUITA ATRAVÉS DA FLOCULAÇÃO IÔNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Universidade Federal Rural
do Semi-Árido como requisito para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Defendida em: 19/ 03 / 2019

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Manoel Reginaldo Fernandes (UFERSA)
Presidente


Prof. Dr. Ricardo Paulo Fonseca Melo (UFERSA)
Membro Examinador


Prof^ª. Dra. Geraldine Angélica Silva da Nóbrega (UFERSA)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por proporcionar a oportunidade de alcançar essa meta e de me reerguer após algumas derrotas.

Agradeço profundamente aos meus pais, Antônio Gilvan e Francisca Neco, e minha irmã, Paloma Neco, por todo o apoio que me ofereceram/oferecem, por serem meu porto seguro e não deixar faltar nada para mim durante essa jornada.

Agradeço aos meus demais familiares por todos os momentos que vivemos e todos os ensinamentos que me transmitiram e a minha companheira Antônia Daiane Silva de Lavor por sempre ser um braço forte para mim e me acompanhar nos dias mais sombrios.

Agradeço enormemente ao Professor Orientador Manoel Reginaldo Fernandes e ao Professor Orientador Ricardo Paulo Fonseca Melo pela amizade e oportunidade, pelo incentivo por buscar sempre o melhor, por dividirem seus conhecimentos comigo e alavancarem minha vontade de aprender cada vez mais.

Agradeço a todos os(as) amigos(as) da Família Reynaldo e a todos os(as) amigos(as) que fiz nessa jornada por todos os momentos e conhecimentos compartilhados.

Agradeço a Técnica Daianni Ariane da Costa Ferreira pelo total apoio no laboratório e pelo incentivo a continuar as análises da pesquisa.

Agradeço a UFERSA por disponibilizar todo seu espaço para que a pesquisa fosse realizada.

Alcançar uma estrela
Viajar para tão longe
Descobrir quem você realmente é
Subir um morro, aprender uma habilidade,
Todos os seus sonhos você pode cumprir
Pegue um sonho, torne-o real,
Não se deixe ceder ao medo
Venha comigo
Você pode fazer isso em qualquer lugar
(Lauri Porra – Stratovarius)

RESUMO

A contaminação da água por compostos orgânicos se caracteriza pela grande diversidade e baixa degradabilidade. Diante disso, este trabalho propõe o uso da floculação iônica para remoção de um poluente modelo (Verde de Malaquita, VM) da água. Este processo consiste na mistura de tensoativos, obtidos a partir de óleo de girassol, com a solução contendo o poluente, ajuste do pH da solução e, posteriormente, a adição do cálcio ao sistema. A reação do tensoativo com o cálcio forma um precipitado, que se agrega formando flocos quando o sistema é agitado. Os flocos formam uma superfície adsorvente, atraindo as moléculas do VM presente na água, e podem ser removidos por um processo de centrifugação. A floculação iônica foi avaliada variando os parâmetros: concentração de tensoativo, concentração de VM, eletrólitos, pH e tempo de contato. Verificado esses parâmetros foi avaliado que o modelo de isoterma e cinética de adsorção que mais se adequam a esse processo são os modelos de Langmuir e Pseudo-Segunda Ordem, respectivamente. Obteve-se uma eficiência de remoção máxima de VM de 95,60% apenas ajustando o pH para 10, com uma concentração de tensoativo em 1000 ppm e a concentração de VM em 10 ppm, demonstrando que o processo tem potencial para remoção de poluente. Ao final de todos esses estudos foi analisada a água após o processo, a fim de saber quais suas propriedades físico-químicas. Em seguida ao tratamento, foi comprovado que a água sem adição de eletrólitos pode ser redirecionada para outros propósitos, como irrigação de capins e paisagismo, sendo necessária somente a correção do pH, dureza e Cloro Livre (CL). Enquanto a água com adição de eletrólitos não é viável fazer correções nela, pois ela apresenta características distantes das faixas de valores permitidas para irrigação e para a água utilizada nos processos industriais.

Palavras-Chave: Floculação iônica. Verde de Malaquita. Adsorção. Tensoativo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	–	Fórmula estrutural do Verde de Malaquita (APOLÔNIO, 2015).....	14
Figura 02	–	Processo de Saponificação (JENNIFER, 2014).....	15
Figura 03	–	Classificação dos tensoativos (TEIXEIRA, 2017).....	16
Figura 04	–	Estrutura de micelas (SANTOS, 2014).....	17
Figura 05	–	Balão com a solução reacional submetida aos processos de aquecimento (O autor, 2018).....	19
Figura 06	–	Sistema onde ocorre o processo de produção do tensoativo/Reação de Saponificação (O autor, 2018).....	20
Figura 07	–	Tensoativo pronto para as análises (O autor, 2018).....	20
Figura 08	–	Solução de 10 ppm de VM antes da floculação iônica (O autor, 2018).....	22
Figura 09	–	Tratamento do VM, antes e depois (O autor, 2018).....	27
Figura 10	–	Floculação iônica para diferentes valores de pH (O autor, 2019).....	31
Figura 11	–	Comportamento do VM variando pH, sem tensoativo (O autor, 2019).....	32
Figura 12	–	Soluções antes do tratamento (O autor, 2019).....	34
Figura 13	–	Tempo de contato do tensoativo mais efluente – período de 10 min (O autor, 2019).....	35
Figura 14	–	Tempo de contato do tensoativo mais efluente – período de 60 min (O autor, 2019).....	35
Figura 15	–	Tempo de contato do tensoativo mais efluente – período de 180 min (O autor, 2019).....	36

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01	–	Eficiência de remoção vs. Concentração de tensoativo. Temperatura 25°C, pH 10 (O autor, 2019).....	26
Gráfico 02	–	Eficiência de remoção vs. Concentração de VM. Temperatura 25°C, pH 10 (O autor, 2019).....	28
Gráfico 03	–	Eficiência de remoção vs Molaridade de NaCl. Temperatura 25°C, pH 10 (O autor, 2019).....	29
Gráfico 04	–	Eficiência de remoção vs. pH. Temperatura de 25°C (O autor, 2019)	30
Gráfico 05	–	Eficiência de remoção vs. pH (sem tensoativo nem cálcio) (O autor, 2019).....	31
Gráfico 06	–	Eficiência de remoção vs. pH (sem tensoativo e com cálcio) (O autor, 2019).....	32
Gráfico 07	–	Eficiência de remoção vs. Concentração inicial de VM em diferentes tempos de contato. Temperatura de 25°C, pH 10 (O autor, 2019).....	33
Gráfico 08	–	Eficiência de remoção vs. Tempo de equilíbrio (min) para diferentes concentrações iniciais de VM. Temperatura 25°C, pH 10 (O autor, 2019).....	34
Gráfico 09	–	Isoterma de Langmuir. Temperatura 25°C, pH 10 (O autor, 2019).....	37
Gráfico 10	–	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Temperatura 25°C, pH 10 (O autor, 2019).....	39
Gráfico 11	–	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Temperatura 25°C, pH 10 (O autor, 2019).....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	–	Valores para isoterma de Langmuir (O autor, 2019).....	37
Tabela 02	–	Comportamento do fator de separação (O autor, 2019).....	38
Tabela 03	–	Parâmetros da análise da água 01 (O autor, 2019).....	40
Tabela 04	–	Parâmetros da análise da água 02 (O autor, 2019).....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Dr	Doutor
Dra	Doutora
VM	Verde de Malaquita
c.m.c.	Concentração Micelar Crítica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. OBJETIVO GERAL	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3. REVISÃO TEÓRICA.....	14
3.1. VERDE DE MALAQUITA.....	14
3.2. TENSOATIVOS	15
3.3. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA	17
3.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	17
3.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	18
4. METODOLOGIA	19
4.1. PRODUÇÃO DO TENSOATIVO	19
4.2. PROCESSO DE ADSORÇÃO	21
4.3. CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVO	21
4.4. CONCENTRAÇÃO DE CORANTE.....	22
4.5. INFLUÊNCIA DOS ELETRÓLITOS	22
4.6. INFLUÊNCIA DO PH.....	23
4.7. TEMPO DE CONTATO.....	23
4.8. CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO.....	23
4.9. ANÁLISE DA ÁGUA	24
4.10. ISOTERMA DE ADSORÇÃO	24
4.11. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1. CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVO	26
5.2. CONCENTRAÇÃO DE CORANTE.....	27
5.3. INFLUÊNCIA DE ELETRÓLITOS.....	28
5.4. INFLUÊNCIA DO PH.....	30
5.5. TEMPO DE CONTATO.....	33
5.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	36
5.7. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	38
5.8. ANÁLISE DA ÁGUA	40
6. CONCLUSÃO	42
REFERÊNCIAS	43

1. INTRODUÇÃO

É sabido que hoje em dia o meio ambiente é um dos assuntos mais abordado em vários debates, visto que as questões ambientais impactam direta ou indiretamente no cotidiano das pessoas. Pode-se afirmar que as indústrias são uma das grandes responsáveis pelo impacto ambiental, devido aos resíduos gerados pela operação fabril.

Uma das principais formas de poluição das indústrias é o lançamento de efluentes em corpos hídricos. Como se sabe, a água é um recurso indispensável para a sobrevivência da vida no planeta e somente 0,02% da água existente é apropriada para o consumo (COSTA, 2009).

Diante disso, as indústrias passaram a dar uma maior importância às consequências de seus processos produtivos, garantindo que seus efluente líquidos, seus resíduos sólidos e emissões atmosféricas não prejudiquem o meio ambiente (SILVEIRA, 2010).

A Resolução do CONAMA nº 357, 17 de março de 2005, afirma que: “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos d'água, após devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis” (SILVEIRA, 2010).

O CONAMA ainda afirma em seu artigo 35 que “o órgão ambiental competente poderá, quando a vazão do corpo de água estiver abaixo da vazão de referência, estabelecer restrições e medidas adicionais, de caráter excepcional e temporário, aos lançamentos de efluentes que possam, dentre outras consequências, acarretar efeitos tóxicos agudos em organismos aquáticos, e/ou inviabilizar o abastecimento das populações” (COSTA, 2009).

Em razão disso, muitos estudos são realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização (ALMEIDA, 2004).

A maioria das pessoas acreditam que as indústrias petrolíferas e afins devem ser as principais responsáveis pela poluição do meio ambiente, mas se for questionado qual o tipo de indústria que ocupa a segunda colocação as respostas não chegariam a um

consenso tão fácil. Poucos sabem, mas quem ocupa o segundo lugar são as indústrias ligadas a moda, indústrias têxteis, cosméticos e etc (BBC NEWS, 2017).

Dentre os vários resíduos presentes nos efluentes têxteis, os corantes são facilmente detectados, sendo visíveis mesmo em concentrações baixas como 1mg/L. Quando lançados nos corpos aquáticos receptores, mesmo quantidades reduzidas podem alterar a coloração natural dos rios, provocando graves problemas estéticos além de reduzir alguns processos fotossintéticos (GUARATINI, 1999), apresentam composição química variada, baixa degradabilidade por processos biológicos, elevada DQO, além da presença de compostos recalcitrantes que podem estar associados à toxicidade crônica e aguda (KUNZ, 2001).

Vários processos tem sido estudados para que se consiga realizar um tratamento realmente efetivo em remoção de corantes de efluentes têxteis, entre eles podemos citar: processos biológicos, físicos, químicos ou combinação desses processos (TICHONOVAS, 2013). Dentre os processos são utilizadas várias técnicas como: coagulação-floculação, processos avançados de oxidação, adsorção, filtração por membrana e etc (MELO, 2015).

