

**II-051 - AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA MARICULTURA
COMO ADSORVENTE DE CORANTE TÊXTIL****Tarsila Maíra Nogueira de Paiva**

Graduada em Engenharia Química pela Universidade Católica de Pernambuco (2007). Mestra em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2011). Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. Possui 15 publicações entre artigos em revistas, trabalhos completos e resumos em eventos.

Maria Thalita Siqueira de Medeiros

Aluna de Iniciação Científica (PIBIC/UFPE/CNPq) e Graduanda do curso de Química Industrial da UFPE.

Joelma Morais Ferreira

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1998), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (2001) e doutorado em Engenharia de Processos pela Universidade Federal de Campina Grande (2006). Atualmente faz Pós Doutorado pela Universidade Federal de Pernambuco na área de Meio Ambiente, é bolsista do Programa Nacional de Pós Doutorado (CAPES) e Co-Orientadora do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da UFPE.

Mauricio da Motta⁽¹⁾

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Católica de Pernambuco (1992), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (1995) e doutorado em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine (2001). Atualmente é professor adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco e dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia Química e em Engenharia Civil da UFPE. Pesquisador 2 do CNPq desde 2004

Endereço⁽¹⁾: Laboratório de Processos e Tecnologia Ambiental (LPTA) - Departamento de Engenharia Química - CTG - Universidade Federal de Pernambuco - Cidade Universitária - 50740-521 - Recife - Pernambuco - Brasil - Tel.: (81) 2126-7268 - Fax: (81) 2126-7278 - e-mail: mottas@ufpe.br

RESUMO

A contaminação de águas naturais tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Dentro desse contexto, o setor têxtil apresenta especial destaque por utilizar grandes quantidades de água e por gerar grandes volumes de efluentes, os quais apresentam composição extremamente heterogênea. A avaliação da remoção de cor de efluentes industriais é fundamental para o controle ambiental, uma vez que esse parâmetro interfere nos processos biológicos dos ecossistemas aquáticos. A remoção da cor desses efluentes tem sido tema de muitas pesquisas, mas o desafio consiste em encontrar um método seguro, eficaz e econômico capaz de tratar esses efluentes. Neste trabalho foi utilizada a técnica de adsorção para remoção do corante ácido Nylosan azul brilhante em um resíduo da malacocultura (produção de moluscos que, envolve o cultivo de moluscos bivalves), conchas de amêijoas. Os experimentos foram conduzidos em batelada utilizando as melhores condições encontradas através da técnica de planejamento fatorial: adsorvente calcinado a 1000 °C durante qualquer intervalo de tempo estudado (3h; 6,5h e 10h), quantidade de adsorvente 2 g, granulometria 100 mesh e agitação 400 rpm. Essa pesquisa foi realizada considerando um tempo de ativação das conchas de 10h para garantir a sua total calcinação. Os resultados demonstraram que as conchas de amêijoas são bons adsorventes para o corante em estudo

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, Nylosan, resíduo da malacocultura.

INTRODUÇÃO

A água é um fator limitante para o desenvolvimento urbano, industrial e agrícola nas regiões áridas e semi-áridas. Administradores governamentais e entidades gestoras de recursos hídricos procuram continuamente novas fontes de recursos para complementar a disponibilidade hídrica ainda disponível (MANCUSO; SANTOS, 2003).

Além de causarem poluição visual e prejuízos à biota aquática, estudos recentes têm mostrado que algumas classes de corantes podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos. Devido às implicações ambientais citadas, novas tecnologias têm sido estudadas para a degradação ou imobilização desses compostos em efluentes têxteis (RUTZ, 2008). Os maiores consumidores de água são a agricultura e as indústrias. A interação entre as atividades industriais e o meio ambiente tem sido tema de maior relevância política e social na atualidade, considerando que a água será provavelmente a matéria-prima de maior escassez no novo milênio (QUADROS, 2005).

O parque têxtil é um importante setor da economia brasileira, sendo que o Brasil é um dos dez maiores produtores mundiais de fios, tecidos e malhas, ocupando o terceiro lugar na produção de tecidos de algodão (RODRIGUES et al., 2010). Em contrapartida, as indústrias têxteis são responsáveis pelo uso intenso de corantes dos mais variados e pela produção de grande volume de efluentes de carga orgânica elevada com presença de corantes, os quais, durante o processo de tingimento, não se aderem à fibra e acabam sendo descartados juntamente com o efluente final, gerando sérios problemas ambientais devido à sua potente ação poluidora tanto no solo quanto na água (RODRIGUES et al., 2010).

Diferentes métodos tais como coagulação, flotação, oxidação química, filtração e degradação microbiana têm sido empregados para a remoção de corante a partir de águas residuais. Esses métodos podem sofrer uma ou mais limitações, não sendo bem sucedidos em remover completamente o corante dessas águas. Em contrapartida, a adsorção é um dos métodos promissores de tratamento, com uma alta eficiência, evitando subprodutos nocivos à água tratada (XIA et al, 2011).

A adsorção de corantes em vários materiais tem sido amplamente investigada. Estudos têm sido realizados a fim de diminuir o custo do tratamento. A maioria dos sistemas comerciais utiliza, atualmente, carvão ativado como adsorvente, mas possui a desvantagem de ser um material de custo elevado em relação a um adsorvente que provém de material de resíduo, por exemplo. Adsorventes não convencionais de baixo custo, incluindo materiais naturais e resíduos da indústria e da agricultura, têm sido propostos por vários pesquisadores, segundo Qiu et al. (2009).

O material selecionado para esse estudo de adsorção foi um resíduo da malacocultura (cultivo de moluscos bivalves). Essa atividade tem se destacado no Brasil devido ao seu potencial comercial, gerando empregos diretos e indiretos e contribuindo para o desenvolvimento social das comunidades produtoras (PETRIELLI, 2008).

A legislação vigente no país estabeleceu padrões para lançamento de efluentes na Resolução CONAMA nº 357/05, complementar à Resolução CONAMA nº 20/86, que classifica os corpos hídricos do território nacional em águas doces, salobras e salinas. Conforme essa resolução, o efluente descartado não pode alterar a classificação do corpo receptor, e de acordo com a classificação, a coloração no efluente deve ser desde virtualmente ausente até o máximo de 75 uH ou mg Pt-Co/L. Torna-se assim necessário, a submissão do efluente colorido a tratamentos para que sejam atendidos os padrões estabelecidos na legislação (MELO, 2007).

A princípio, a maricultura foi vislumbrada como uma alternativa de complementação de renda para os pescadores artesanais, mas, com o decorrer dos anos, passou a representar a principal fonte de renda e também um forte passivo ambiental próximo às áreas de concentração dessa prática (ICEPA, 2004).

A instrução normativa publicada pelo IBAMA, Instrução normativa nº 105 de 20 de julho de 2006, estabelece regras em relação ao destino de resíduos provenientes da atividade de malacocultura. O documento proíbe a deposição no mar de resíduos provenientes dessa atividade, como: conchas, restos de cordas, cabos e panos de rede. Nesse documento, consta que o empreendedor é responsável pela destinação dos resíduos oriundos de suas áreas de produção e pela retirada das estruturas de cultivo abandonadas em águas de domínio da União.

Para o cumprimento da determinação da destinação dos resíduos, a instrução normativa estabelece um prazo máximo de seis meses, que foi finalizado em 20 de janeiro de 2007. O descumprimento das condicionantes estabelecidas pela instrução normativa acarretaria o cancelamento da Licença Ambiental obtida ou TAC (Termo de Ajuste de Conduta), além de outras penalidades previstas no decreto nº 3.179 de 21 de setembro de 1999 e demais legislações (BOCCHESE, 2008).

Peña-Rodrigues et al. (2010) estudaram conchas de mexilhões calcinadas para remoção de mercúrio em águas contaminadas. Asaoca et al. (2009) investigaram concha de ostra triturada na adsorção de sulfeto de hidrogênio dissolvidos em águas. As conchas de ostras também foram avaliadas para serem utilizadas na construção civil por Yang et al. (2010). Petrielli (2008) estudou a viabilidade técnica da utilização comercial das conchas de ostras; os resultados demonstraram que tecnicamente, é possível transformar as conchas em produtos comercializáveis.

A utilização do resíduo da malacocultura como adsorvente (material alternativo e inovador) visa contribuir para o crescimento tecnológico e industrial da região, além de promover o gerenciamento adequado desses resíduos, reduzindo um passivo ambiental.