Embora existam esses processos e técnicas de tratamento de efluentes, eles apresentam desvantagens como: processos envolvendo a aplicação de agentes oxidantes, como ozônio, reagentes Fenton e sonólise fotoquímica, são caros e difíceis de manusear, produzem grandes quantidades de subprodutos e grandes quantidades de oxigênio dissolvido. Os processos biológicos não são nocivos ao meio ambiente, porém, são lentos, requerem níveis de nutrientes adequados e têm uma faixa de temperatura de trabalho limitada (MELO, 2015).

Assim sendo, a utilização de tensoativo é uma alternativa viável uma vez que podem ser obtidos a partir de matéria-prima de baixo custo como qualquer óleo vegetal e qualquer gordura animal. Tensoativos são substâncias anfifílicas, ou seja, que apresentam estrutura polar e apolar conjuntamente. A parte apolar ou hidrofóbica de um tensoativo normalmente tem origem em uma cadeia carbônica e a parte polar ou hidrofílica deve ser formada por alguns átomos carregados, o que ocasiona a formação de um polo negativo ou positivo. A parte polar proporciona afinidade da molécula pela água, conferindo-lhe certa solubilidade e a parte apolar proporciona atração por substâncias orgânicas e inorgânicas (DALTIM, 2011).

A adição de cálcio (Ca^{2+}) à solução de tensoativo mais efluente ocasiona a formação de sais insolúveis do tensoativo, processo conhecido por floculação iônica.

Esses sais se apresentam na forma de flocos de tensoativo e podem ser separados da mistura por filtração ou centrifugação. Os flocos de tensoativo apresentam um potencial de descontaminação significativo para compostos orgânicos, devido à sua característica anfifílica.

Os tensoativos produzidos a partir de óleos vegetais não possuem cadeia carbônica ramificada nem grupo aromático acoplado a mesma, conseqüentemente, eles se tornam biodegradáveis, já que ramificações na estrutura formam pontos de impedimento de oxidação e reduz os elétrons disponíveis para a ação das desidrogenases específicas (OKPOKWASILI E OLISA, 2007).

Outra vantagem é a utilização de baixas concentrações de tensoativos comparados a outros processos que também os usam, como a extração por ponto nuvem. Sendo assim, este trabalho propõe o uso da floculação iônica para remoção do corante verde de malaquita (VM) da água. Este processo consiste na mistura de tensoativo obtido a partir do óleo de girassol, com a solução contendo o poluente e, posteriormente, a adição do cálcio (na forma de CaCl_2) ao sistema.

É evidente que a floculação iônica é um novo tipo de processo de tratamento, assim sendo, requer estudos para avaliar quais as medidas que podem ser tomadas para maximizar a eficiência dessa técnica e minimizar os custos. Os parâmetros avaliados nesse trabalho foram: concentração de tensoativo, concentração de corante, presença de eletrólitos, pH, tempo de contato e temperatura.

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

Analisar a eficiência do tratamento de efluente contaminado por corante Verde de Malaquita usando tensoativo aniônico feito a partir do óleo de girassol industrializado através da floculação iônica.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Verificar o desempenho do tensoativo no efluente, variando parâmetros como: concentração de tensoativo, concentração de corante, presença de eletrólitos, pH e tempo de contato;

Investigar quais parâmetros devem ser adotados na produção do tensoativo para que sua eficiência aumente como: tempo ideal no processo de evaporação de líquidos, tempo de secagem em estufa, quantidade ótima de reagentes;

Analisar qual isoterma de adsorção se adequa melhor a esse processo, bem como fazer estudo da cinética da adsorção;

Analisar a água pós tratamento para verificar qual pode ser seu destino e se é necessário algum tipo de correção.

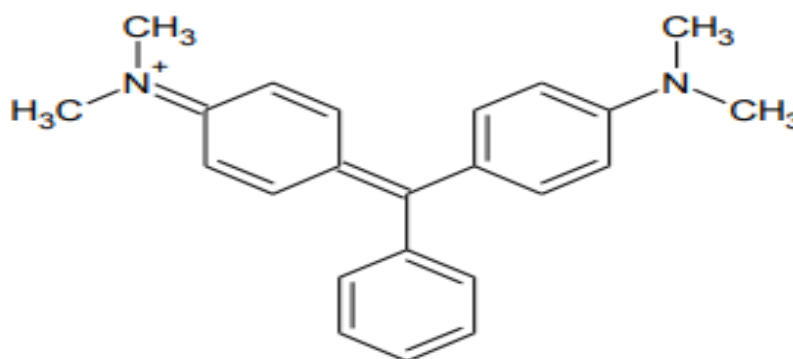
3. REVISÃO TEÓRICA

3.1. VERDE DE MALAQUITA

O corante verde de malaquita (VM) é um corante da classe dos trifenilmetanos, bastante eficaz no tratamento de parasitas, infecções por fungos e bactérias em peixes e em ovos de peixes, também é muito usado como corante bacteriológico e em química analítica (APOLÔNIO, 2015).

O VM é solúvel em água e apresenta colorações diferentes com a variação do pH, sendo amarelo em pH abaixo de 2, verde em pH 2, verde azulado em pH 11 e incolor em pH 14 (PERUZZO, 2003). Tem a forma catiônica em sua molécula, com três anéis benzênicos, e sua fórmula química é a seguinte: $C_{23}H_{25}N_2$. A Figura 01 representa a fórmula estrutural do VM.

Figura 01: Fórmula estrutural do Verde de Malaquita



Fonte: APOLÔNIO, 2015.

A FDA (Food and Drug Administration) verificou que o verde malaquita depõe resquícios no organismo de animais como o bagre, truta, tilápia, basa, salmão e camarão, proibindo assim seu uso. Este corante, ao ser absorvido pelo organismo, é metabolizado na forma de carbinol que, entrando na célula, é metabolizado novamente convertendo em leucomalaquita, a qual permanece no organismo por longos períodos e produz efeitos tóxicos no ser humano, como o câncer no fígado (FDA, 2016).

Resíduos de verde malaquita persistem no ambiente e podem causar toxicidade aguda para um vasto grupo, resultando em sérios riscos para a saúde pública e para o meio ambiente. Vários efeitos já foram reportados em peixes como carcinogênese,

teratogênese, redução da fertilidade e toxicidade respiratória (BILANDZIC et al., 2012; MIRZAJANI, 2014; SRIVASTAVA, 2003).

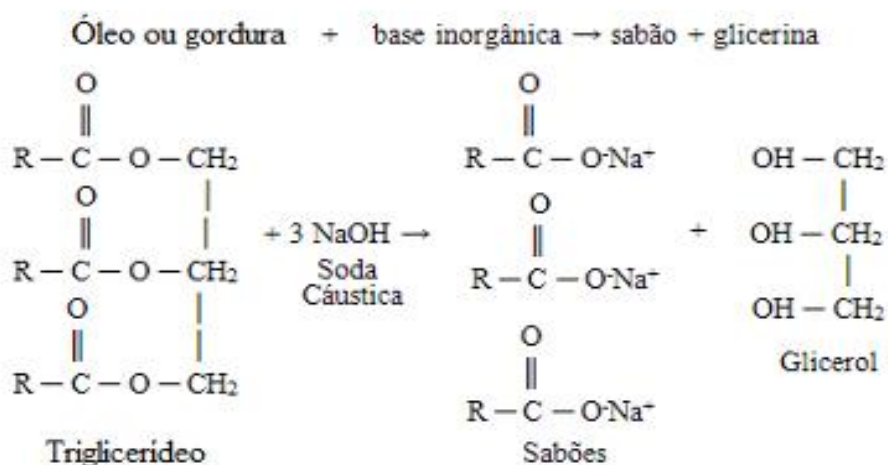
Nos mamíferos o VM atua como um composto tóxico em múltiplos órgãos. Alguns dos efeitos são: alterações renais em coelhos; em ratos verificou-se redução no crescimento e fertilidade; além de danos no fígado, baço, rim e coração; lesões de pele, olhos, pulmões e ossos; e efeitos teratogênicos e carcinogênicos (BILANDZIC et al., 2012; SRIVASTAVA, 2004).

3.2.TENSOATIVOS

Há vários tipos de tensoativos, dentre eles, os sabões e os detergentes são os mais conhecidos. Os sabões são biodegradáveis e a matéria prima para sua produção são os óleos e gorduras, já os detergentes podem ser biodegradáveis ou não, e a matéria prima para sua produção é o petróleo (DALTIM, 2011).

Os sabões são obtidos através do processo conhecido como saponificação (Figura 02), esse processo consiste na hidrólise básica de ácidos graxos (óleos ou gorduras), mediante a adição de uma base forte (NaOH ou KOH), formando o sabão. É um processo bastante simples e por esse motivo muitas pessoas o fazem em suas casas, tendo estudado as etapas de produção e todo o processo ou apenas seguindo tradições familiares. Os detergentes podem ser obtidos através de vários processos industriais complexos.

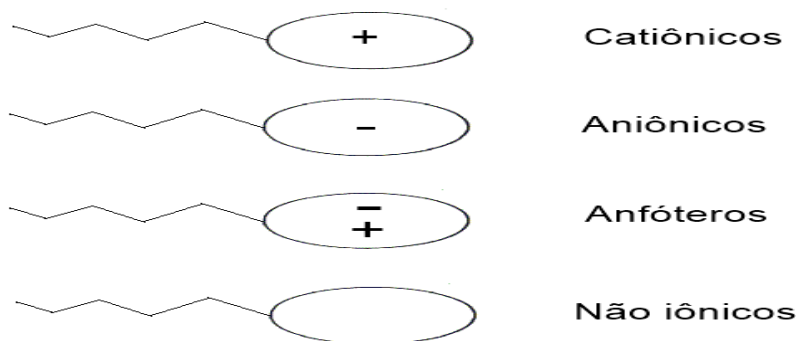
Figura 02: Processo de saponificação



Fonte: JENNIFER, 2014.

Os tensoativos são substâncias que, por serem anfifílicas, são capazes de se adsorver em interfaces, entre duas fases, reduzindo a tensão interfacial. Eles se classificam em: catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfóteros (Figura 03).

Figura 03: Classificação dos tensoativos



Fonte: TEIXEIRA, 2017.

Os tensoativos aniônicos são tensoativos cuja parte hidrofílica da molécula é carregada por um ânion. Por ser o mais utilizado mundialmente, é a categoria mais importante dos tensoativos. O sabão comum é o exemplo mais conhecido de tensoativo com caráter aniônico.

Os tensoativos catiônicos são tensoativos cuja parte hidrofílica da molécula é carregada por um cátion. O principal uso desse tipo de tensoativo é na fabricação de amaciantes, germicidas, cosméticos, condicionadores de cabelo e emulsificantes específicos.

Os tensoativos não iônicos se caracterizam por não possuírem carga iônica, consequentemente, eles não são dissociados em solução aquosa. Em geral são produzidos através da condensação de óxidos de etileno com álcoois, fenóis, ácidos e aminas (CASTRO, 2009).