MATERIAIS E MÉTODOS

O Adsorvato

Foram preparadas soluções finitas do corante Nylosan azul brilhante N-FL sgr 180 (classificado como corante ácido metálico), gentilmente cedido pela Clariant. O comprimento de onda do corante no qual há uma absorbância máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) foi determinado através de um espectrofotômetro UV-Visível Thermo modelo Genesys 10, bem como, a curva de calibração e a determinação das concentrações de corantes durante a pesquisa. Como a absorbância segue a lei de Lambert-Beer, foi possível obter previamente uma curva de calibração de absorbância versus concentração.

O Adsorvente

Nos experimentos de adsorção, foi utilizado um resíduo da malacocultura, conchas dos mariscos Amêijoas coletadas no litoral norte de Pernambuco como material adsorvente. A preparação adequada para seu uso está descrita a seguir.

As conchas foram lavadas em água corrente para retirar o excesso de sal e resíduo orgânico. Posteriormente, foram secas em estufa por 3 horas a 60°C com o intuito de reduzir sua umidade, para dar prosseguimento ao processo de moagem.

O adsorvente foi triturado em moinho de rolos e em seguida em moinho de bolas para ser classificado em peneiras da série de Tyler de 20, 60 e 100 mesh. A Figura 1a e 1b ilustram as conchas de amêijoas “in natura” sem trituração e triturada, respectivamente. Na Figura 1c e 1d são mostradas as conchas classificadas em granulometrias de 20 e 100 mesh, respectivamente.



Figura 1: Conchas de amêijoas: (a) sem trituração (b) triturada em grandes partes, (c) classificadas a 20 mesh e (d) classificadas a 100 mesh.

Estudos iniciais indicaram a necessidade de um tratamento para as conchas de amêijoas, por apresentarem baixa eficiência de remoção quando “in natura”. Assim, foi realizado um planejamento fatorial com o intuito de avaliar o melhor tratamento térmico para uso desse resíduo como adsorvente.

Foram avaliadas várias condições de temperatura de ativação em forno mufla Quimis Q318M21, de acordo com o planejamento fatorial, de modo a se determinar o efeito da condição térmica na composição das conchas e nas propriedades adsorptivas do resíduo ativado, objetivando determinar a melhor condição em atendimento aos objetivos da pesquisa.

Estudos preliminares – Viabilidade do adsorvente para remoção do corante

Na fase inicial do trabalho, procurou-se verificar a viabilidade do resíduo da malacocultura “in natura” como adsorvente, para isso testou-se essa característica no estudo de remoção do corante Nylosan azul brilhante. A princípio foi verificado o comprimento de onda máximo para o pico de absorção máxima para o corante Nylosan que foi de 635 nm.

Inicialmente, realizaram-se ensaios preliminares para verificar se o resíduo adsorvente em estudo apresentava características adsorptivas para o corante Nylosan. Os ensaios foram realizados em batelada, utilizando uma série de frascos de Erlenmeyers de 125 mL, contendo 25 mL de solução de corante a uma concentração inicial de 15 mg.L⁻¹ e 0,5 g do adsorvente triturado “in natura”. Durante os ensaios cinéticos, foi utilizado resíduo com duas faixas de granulometria, Faixa A (entre 20 e 100 mesh) e Faixa B (superior a 100 mesh). As amostras foram colocadas em uma mesa agitadora sob agitação constante de 400 rpm por um período determinado (2, 5, 10, 30 e 50 minutos) e a uma temperatura média de 30 °C (PAIVA *et al.*, 2010). Ao término da agitação, as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm e filtradas em papel de filtro faixa azul. As concentrações finais foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Visível.

Foi avaliado o pH do sistema antes e após o processo adsorptivo. Ficou demonstrado que este parâmetro não variou o seu valor, fixado em 12,40.

Em processos adsorptivos é comum realizar a filtração da amostra após a adsorção para posteriormente fazer a leitura da amostra. Todavia, ressalta-se que os filtros podem adsorver o adsorvato e indicar falsos resultados. Nesse caso, foram realizados testes em duplicata, para obter uma correlação (fator) entre a concentração inicial e a concentração final após processo adsorptivo e filtração e, conseqüentemente, corrigir os resultados.