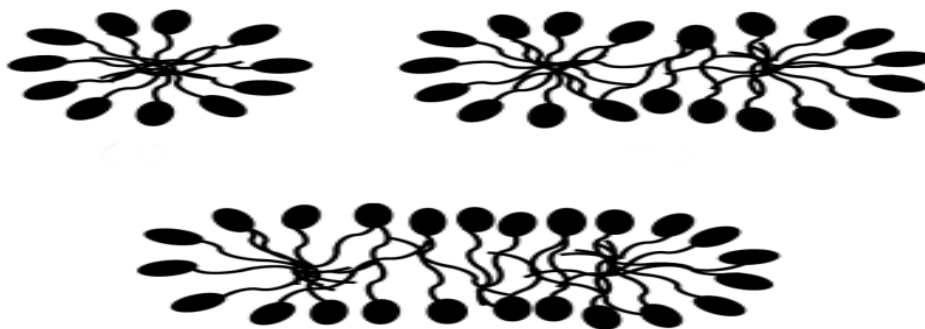
Os tensoativos anfóteros são compostos cujas estruturas moleculares apresentam grupamento ácido e básico. O comportamento desses tipos de tensoativos depende do meio que estão presentes, portanto, podem ter comportamento aniônico ou catiônico (CASTRO, 2009).

3.3. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

A concentração micelar crítica (c.m.c.) é uma das características mais importante dos tensoativos, ela é definida como sendo a menor concentração em que se observa a formação de micelas.

Quando a c.m.c. é atingida ocorre a micelização (Figura 04). As micelas (estrutura formada por um agregado de moléculas anfifílicas) são as responsáveis pela solubilização do poluente. A presença das micelas no sistema gera uma mudança brusca em suas propriedades físicas e químicas. As mudanças afetam por exemplo: a tensão superficial, a condutividade elétrica e a viscosidade da solução (SANTOS, 2014).

Figura 04: Estruturas de micelas



Fonte: SANTOS, 2014.

3.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Os processos de adsorção foram primeiros observados em sólidos porosos que tinham a capacidade de captar seletivamente grandes quantidades de gás em seus vazios. De acordo com a quantidade de adsorvato presente no gás, há uma quantidade definida de adsorvato presente na fase adsorvida. Isso ocorre quando o equilíbrio é atingido. Essas relações de equilíbrio são apresentadas em forma de modelos que correlacionam matematicamente as quantidades adsorvidas em equilíbrio com o meio circundante (MAXWELL, 2005).

Existe vários modelos de isotermas, como por exemplo: Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (DR), Redlich-Peterson e etc. Dentre as mais

comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato de elas apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização (NASCIMENTO et al, 2014).

3.5.CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção pode ser expressa como a taxa de remoção do poluente (adsorvato) na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do tensoativo (adsorvente), os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (NASCIMENTO et al, 2014).

A cinética de adsorção pode ser conduzida por três diferentes processos: transferência de massa externa (corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula); Difusão no poro (ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros); Difusão na superfície (corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro) (NASCIMENTO et al, 2014).

Existem vários modelos cinéticos lineares, por exemplo: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Weber e Morris, Difusão de Boyd, Elovich e etc. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (ROCHA et al., 2012).

4. METODOLOGIA

4.1. PRODUÇÃO DO TENSOATIVO

O tensoativo utilizado é sintetizado em laboratório a partir de óleo de girassol industrializado da marca Liza e hidróxido de sódio (NaOH) P.A. da marca Synth, através de uma reação de saponificação, com uma percentagem de massa de 55,55% e 44,45%, respectivamente. Essa percentagem foi adotada com o objetivo de aumentar a eficiência de remoção do corante no efluente. Pois, o tensoativo apresenta os melhores resultados de remoção em valores de pH acima de 9, visto que quanto menor o pH da solução menor será a eficiência do tensoativo (TEIXEIRA, 2017).

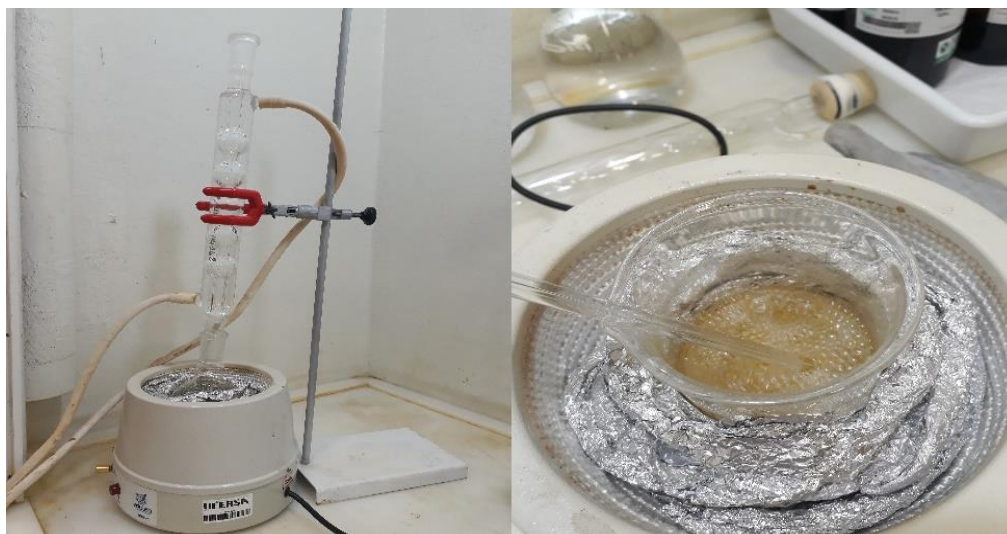
Inicialmente, pesam-se as massas de óleo de girassol e NaOH (10g de óleo e 8g de NaOH). Em seguida, dilui-se o óleo em 90 mL de álcool etílico e o NaOH em 40 mL de água destilada. Logo após, misturam-se as soluções em um balão de reação, ilustrado na Figura 05, e este é submetido a aquecimento em uma manta aquecedora, um condensador Allihn (condensador bola) é utilizado para fazer o refluxo do álcool e mantê-lo no sistema durante todo o processo de saponificação, esse processo tem duração de uma hora e trinta minutos (período em que ocorre a reação de saponificação e formação do tensoativo). A Figura 06 ilustra o sistema onde ocorre a reação de saponificação.

Figura 05: Balão com a mistura reacional submetida aos processos de aquecimento



Fonte: O autor, 2018.

Figura 06: Sistema onde ocorre o processo de produção do tensoativo/Reação de Saponificação



Fonte: O autor, 2018.

O álcool é utilizado tanto para tornar a solução homogênea quanto como catalisador. Acabado o processo de saponificação, o condensador é retirado e então começa a etapa de evaporação dos líquidos, álcool e água, com o objetivo de poder recolher o tensoativo formado já que ele se deposita no fundo do balão.

Após a etapa de evaporação de líquidos, o tensoativo é submetido a mais um processo de aquecimento em estufa com a finalidade de secá-lo. O processo de secagem em estufa dura duas horas a uma temperatura de 90 °C. A Figura 07 evidencia o tensoativo no seu estado final.

Figura 07: Tensoativo pronto para uso na floculação iônica



Fonte: O autor, 2018.

4.2.PROCESSO DE ADSORÇÃO

Inicialmente, prepara-se o efluente (solução contaminada por VM) a partir de uma solução estoque de concentração de corante igual a 120 ppm. Logo após, as massas de tensoativo e CaCl_2 são pesadas de modo a obter as concentrações desejadas de tensoativo e cálcio, respectivamente, em solução. A massa de CaCl_2 é pesada de modo que a concentração de íons cálcio em solução seja metade da concentração de tensoativo, proporcionando a reação do tensoativo com o íon cálcio, resultando na precipitação do tensoativo. Essa proporcionalidade de 0,5 cálcio/tensoativo não afetará consideravelmente a eficiência do processo. Portanto, optou-se por usá-la afim de evitar o alto consumo de CaCl_2 (CAVALCANTE, 2018).

O tensoativo é então adicionado à solução efluente, dissolvendo-o nesta solução com auxílio de um agitador. O cálcio sempre deve ser adicionado após a dissolução completa do tensoativo, fazendo-o precipitar e formar os flocos de tensoativo. Este sistema é levado para agitação novamente por 5 minutos para promover a adsorção do poluente na superfície formada pelos flocos de tensoativo, removendo-o da água.

Logo após, as soluções são submetidas a uma centrifugação à 2000 rpm por 5 minutos em uma centrífuga, marca *OEM/Unbrand* modelo 80-2B Tabletop, com a finalidade de separar os flocos impregnados com o poluente da solução. Após a separação, as amostras da solução são analisadas em espectrofotômetro, marca *Gehaka* modelo UV-340G, a fim de determinar a concentração final de poluente no efluente.

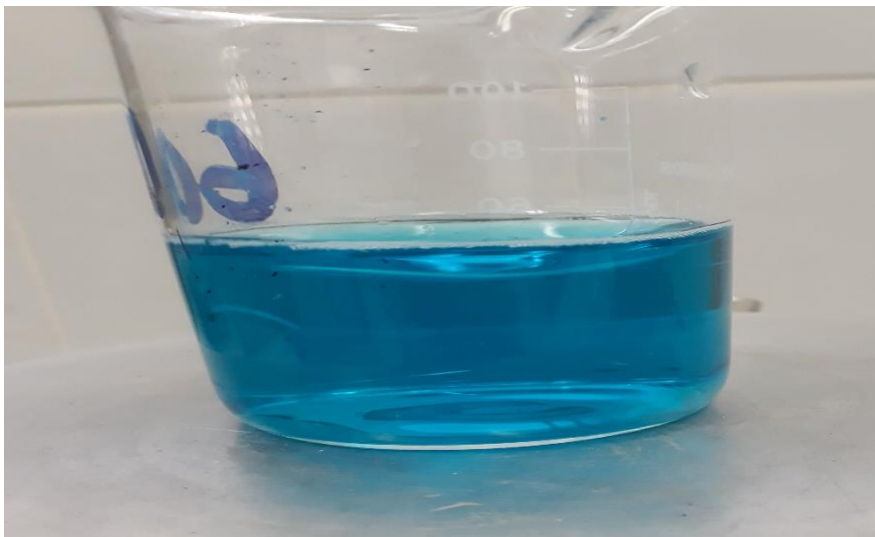
4.3.CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVO

Para análise do efeito da concentração de tensoativo será utilizada uma faixa de concentração de 500 a 2000 ppm, variando de 100 em 100 ppm e mantendo-se fixa a concentração do corante na solução em 10 ppm, foi adotada essa concentração como padrão pelos seguintes motivos: já é possível notar o quanto o corante turva a solução; economia de reagentes (Figura 08).

Essa etapa é feita da seguinte maneira: as massas de tensoativo e CaCl_2 para as respectivas concentrações são pesadas; prepara-se o efluente; dilui-se todo o tensoativo no efluente com ajuda de agitador magnético a 20 rpm; ajusta-se o pH para um valor de

pH 10; adiciona-se o CaCl_2 para que ocorra a floculação iônica ainda sob a agitação de 20 rpm; centrifuga o efluente. Logo após é feita a análise em espectrofotômetro da concentração final do efluente. As demais etapas são feitas de forma semelhante.

Figura 08: Solução de 10 ppm de VM antes da floculação iônica



Fonte: O autor, 2018.

4.4.CONCENTRAÇÃO DE CORANTE

No estudo da variação da concentração do VM em solução, usa-se uma faixa de concentração entre 10 ppm e 120 ppm, mantendo-se fixa a concentração de tensoativo em 1000 ppm. As amostras do efluente foram estudadas nas seguintes concentrações (10, 20, 40, 60, 80 e 120 ppm). A concentração de 120 ppm foi a maior concentração de VM porque essa concentração já é muito maior que a concentração dos corantes presentes em um efluente têxtil (SIRIANUNTAPIBOOM, 2006).