Foram preparadas soluções de corante em concentrações que variaram de 5 a 90 mg.L⁻¹ que foram deixadas sob agitação por 30 minutos. Após esse procedimento, as amostras foram filtradas em papel de filtro faixa azul, em seguida foram lidas em espectrofotômetro UV-visível no comprimento de onda de 635 nm.

Foi realizada uma regressão linear dos pontos obtidos no gráfico da concentração inicial pela concentração final após adsorção com filtração, e em seguida foi traçada uma reta que se ajustasse a esses pontos. O resultado obtido por esse ajuste com tendência a origem do gráfico, indicou um resultado de $y=1,1108x$ com um R² de 0,9991, obtendo-se o fator de 1,1108.

Planejamento Fatorial dos Experimentos

O efeito que as variáveis operacionais do processo (temperatura, tempo de contato, granulometria, agitação e quantidade do adsorvente) exercem sobre a variável de resposta (quantidade adsorvida) foi quantificado com base em experimentos estatisticamente planejados através da técnica de planejamento fatorial, na qual foi possível identificar e quantificar a influência das variáveis individuais e/ou combinadas sobre a variável de resposta, e com isso, construir um modelo estatístico que representasse apropriadamente o processo, descartando as variáveis de menor significância.

Durante esse estudo de otimização do processo de remoção do corante Nylosan utilizando um resíduo da malacocultura optou-se em elaborar dois planejamentos fatoriais, cujos objetivos foram a avaliação do efeito da temperatura e tempo de calcinação do adsorvente (planejamento I) e do efeito das variáveis de entrada durante o processo de adsorção (planejamento II)

Nos planejamentos experimentais I e II foi realizado o seguinte procedimento:

Em cada experimento, foi adicionado aos frascos de Erlenmeyers com o adsorvente, já pesado (0,5 g), 25 mL da solução de corante Nylosan a 15 mg.L⁻¹. A mistura (corante+adsorvente) foi colocada sob agitação em mesa agitadora Quimis Q225M a 400 rpm por 30 minutos a uma temperatura ambiente de 30°C aproximadamente. Após a adsorção, a mistura foi centrifugada a 5000 rpm durante 15 minutos. O sobrenadante foi filtrado em papel de filtro faixa azul. Essa ordem de separação do adsorvente-adsorvato foi respeitada para não ocorrer a colmatação do filtro. As concentrações finais foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Visível.

Planejamento experimental I – Efeito da temperatura e tempo de calcinação do adsorvente

Com o intuito de verificar o melhor tratamento térmico sobre o resíduo no processo adsorativo, foi realizado um estudo de planejamento fatorial, somando subsídios para avaliar uma melhor condição de trabalho com o adsorvente em um número reduzido de ensaios. Nesse estudo foram investigados o tempo de aquecimento (t) e a temperatura (T).

Foi realizado um planejamento fatorial 2² completo, acrescido de um ponto central. Todos os ensaios experimentais foram realizados em duplicata. Os níveis das variáveis estudadas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2².

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Tempo (horas)	3	6,5	10
Temperatura (°C)	500	750	1000

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e a resposta estudada foi a capacidade adsorativa, ou seja, quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do adsorvente (q_i), dada pela Equação 1.

$$Q = \frac{C_i - C_f}{M} \times V \quad (1)$$

Planejamento Experimental II – Efeito de variáveis no processo adsorativo

A capacidade adsorativa da concha de marisco foi avaliada pela técnica de planejamento experimental, onde foram investigados alguns dos principais fatores que mais influenciam no processo adsorativo: a quantidade do adsorvente (M), a velocidade de agitação (A) e a granulometria do adsorvente (G).

Para a variável tempo de contato, foram realizados os testes preliminares, os quais revelaram que a adsorção do corante sobre o adsorvente é rápida. Nesse estudo foram escolhidos os níveis para cada variável, conforme os critérios encontrados na literatura (PAIVA *et al.*, 2010).

As conchas foram tratadas termicamente de acordo com o melhor resultado obtido no planejamento fatorial I. Dessa forma foi realizado um planejamento fatorial 2³ completo, acrescido de um ponto central em triplicata, totalizando, assim, 11 experimentos. Os níveis das variáveis estudadas encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2³.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Massa (g)	0,5	1,25	2,0
Granulometria (mesh)	20	60	100
Agitação (rpm)	150	300	450

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e a resposta estudada foi a capacidade adsorativa, ou seja, quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do adsorvente (q_i).