4.5.INFLUÊNCIA DOS ELETRÓLITOS

As águas residuais têxteis apresentam alta concentração de eletrólitos, que são empregados no tingimento dos tecidos. Para avaliar a influência dos eletrólitos, utiliza-se

NaCl a concentrações de (0,02; 0,08; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 M), a concentração da solução efluente é fixa em 10 ppm e a concentração de tensoativo fixa em 1000 ppm.

4.6. INFLUÊNCIA DO PH

Em experimentos para avaliar o efeito do pH, a solução do efluente foi fixada em concentração de 10 ppm e a concentração de tensoativo fixa em 1000 ppm. O processo é avaliado a pH 7-12,7. A etapa de ajuste do pH foi realizada após a adição do tensoativo ao efluente e antes da adição do CaCl_2 .

4.7. TEMPO DE CONTATO

Para analisar o tempo de contato, usou-se efluentes com as seguintes concentrações: 10, 20, 40, 60, 80 e 120 ppm. A concentração de tensoativo fixa em 1000 ppm e os períodos de contato foram de: 10, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos. Inicialmente, dissolve-se o tensoativo no efluente e em seguida se adiciona o CaCl_2 para promover a floculação iônica. Marca o tempo em que o processo começou e nos valores de tempo mencionados anteriormente se retira uma amostra de cada solução e se faz a análise espectrofotométrica.

4.8. CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO

A eficiência de remoção de corantes pode ser calculada usando a Equação 01:

$$\%Eficiência = \left(\frac{\text{Conc. Inicial de VM} - \text{Conc. Final de VM}}{\text{Conc. Inicial de VM}} \right) * 100\% \quad (01)$$

Sendo, Conc. Inicial de VM é a concentração inicial de VM e Conc. Final de VM é a concentração final de VM após a floculação iônica com tensoativo.

4.9. ANÁLISE DA ÁGUA

As águas pós tratamento também foram analisadas com o objetivo de dá algum destino a elas. Foram analisadas as águas usadas na etapa de concentração de tensoativo e efeito de eletrólitos, elas foram avaliadas separadamente visto que alguns parâmetros oferecem valores bastante diferentes.

4.10. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Para essa etapa foi avaliada o modelo de Langmuir, com concentrações de VM variando de 10 a 100 ppm, mantendo fixa a concentração de tensoativo em 1000 ppm e a temperatura de 25°C. A Equação 02 foi usada nessa etapa afim de saber qual a quantidade de VM adsorvida no equilíbrio.

$$q_e = \left(\frac{\text{Conc. Inicial de VM} - \text{Conc. Final de VM}}{MT} \right) * V \quad (02)$$

Sendo, q_e a capacidade de adsorção do tensoativo no equilíbrio (mg/g), MT a massa de tensoativo usada (g) e V o volume da solução de VM (L). O modelo de Langmuir é capaz de fornecer a capacidade máxima de adsorção do tensoativo, a constante de interação do VM/Tensoativo e o fator de separação, que está ligado ao grau de desenvolvimento da adsorção.

4.11. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Nessa etapa foram avaliados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, com concentração de VM fixa em 10 ppm, concentração de tensoativo em 1000 ppm, temperatura de 25°C e o tempo variando de 10, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 min. Foi feita uma solução para cada intervalo de tempo analisado.

A Equação 03 foi usada para saber a capacidade de adsorção do tensoativo em determinado momento.

$$qt = \left(\frac{\text{Conc. Inicial de VM} - C_t}{MT} \right) * V \quad (03)$$

Sendo, qt a capacidade de adsorção do tensoativo no tempo t (min) e Ct a concentração de VM no tempo t (ppm).

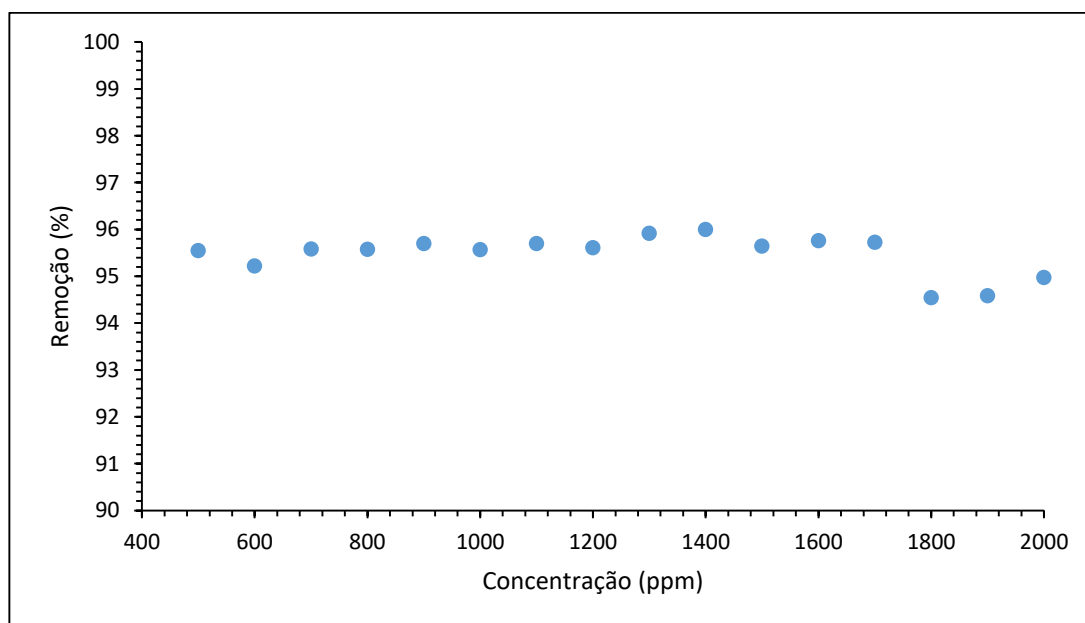
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, são apresentados os resultados para as análises mencionadas anteriormente (concentração de tensoativo, concentração de VM, eletrólitos, pH e tempo de contato). Os resultados foram excelentes, pois foi possível conseguir em média remoções de 95,60%.

5.1. CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVO

O Gráfico 01 apresenta os resultados da eficiência de remoção de VM em função da concentração de tensoativo. Nessa etapa, ajustou-se apenas o pH para 10, pois o VM sofre mudanças de coloração em pH acima de 10.

Gráfico 01: Eficiência de remoção vs. Concentração de tensoativo. Temperatura 25°C, pH 10



Fonte: O autor, 2018.

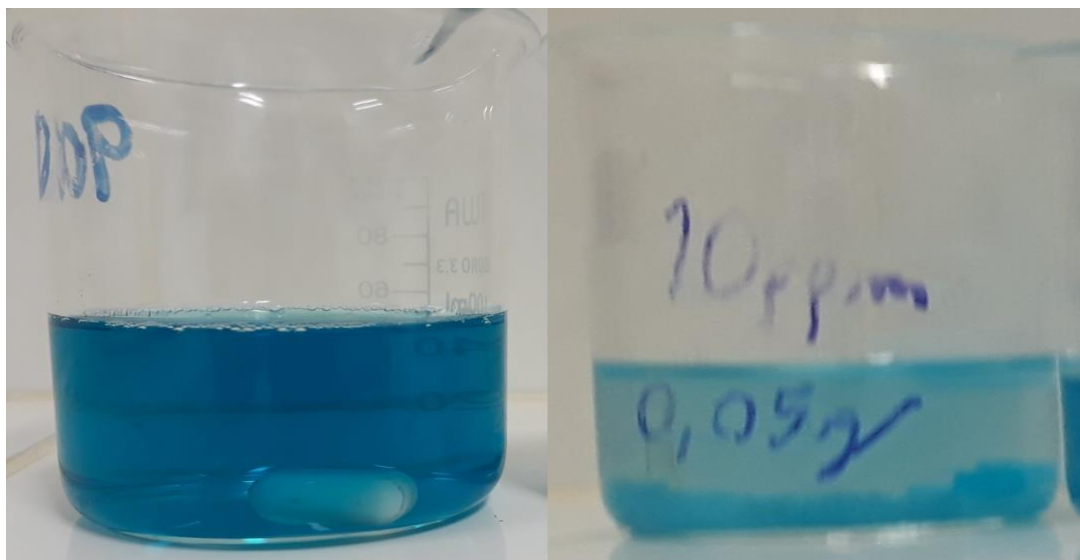
Conclui-se que a variação na concentração de tensoativo não altera consideravelmente a eficiência de remoção. Isso caracteriza, para este caso, uma floculação iônica independente da concentração de tensoativo na faixa estudada. Concentrações de tensoativo abaixo de 500 ppm torna o processo inviável, pois a

quantidade de tensoativo não é o bastante para produzir flocos capazes de serem separados por centrifugação devido à pequena dimensão do flocos.

Teixeira (2017) afirma que, a floculação iônica independe da concentração de tensoativo para o tratamento de azul de metileno, tendo uma eficiência média de 58,31% usando apenas os flocos de tensoativo sem nenhum ajuste.

Lima (2018) afirma que, a floculação iônica independe da concentração de tensoativo para o tratamento de solophenyl preto, tendo uma eficiência média de 95,48% usando apenas os flocos de tensoativo sem nenhum ajuste. A Figura 09 ilustra o efluente antes e depois do tratamento, respectivamente.

Figura 09: Tratamento do VM, antes e depois da floculação iônica

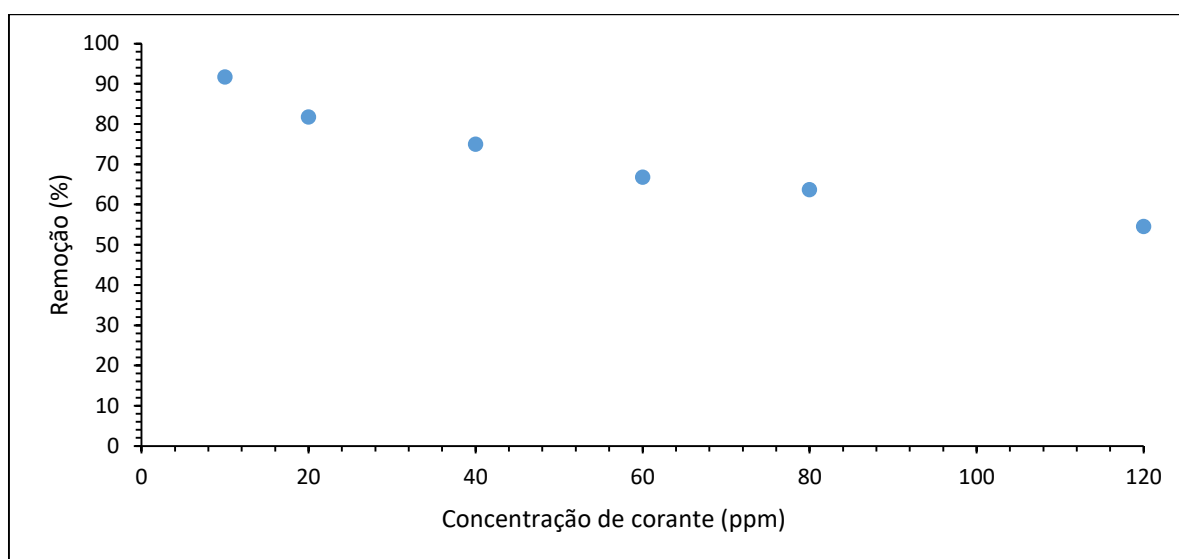


Fonte: O autor, 2018.

5.2.CONCENTRAÇÃO DE CORANTE

O Gráfico 02 exhibe o efeito da variação da concentração de VM sobre a eficiência de remoção de VM. A concentração máxima de VM em solução foi de 120 ppm porque essa concentração já é muito acima das concentrações de corantes em efluentes têxteis (MELO, 2015).

Gráfico 02: Eficiência de remoção vs. Concentração de VM. Temperatura 25°C, pH 10



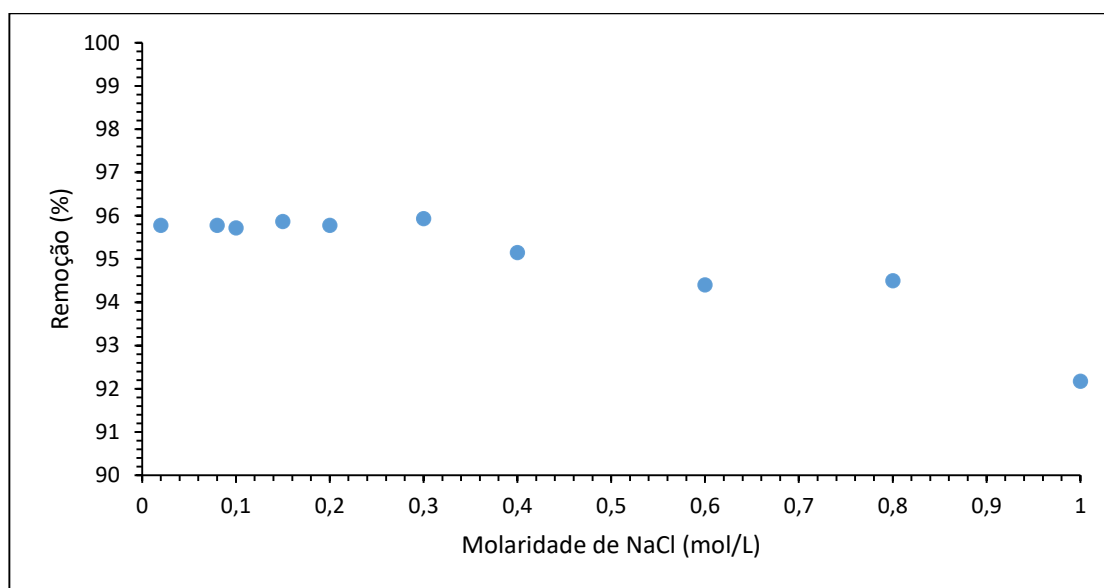
Fonte: O autor, 2019.

Conforme o Gráfico 02, conclui-se que mantendo fixa a concentração de tensoativo em 1000 ppm e variando a concentração de VM, os resultados diferem consideravelmente de cada concentração de VM. Isso ocorre, pois o tensoativo tem um limite de adsorção, consequentemente, aumentando sua eficiência em concentrações menores do poluente e diminuindo sua eficiência em concentrações maiores do VM. Esse limite de adsorção do tensoativo será calculado mais à frente na etapa de isoterma de adsorção.

5.3.INFLUÊNCIA DE ELETRÓLITOS

O Gráfico 03 apresenta os resultados da eficiência de remoção de corante para diferentes concentrações de NaCl. Foi notado estabilidade do tensoativo nessa concentração de VM perante a variação de concentração de eletrólitos, ou seja, a adição de NaCl não precipitou o tensoativo.

Gráfico 03: Eficiência de remoção vs Molaridade de NaCl. Temperatura 25°C, pH 10



Fonte: O autor, 2019.

A partir do Gráfico 03, conclui-se que o efeito de eletrólitos reduz a eficiência de remoção à medida que a quantidade de NaCl adicionada ao sistema aumenta. Porém, para este caso específico, essa redução não é tão significativa. Um dos fatores que pode influenciar é a estabilidade do tensoativo perante a presença de eletrólitos.

Para outros estudos, uma concentração de NaCl acima de 0,08 M já é o suficiente para fazer com que o tensoativo precipite antes mesmo da adição do CaCl_2 , tornando o processo de floculação iônica inviável (TEIXEIRA, 2017; LIMA, 2018; MELO, 2015).

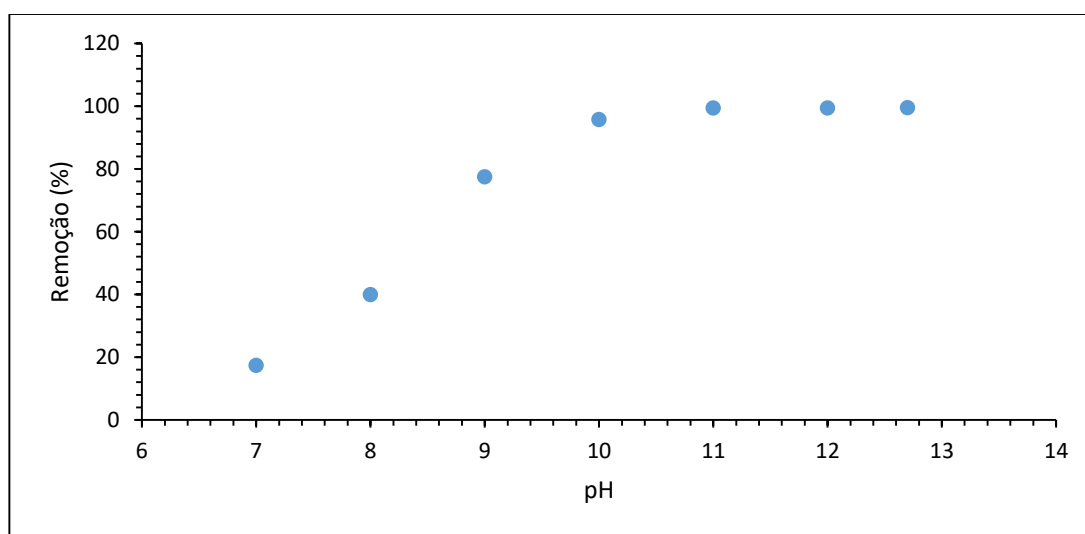
Os resultados mostram que a máxima eficiência de remoção (95,93%) se encontra em 0,3 M do NaCl e a menor eficiência de remoção (92,18%) em 1 M do NaCl, ambos para 1000 ppm de concentração de tensoativo.

O aumento da concentração de eletrólitos na solução reduz a formação de flocos, uma vez que a concentração mínima de cálcio necessária para causar precipitação aumenta graças a esse aumento de eletrólitos (MELO, 2015; STELLNER, 1989). Isto ocorre em virtude da redução da concentração de monômeros do tensoativo na solução quando NaCl é adicionado (MELO, 2015).

5.4.INFLUÊNCIA DO PH

O Gráfico 04 exibe o efeito da variação do pH na eficiência de remoção de VM. O pH foi avaliado no intervalo de 7 a 12,7. Em meios com o pH ácido ou neutro a tendência do tensoativo é sofrer uma desprotonação, consequentemente, parte do tensoativo vai continuar na sua estrutura estável e outra parte vai volta ao seu estado de ácido graxo, formando uma emulsão óleo em água (MELO, 2015). Dependendo da estrutura do tensoativo, o processo só é viável em pH 9 ou acima.

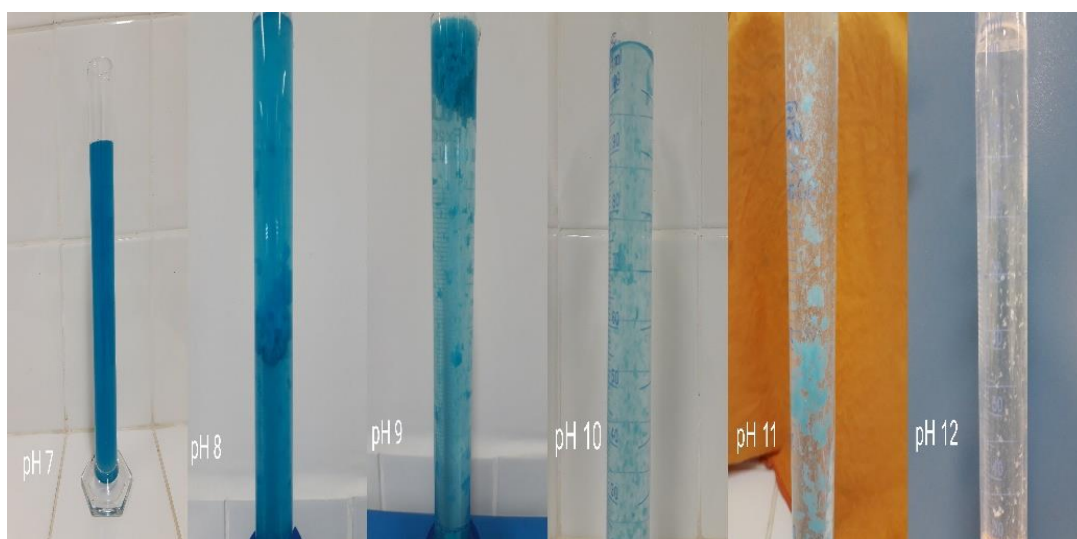
Gráfico 04: Eficiência de remoção vs. pH. Temperatura de 25°C



Fonte: O autor, 2019.

Durante as análises foi verificado que, sem ajuste do pH, as amostras apenas com o VM têm pH entre 7-8 e as amostras com efluente mais tensoativo têm pH aproximadamente 11, o que corresponde ao pH resultante das reações entre ácidos graxos com bases fortes. Baseado no Gráfico 04, pode-se concluir que as maiores remoções começam a partir do pH 11, a Figura 10 ilustra essa etapa do processo.

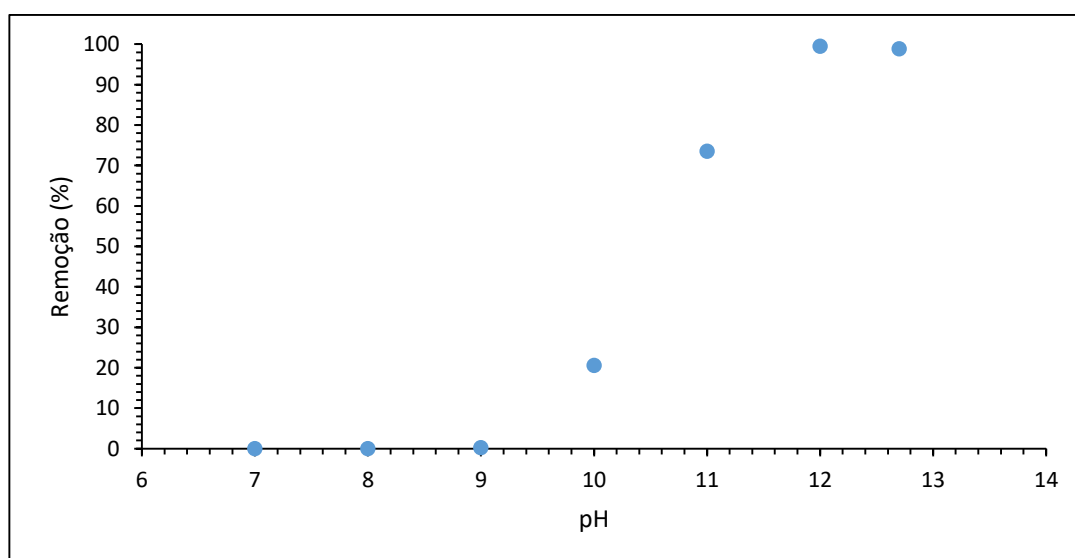
Figura 10: Floculação iônica para diferentes valores de pH



Fonte: O autor, 2019.