RESULTADOS

Estudos preliminares

A Figura 2 representa a variação da concentração de corante no seio do líquido em função do tempo para as granulometrias Faixa A (entre 20 e 100 mesh) do resíduo da malacocultura “in natura”.

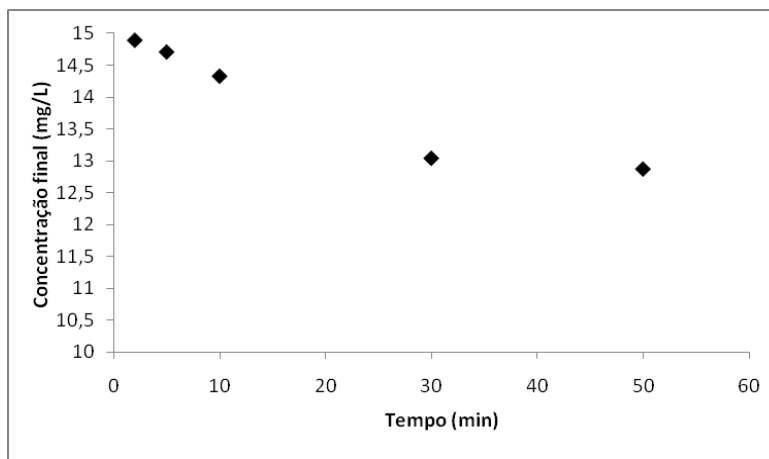


Figura 2: Variação da concentração de corante no seio do líquido em função do tempo para a granulometria Faixa A > 20 < 100 mesh (adsorvente “in natura”), $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, 400 rpm, 30° C.

A Figura 3 representa a variação da concentração de corante no seio do líquido em função do tempo para as granulometrias Faixa B (superior a 100 mesh) do resíduo da malacocultura “in natura”.

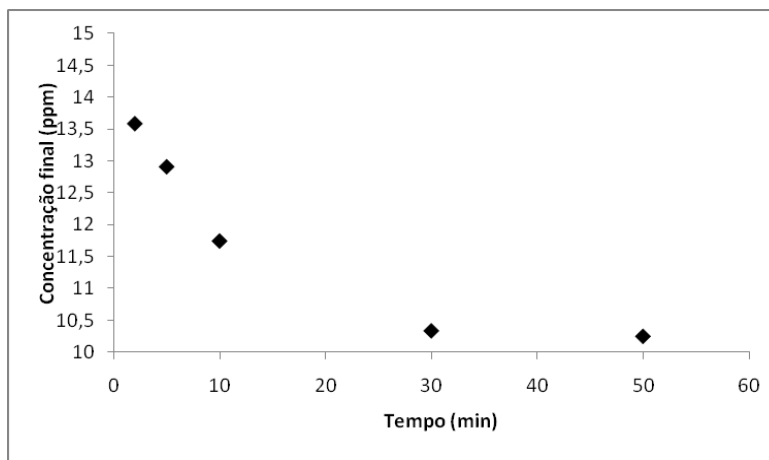


Figura 3: Variação da concentração de corante no seio do líquido em função do tempo para a granulometria Faixa B >100 mesh (adsorvente “in natura”), $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, 400 rpm, 30° C.

É possível observar, pela Figura 2 que ocorreu uma leve redução da concentração do corante no seio do líquido em função do tempo. Para a granulometria Faixa B (Figura 3), essa redução foi mais acentuada, caracterizando uma melhor adsorção com a granulometria Faixa B, ou seja, a granulometria de partículas menores.

Para as duas faixas de granulometria observa-se um aumento da capacidade da adsorção com o tempo, mostrando que o processo tende a entrar em equilíbrio acima dos 30 minutos para este estudo preliminar. Desta forma este tempo foi selecionado e utilizado para a otimização do processo através de um planejamento experimental.

Pela Figura 4 e 5 foi verificado que para a granulometria Faixa B a capacidade da adsorção foi maior do que para a Faixa A.