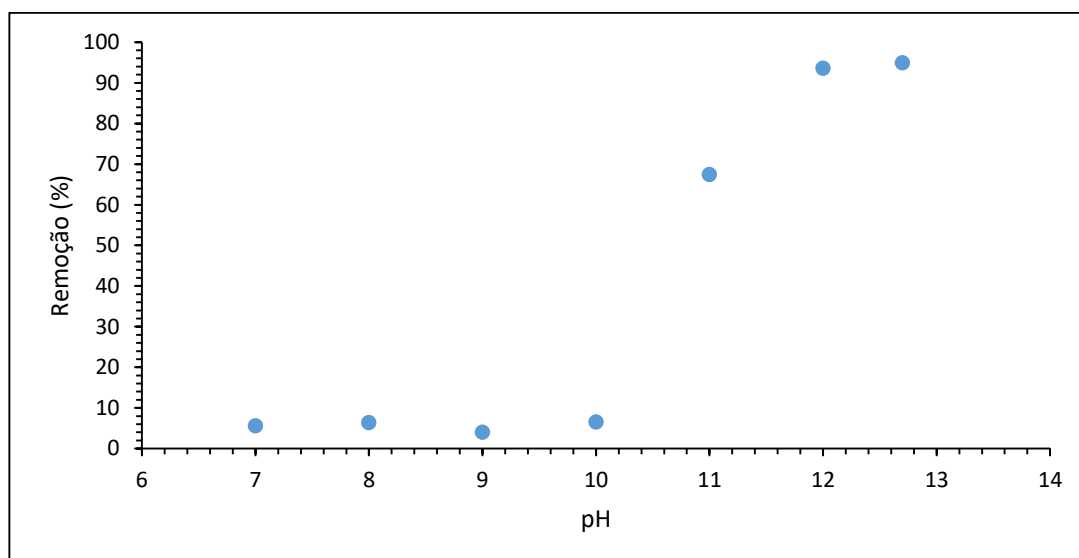
Porém, já é sabido que o VM apresenta colorações diferentes para diferentes valores de pH (Figura 11). Em razão disso, foi analisado também quanto a variação de pH afeta no resultado final, os Gráficos 05 e 06 expõe os comportamentos do VM em solução sem tensoativo nem cálcio e em solução contendo apenas o cálcio, respectivamente.

Gráfico 05: Eficiência de remoção vs. pH (sem tensoativo nem cálcio)



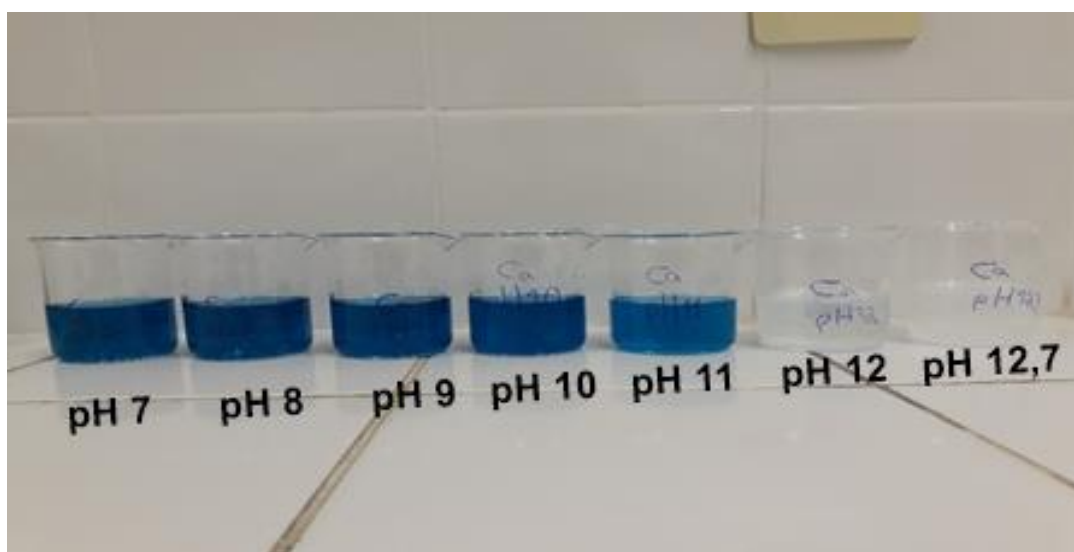
Fonte: O autor, 2019.

Gráfico 06: Eficiência de remoção vs. pH (sem tensoativo e com cálcio)



Fonte: O autor, 2019.

Figura 11: Comportamento do VM variando pH, sem tensoativo



Fonte: O autor, 2019.

A partir dos Gráficos 05 e 06, pode-se concluir que apenas a variação de pH afeta o resultado final. Todas as análises foram feitas em espectrofotômetro, consequentemente, os resultados a partir do pH 11 já recebem uma colaboração do pH para o resultado final.

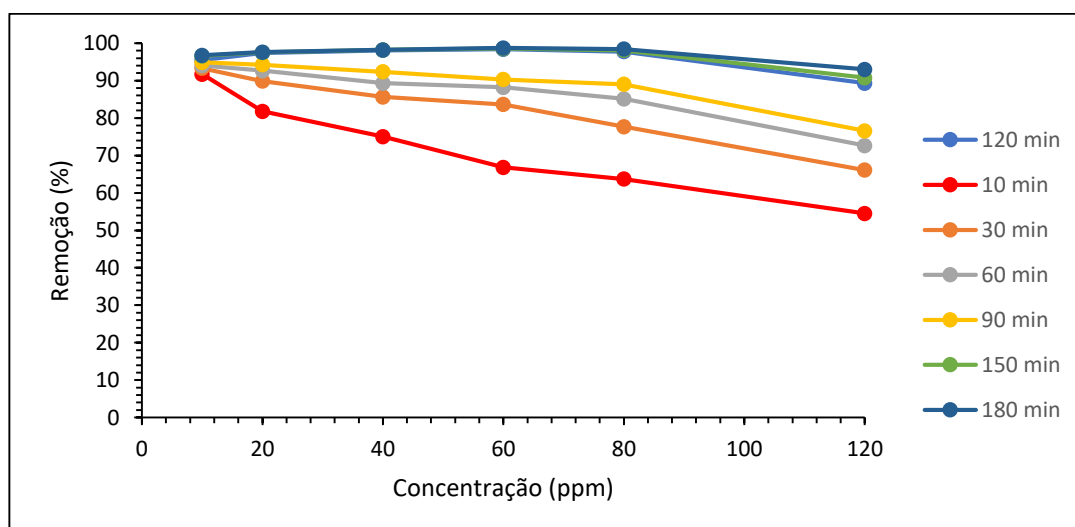
A partir do Gráfico 06, conclui-se que em pH 11 mesmo sem tensoativo houve uma remoção de VM de aproximadamente 67,48%, já em pH 12 e pH 12,7 para a mesma situação a remoção foi de aproximadamente 93,62% e 94,96%, respectivamente.

Portanto, para obtenção de resultados de remoção somente pelo uso do tensoativo em valores de pH acima de 10 é necessário utilizar um outro método analítico ao invés da espectrofotometria como por exemplo, a análise de COT (Carbono Orgânico Total).

5.5.TEMPO DE CONTATO

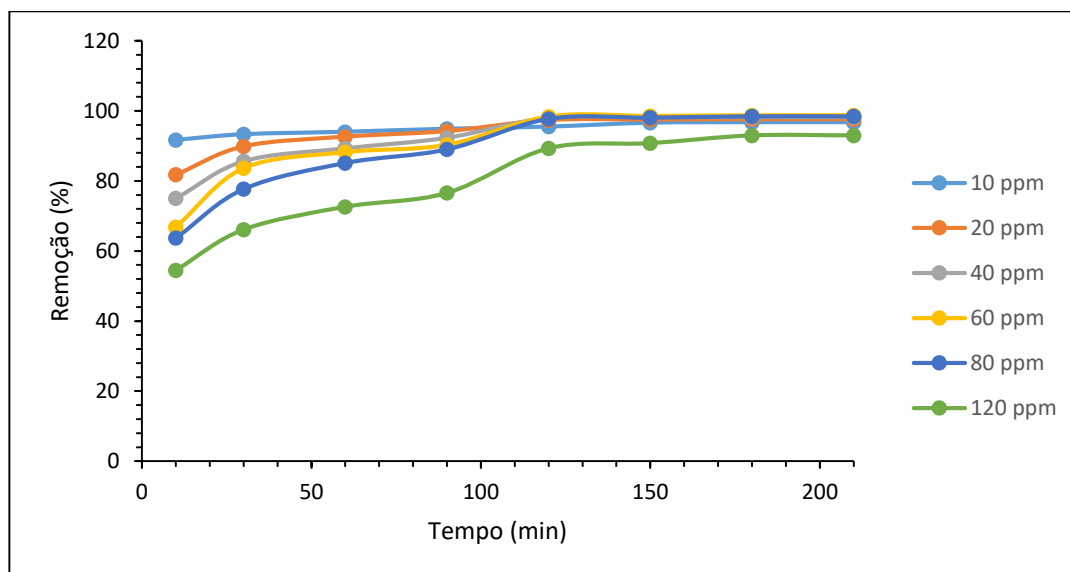
O Gráfico 07 apresenta os resultados da eficiência de remoção de uma faixa de concentração de VM em função do tempo de contato do efluente com o tensoativo e o Gráfico 08 apresenta os resultados para o tempo de equilíbrio de uma faixa de eficiência de remoção em função do tempo.

Gráfico 07: Eficiência de remoção vs. Concentração inicial de VM em diferentes tempos de contato. Temperatura de 25°C, pH 10



Fonte: O autor, 2019.

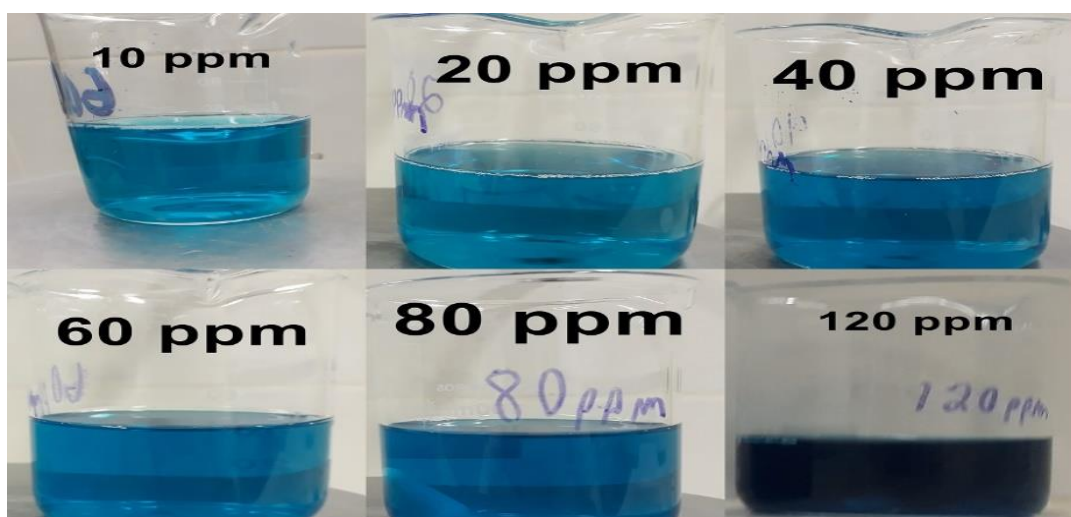
Gráfico 08: Eficiência de remoção vs. Tempo de equilíbrio (min) para diferentes concentrações iniciais de VM. Temperatura 25°C, pH 10



Fonte: O autor, 2019.

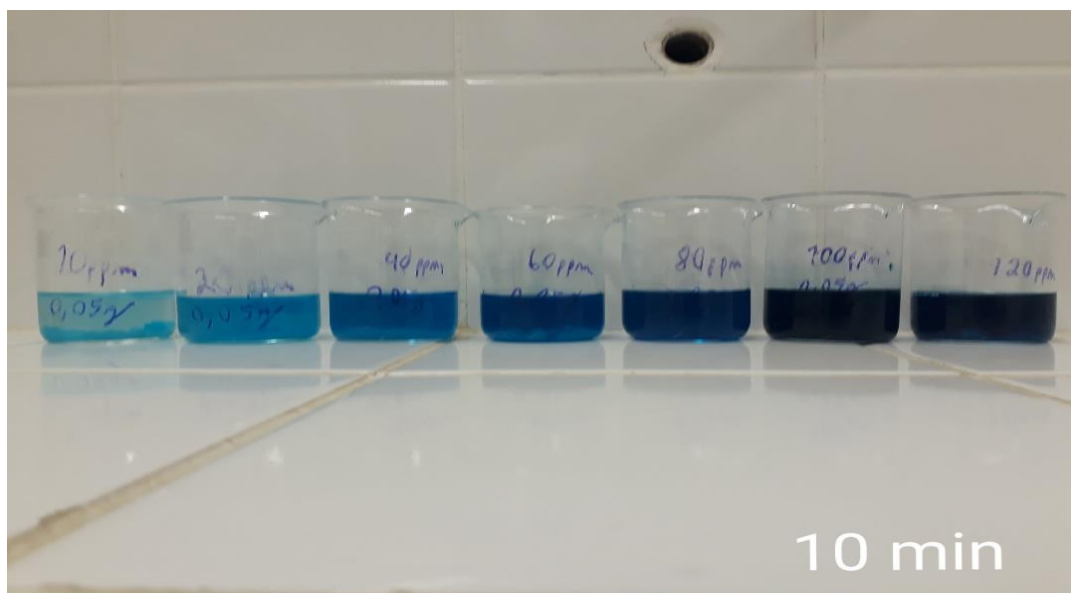
As Figuras 12, 13, 14 e 15 ilustram os resultados obtidos, respectivamente, para os seguintes casos: estado inicial das soluções (10, 20, 40, 60, 80 e 120 ppm), concentrações de VM decorridos 10 minutos; concentrações de VM decorridos 60 min e concentrações de VM após 180 minutos.

Figura 12: Soluções antes do tratamento



Fonte: O autor, 2019.

Figura 13: Tempo de contato do tensoativo mais efluente – período de 10 min



Fonte: O autor, 2019.

Figura 14: Tempo de contato do tensoativo mais efluente – período de 60 min



Fonte: O autor, 2019.

Figura 15: Tempo de contato do tensoativo mais efluente – período de 180 min



Fonte: O autor, 2019.

A partir do Gráfico 07 e da Figura 13, conclui-se que o tensoativo apresenta resultados ótimos no intervalo de 10 minutos para soluções de concentração de VM de 10 ppm, removendo até 91,69% do corante. Para concentrações acima desse valor, o tensoativo leva mais tempo para conseguir adsorver até atingir o equilíbrio.

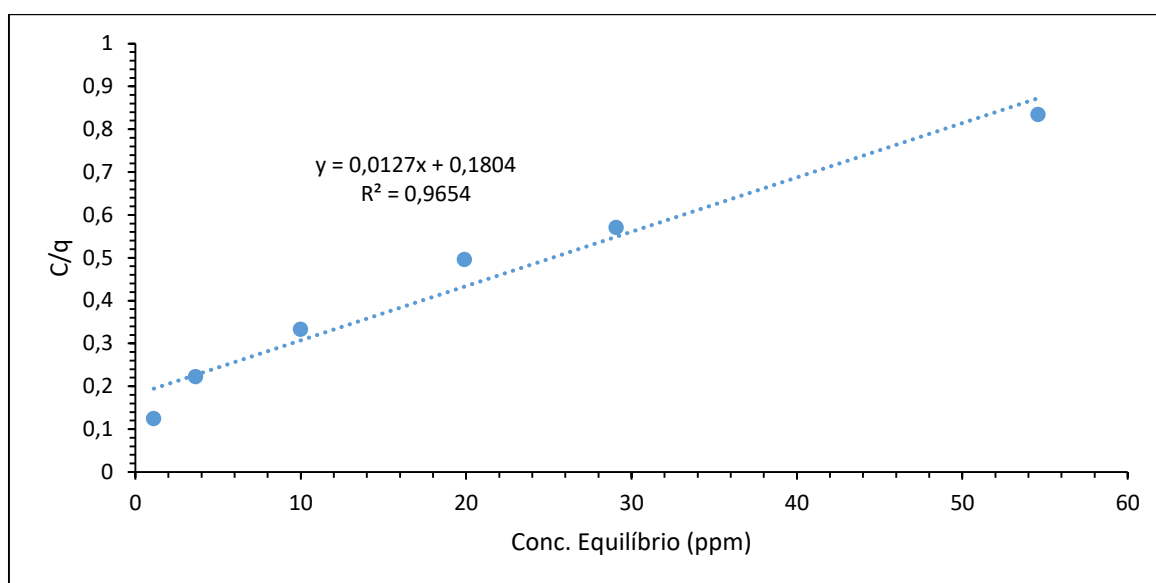
Enquanto que para a concentração de 10 ppm de VM o tensoativo consegue adsorver aproximadamente 91,69% nos primeiros 10 minutos, para a concentração de 120 ppm de VM o tensoativo consegue adsorver no máximo 93% após 180 minutos em contato com a solução.

A partir do Gráfico 08, conclui-se que o tempo para que o equilíbrio seja atingido é de aproximadamente 150 min e que quanto maior a concentração de VM, maior será o tempo para que se atinja o equilíbrio. Em 150 min, todas soluções já estão atingindo o equilíbrio, independente da sua concentração.

5.6.ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de Langmuir pode ser obtida através da construção de um gráfico de concentração final de VM dividida pela capacidade de adsorção no equilíbrio, representado por C/q no eixo y, em função da Conc. Final que está a seguir representada pelo Gráfico 09.

Gráfico 09: Isoterma de Langmuir. Temperatura 25°C, pH 10



Fonte: O autor, 2019.

É possível calcular k_L , constante de interação VM/Tensoativo, e $q_{\text{máx}}$, capacidade máxima de adsorção, a partir dos coeficientes linear e angular obtidos por regressão linear. Os valores desses parâmetros, tal como o valor de R^2 ajustado e do parâmetro RL (Fator de separação), que indica se o processo de adsorção é favorável ou não para cada valor de concentração inicial de VM, encontram-se na Tabela 01 e a Tabela 02 explica como interpretar o valor do fator de separação.

Tabela 01: Valores para isoterma de Langmuir

Parâmetro	Valor
$q_{\text{máx}}$	78,74 mg/g
k_L	0,07
RL	0,59
R^2	0,96

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 02: Comportamento do fator de separação

Fator de Separação	Comportamento
$0 < RL < 1$	O adsorvato prefere a fase sólida à líquida (adsorção favorável)
$RL > 1$	O adsorvato prefere a fase líquida à sólida (adsorção desfavorável)
$RL = 1$	Isoterma Linear

Fonte: O autor, 2019.

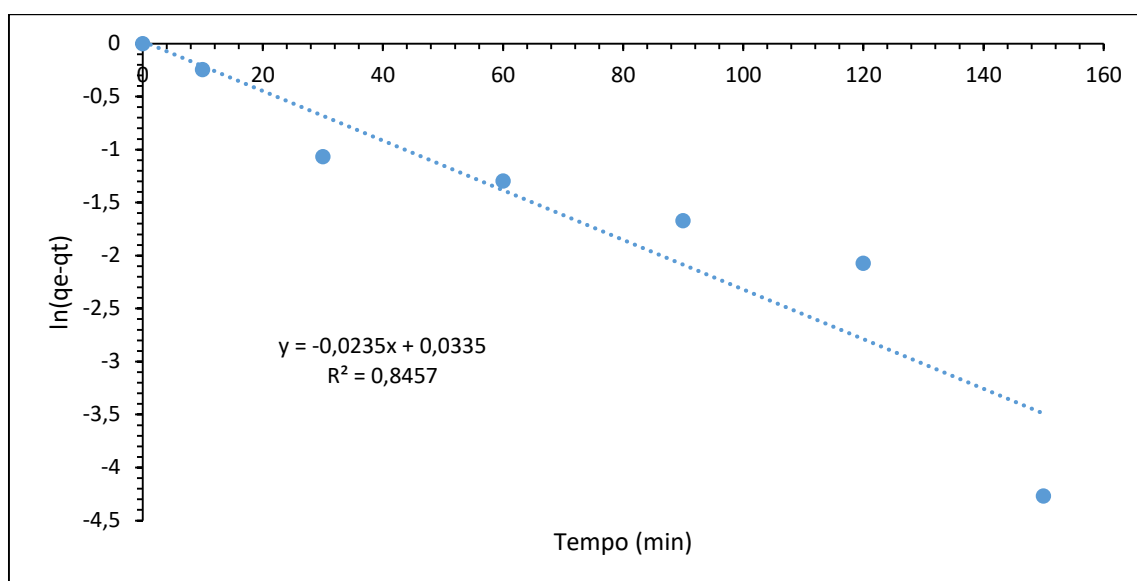
Os resultados obtidos indicam que o modelo de Langmuir se adequa a esse processo de adsorção, visto que o valor de R^2 é de 0,96. A capacidade máxima de adsorção é de aproximadamente 78,74 mg/g, a constante de interação VM/Tensoativo é de aproximadamente 0,07 e o fator de separação é de aproximadamente 0,59, indicando que o processo de adsorção entre o corante VM e o tensoativo é favorável (NASCIMENTO, 2014).

5.7.CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para a cinética de adsorção foram avaliadas os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os resultados para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Gráfico 10) podem ser obtidos de acordo com a equação de Lagergren linearizada, através da construção de um gráfico do logaritmo neperiano da diferença entre a capacidade de adsorção do tensoativo no equilíbrio pela capacidade de adsorção do tensoativo em um determinado tempo, representado por $\ln(q_e - q_t)$ no eixo y, em função do tempo (t) para cada valor de concentração inicial de VM.