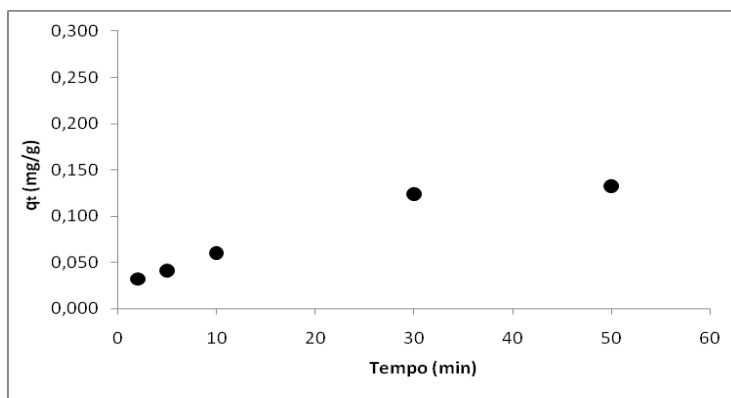


Figura 4: Perfil cinético de adsorção para o resíduo da maricultura com granulometria Faixa A >20 <100 mesh (adsorvente “in natura”), $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, 400 rpm, 30° C.

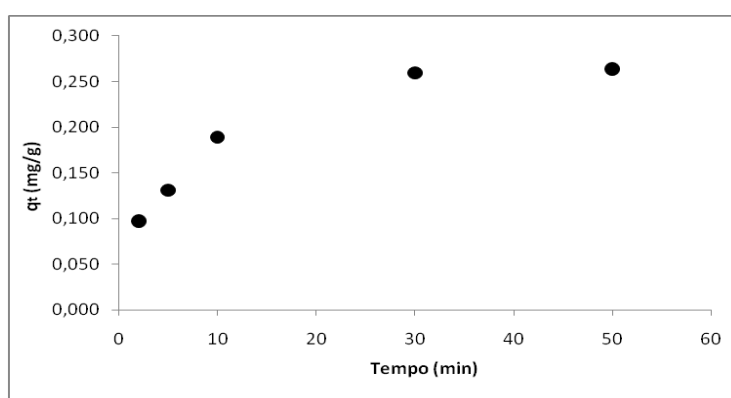


Figura 5: Perfil cinético de adsorção para o resíduo da maricultura com granulometria Faixa B > 100 mesh (adsorvente “in natura”), $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, 400 rpm, 30° C.

Planejamento fatorial dos experimentos

Com a utilização do planejamento experimental fatorial, foi possível fazer um estudo mais abrangente das variáveis independentes, realizando de maneira mais organizada, uma quantidade mínima de experimentos (BOX *et al.*, 1978; BARROS NETO *et al.*, 2007).

Nos planejamentos experimentais, foi utilizado o tempo de 30 minutos de adsorção estabelecido por estudos preliminares.

Planejamento experimental I – Efeito da temperatura e tempo de calcinação do adsorvente

Através desse estudo, foi possível avaliar o melhor tratamento térmico com o resíduo no processo adsorativo. A Tabela 3 apresenta a matriz de planejamento com a média dos resultados obtidos da variável resposta (q_t) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada, referente aos ensaios, utilizando as conchas de mariscos como adsorvente na remoção do corante Nylosan.

Tabela 3: Matriz de planejamento para um fatorial 2².

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	q_t (mg.g ⁻¹)
01	+	+	0,713
02	+	-	0,710
03	-	+	0,219
04	-	-	0,178
05	0	0	0,712
06	0	0	0,707

+) 1000 °C e 10 horas; -) 500 °C e 3 horas; 0) 750 °C e 6,5 horas

A Tabela 4 mostra a avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA), considerando as repetições dos experimentos, a qual indica que o modelo é estatisticamente significativo, segundo Barros Neto *et al.* (2007), pois ao serem comparados os valores dos testes F calculado e o tabelado obtém uma razão de 1,38 para a regressão e quando essa razão é maior que a unidade, o modelo é estatisticamente significativo. Além dessa análise, a ANOVA apresenta o coeficiente de correlação múltipla do ajuste do modelo (R^2) que foi igual a 0,82, o qual quanto mais próximo da unidade, mais ajustado são os dados experimentais ao modelo, e as variâncias explicáveis simples e máximas que quanto mais próximas de 100%, menos erros estarão sendo adicionados ao modelo, devido à falta de ajuste e a erros experimentais.