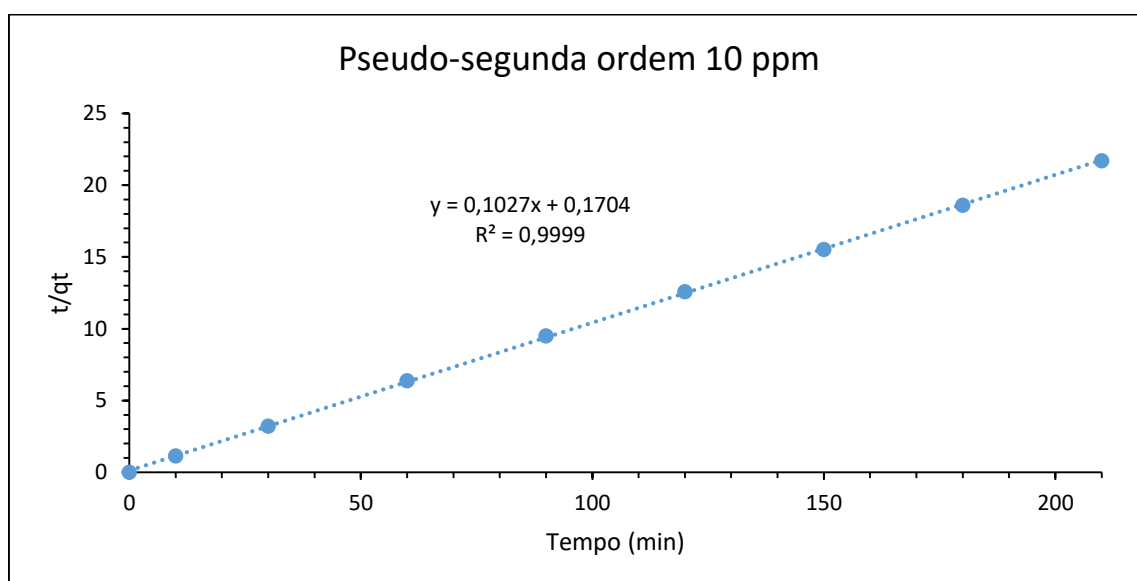
Os resultados para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Gráfico 11) podem ser obtidos usando a equação linearizada deste modelo, através da construção de um gráfico do período do tempo dividido pela capacidade de adsorção do tensoativo nesse período, representado por t/q_t no eixo y, em função do tempo (t) para cada valor de concentração inicial de VM.

Gráfico 10: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Temperatura 25°C, pH 10



Fonte: O autor, 2019.

Gráfico 11: Modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Temperatura 25°C, pH 10



Fonte: O autor, 2019.

Pela análise do valor de R^2 no Gráfico 10, verifica-se que os dados experimentais não se ajustam de maneira apropriada a esse modelo. A cinética de pseudo-primeira ordem é controlada pela difusão através da camada limite ao redor do sólido adsorvente (PLAZINSKI, 2009). Como esse modelo não apresentou um bom ajuste, concluir-se que a difusão não é a etapa determinante do processo em questão.

Analisando o valor de R^2 no Gráfico 11, verifica-se que os dados experimentais apresentam um ajuste adequado a esse modelo cinético. Então, o modelo cinético mais adequado para esse processo é o modelo de pseudo-segunda ordem.

Marco et al (2015) afirma que, para a adsorção do VM em meio aquoso utilizando um compósito ferromagnético, o modelo cinético que mais se adequa ao processo é o modelo de pseudo-segunda ordem.

5.8. ANÁLISE DA ÁGUA

Foram analisadas dois tipos de água, são elas: água com adição do NaCl (A1) e água sem adição do NaCl (A2). Essa análise foi feita com o objetivo de saber qual o destino da água após o tratamento de floculação iônica, se ela pode ser usada para algo sem a necessidade de fazer correções em seus parâmetros físico-químicos ou apenas ser descartada.

Os parâmetros analisados foram: pH, Condutividade Elétrica (CE), potássio (K^+), sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), Cloro Livre (CL), carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-), Razão de Adsorção de Sódio (RAS), dureza, cátions e ânions. Todos os valores estão dispostos nas Tabela 03 e Tabela 04.

Tabela 03: Parâmetros da análise de água 01

Identificação	pH	CE (dS/m)	K^+ (mmol/L)	Na^+ (mmol/L)	Ca^{2+} (mmol/L)	Mg^{2+} (mmol/L)
A1	9,7	29,60	0,91	111,17	14,10	3
A2	10,9	2,57	0,09	4,49	14,90	0,20
Ideal	6,5 a 8,5	0 a 3	Sem dados	0 a 9	Sem dados	Sem dados

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 04: Parâmetros da análise de água 02

Identificação	CL (mmol/L)	CO ₃ ²⁻ (mmol/L)	HCO ₃ ⁻ (mmol/L)	RAS	Dureza (mg/L)	Cátions (mmol/L)	Ânions (mmol/L)
A1	255	0,80	1,40	38	855	129,2	257,2
A2	19,20	0,80	1,90	1,6	755	19,7	21,9
Ideal	0 a 10	Sem dados	0 a 8,5	Sem dados	0 a 350	Sem dados	Sem dados

Fonte: O autor, 2019.

As afirmações dos valores ideais das tabelas anteriores são baseadas na *University of California Committee of Consultants*, de 1974, usado pela UFERSA para comparações das análises físico-química da água e sugestões para irrigação. A partir das Tabelas 03 e 04, conclui-se que a água com adição de NaCl (A1) não é uma boa água para irrigação, pois ela só está dentro da faixa de idealidade na quantidade de bicarbonatos (HCO₃⁻). Sendo assim, o destino dessa água seria somente para limpeza.

A água sem adição de NaCl (A2) é razoável para a irrigação, pois ela só não está dentro da faixa de idealidade do pH, CL e dureza. Sendo assim, sendo feita as correções necessárias nessa água seu destino pode ser a irrigação de capins e paisagismo.

Ainda sobre a A2, caso ela seja utilizada em processos industriais é recomendado fazer a correção da dureza, para que não haja incrustações no interior dos equipamentos e, conseqüentemente, não diminua a eficiência dos equipamentos e aumente o consumo de energia.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi avaliado a eficiência do tensoativo aniônico em remover o corante Verde de Malaquita (VM) da água. Os resultados mostram que o tensoativo tem uma eficiência de remoção do VM de aproximadamente 95,60% a temperatura de 25°C, com pH 10; A medida que a concentração de corante aumenta, a eficiência do tensoativo tende a diminuir devido a uma saturação dos sítios ativos; A adição de eletrólitos ao efluente diminui a eficiência do tensoativo, porém é uma redução mínima; O pH influencia no processo, visto que o VM apresenta colorações distintas para diferentes intervalos de pH. Valores de pH acima de 10 apresentam resultados que apenas a análise em espectrofotômetro não é o suficiente para se afirmar a eficiência de remoção, sendo necessário uma análise de carbono orgânico total; O tempo de contato é diretamente proporcional a concentração de VM, ou seja, quanto maior a concentração de VM mais tempo levará para que o equilíbrio seja atingido. O tempo de equilíbrio é de aproximadamente 150 minutos; O modelo de isoterma de Langmuir se adequa a esse processo de adsorção, tendo o valor do fator de separação igual a 0,59; O processo se adequa ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem; Após o tratamento, o destino da água sem adição de eletrólitos pode ser irrigação de capins e paisagismo, enquanto a água com adição de eletrólitos é viável usa-la apenas para limpeza.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Quím. Nova**, Mogi das Cruzes, v. 27, n. 5, p. 818-824, fev/jun. 2004.
- APOLÔNIO, L. F. *Desenvolvimento de método para pré-concentração e determinação de leuco verde malaquita e verde malaquita em águas por análise de imagem digital em superfície adsorvente*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa – UFV, Viçosa – MG, 2015.
- BBC NEWS. *Qual é a indústria que mais polui o meio ambiente depois do setor do petróleo?* Disponível em: <<https://g1.globo.com/natureza/noticia/qual-e-a-industria-que-mais-polui-o-meio-ambiente-depois-do-setor-do-petroleo.ghtml>>. Acesso em: 20 fev. 2019.
- BILANDZIC, N. et al. Malachite green residues in farmed fish in Croatia. **Food Control**, Zagreb, v. 26, n. 2, p. 393-396, jan/fev. 2012.
- CASTRO, H.F. *Processos Químicos Industriais II*. 2009. Disponível em: <[http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/apostila6Detergentes2009\[1\].pdf](http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/apostila6Detergentes2009[1].pdf)>. Acesso em: 21 fev. 2019.
- CAVALCANTE, P. R. M. et al. Removal of phenol from aqueous medium using micellar solubilization followed by ionic flocculation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Natal, v. 6, n. 2, p. 2778-2784, mar/abr. 2018.
- COSTA, A. P. J.; SILVA, A. L.; MARTINS, R. D. S. Um estudo sobre estações de tratamento de efluentes industriais e sanitários da empresa Dori Alimentos Ltda. **Regrad**, Marília-sp, v. 1, p. 6-22, jan./dez. 2009. Disponível em: <<file:///c:/users/cliente/downloads/165-1-584-2-10-20100301.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2019.
- DALTIN, D. *Tensoativos- química propriedades e aplicações*. 1ª Ed. São Paulo: Blücher, 2011.
- FDA - Food and Drug Administration. *Import Alert 16 - 131*. Disponível em: <http://www.accessdata.fda.gov/cms_ia/importalert_33.html>. Acessado em: 21 mar. 2019.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Quim. Nova**, Araraquara, v. 23, p. 71-78, jan/mar. 1999.
- JENNIFER. *Reação de saponificação*. 2014. Disponível em: <<http://manualdaquimica.uol.com.br/quimica-organica/reacao-saponificacao.htm#header>>. Acesso em: 29 mar. 2017.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova**, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan/jun. 2001.

LIMA, L. N. *Remoção do corante solophenyl preto utilizando floculação iônica*. TCC. Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFRSA, Pau dos Ferros – RN, 2018.

MARCO, C. et al. *Adsorção do corante verde de malaquita em meio aquoso utilizando um compósito ferromagnético*. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/319244220_Adsorcao_do_corante_verde_de_malaquita_em_meio_aquoso_utilizando_um_composito_ferromagnetico>. Acesso em: 28 fev. 2019.

MAXWELL. *Adsorção*. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14605/14605_5.pdf>. Acesso em: 24 fev. 2019.

MELO, R. P. F et al. Removal of direct Yellow 27 dye using animal fat and vegetable oil-based surfactant. **Journal of Water Process Engineering**, Natal, v. 7, n. 1, p. 196-202, 2015.

MELO, R. P. F. *Remoção de corantes utilizando tensoativos: extração por ponto de nuvem e floculação iônica*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN, 2015.

MIRZAJANI, R.; AHMADI, S. Melamine supported magnetic iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄@Mel) for spectrophotometric determination of malachite green in water samples and fish tissues. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Ahvaz, v. 23, p. 171-178, jul/ago. 2014.

NASCIMENTO, R. F. et al. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 1ª Ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OKPOKWASIL, G. C; OLISA, A. O. *Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo*. 2007. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_1_0072-2.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2019.

PERUZZO, L. C. *Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis – SC, 2003.

PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W., PLAZINSKA, A., Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.152, n.1–2, p. 2-13, 2009.

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

SANTOS, M. S. *Teoria de micelização: Propriedades de soluções de surfactantes via minimização da energia livre de Gibbs*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2014.

SILVEIRA, G. E. *Sistema de tratamento de efluentes industriais*. TCC. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre – RS, 2010.

SIRIANUNTAPIBOOM, S.; SADAHIRO, O.; SALEE, P. Some properties of a granular activated carbon sequencing batch reactor (GAC-SBR) system for treatment of textile wastewater containing direct dyes. **Journal of Environmental Management**, Bangkok, v. 85, n. 1, p. 162-170, 2006.

SRIVASTAVA, S.; SINHA, R.; ROY, D. Toxicological effects of malachite green. **Aquatic Toxicology**, Ballia, v. 66, n. 3, p. 319-329, abr/set. 2004.

STELLNER, K.L.; SCAMEHORN, J.F. Hardness tolerance of anionic surfactant solution. 1. Anionic surfactant with added monovalent electrolyte. **Langmuir**, v. 5, n. 1, p. 70–77, 1989.

TEIXEIRA, Y. N. *Floculação iônica de tensoativo de origem vegetal para remoção de azul de metileno*. TCC. Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Pau dos Ferros – RN, 2017.

TICHONOVAS, M. et al. Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. **Chemical Engineering Journal**, Kaunas, v. 29, n. 1, p. 9-19, mai/jun. 2013.