Tabela 4: Avaliação Estatística do Planejamento Experimental I.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,526214	3	0,1754
Resíduos	0,117086	5	0,0234
Falta de Ajuste	0,10330	1	0,1033
Erro Puro	0,01379	5	0,0028
Total	0,64	9	
$F_{\text{tabelado REG}}$	5,4095		
%Mx. Explicada	81,80		
%Mx. Explicável	97,86		
R^2	0,82		
$F_{\text{calculado}} \cdot F_{\text{tabelado}}^{-1}$			1,38

O modelo estatístico empírico obtido pela regressão dos dados experimentais com o parâmetro que apresenta efeito estatisticamente significativo está apresentado pela Equação 2. O primeiro parâmetro representa a média global da quantidade adsorvida, enquanto que o segundo parâmetro apresenta a influência positiva da temperatura sobre a quantidade adsorvida, ou seja, a quantidade adsorvida aumenta à medida que se eleva a temperatura.

$$q_t = 0,5062 + 0,2569 T \quad (2)$$

De acordo com os dados obtidos pelo planejamento experimental, foi possível comprovar através do gráfico de Pareto (Figura 6) que a temperatura foi a única variável que apresentou efeito estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95%. A variável tempo (t) e a interação entre as variáveis temperatura e tempo (1x2) não apresentaram efeito significativo nos níveis do processo estudado.

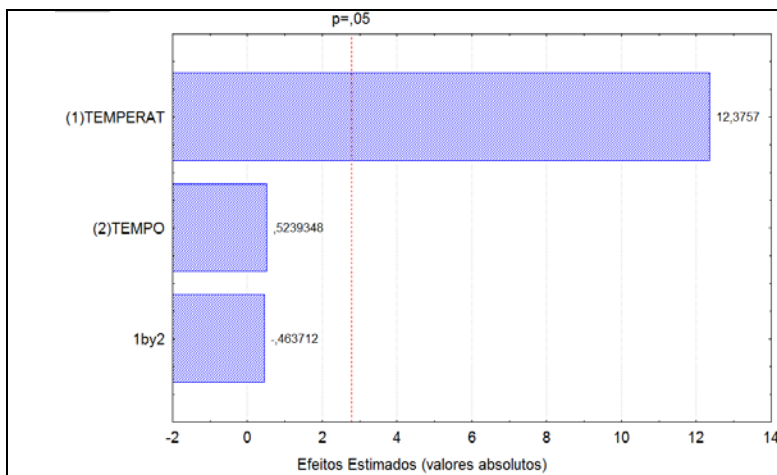


Figura6: Gráfico de Pareto referente ao planejamento experimental I.

A Figura 7 apresenta a superfície de resposta obtida com auxílio do software Statistic 5.0 através do uso dos dados obtidos experimentalmente, após uma otimização por planejamento fatorial 2^2 . Percebe-se que os maiores valores encontrados para a variável resposta (quantidade adsorvida de corante, q_t) foram para o nível superior da variável independente, temperatura, e para qualquer valor de tempo no intervalo estudado. A partir dos resultados obtidos nessa etapa, os experimentos posteriores foram realizados, utilizando conchas de amêijoas tratadas a 1000° C e no maior tempo estudado, 10h, para garantir a total calcinação desse adsorvente.

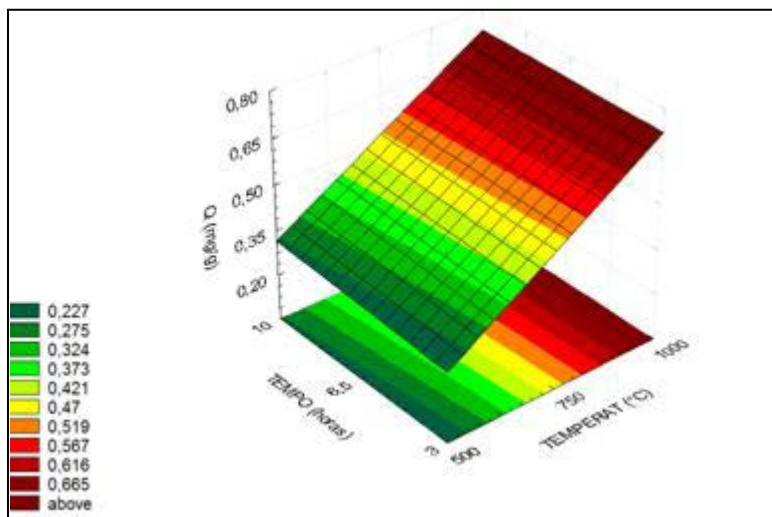


Figura 7: Superfície de resposta para a adsorção do corante Nylosan através de resíduo de malacocultura.

Pela Figura 8, observa-se a diferença de coloração das conchas de amêijoas “in natura” (a) e após tratamento térmico: após tratamento a 500 °C por 3 horas (b), a 500 °C por 10 horas (c) a 750 °C por 6 horas e 30 minutos (d), a 1000 °C por 3 horas (e) e a 1000 °C por 10 horas (f).



Figura 8. Adsorvente “in natura” (a) e submetido a diferentes tratamentos térmicos: (b) 500 °C por 3 horas, (c) 500 °C por 10 horas, (d) 750 °C por 6 horas e 30 minutos, (e) 1000 °C por 3 horas, (f) 1000 °C por 10 horas.

Planejamento Experimental II – Efeito de variáveis no processo adsorativo

A Tabela 5 apresenta a matriz de planejamento com a média dos resultados obtidos da variável resposta (q_t) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada, referente aos ensaios, utilizando as conchas de amêijoia termicamente tratadas como adsorvente na remoção do corante Nylosan.

Tabela 5. Matriz de planejamento para um fatorial 2^3 .

Ensaio	Massa (g)	Granulometria (mesh)	Agitação (rpm)	q_t (mg.g ⁻¹)
1	+	+	+	0,378
2	+	+	-	0,368
3	+	-	+	0,380
4	+	-	-	0,378
5	-	+	+	0,369
6	-	+	-	0,371
7	-	-	+	0,350
8	-	-	-	0,327
9	0	0	0	0,372
10	0	0	0	0,372
11	0	0	0	0,374

+) 2,0 g, 100 mesh, 450 rpm; -) 0,5 g, 20 mesh, 150 rpm; 0) 1,25 g, 60 mesh, 300 rpm

A Tabela 6 mostra a avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA), considerando as repetições dos experimentos. Pelos valores observados na Tabela verificou-se que, o sistema em estudo apresentou um elevado valor de % de variância explicável, ou seja, uma menor quantidade de resíduos, mostrando assim, um bom ajuste ao modelo matemático aplicado (Barros Neto et al 2007).

O teste F foi utilizado para investigar se o modelo proposto explica uma quantidade significativa de variação nos valores experimentais. O valor do teste F obtido a partir dos dados experimentais deve ser maior que o valor do teste F tabelado para que o modelo seja significativo, ou seja, válido estatisticamente, como foi o caso apresentado na Tabela 6, mostrando que o modelo linear encontrado (ao nível de 95% de confiança) foi estatisticamente significativo e altamente preditivo, conforme Barros Neto et al 1995.

Tabela 6: Avaliação Estatística do Planejamento Experimental II.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,004385	6	0,0007
Resíduos	0,000815	13	0,0001
Falta de Ajuste	0,00052	2	0,0003
Erro Puro	0,00030	13	0,00002
Total	0,01	21	
F _{tabelado} REG	2,91		
% Mx. Explicada	84,02		
% Mx. Explicável	94,20		
R ²	0,85		
F _{calculado} · F _{tabelado} ⁻¹			4,01

Através da regressão dos dados experimentais, foi possível obter um modelo matemático linear codificado para o sistema experimental analisado. Este modelo pode ser representado por uma equação empírica como a ilustrada na Equação 3.

$$q_t = 0,367 + 0,011 M + 0,0065 G + 0,0039 A - 0,00936 M G \quad (3)$$

Observa-se pela Equação 3 que o segundo termo representou uma influência positiva da quantidade de massa do adsorvente sobre a quantidade adsorvida, ou seja, à medida que se aumenta a quantidade de massa obtém-se um elevado valor de q_t . Este fato pode ser observado por se trabalhar dentro da faixa de condições ótima. O mesmo comportamento foi observado para o terceiro e quarto termos. A granulometria e a agitação exerceram efeito positivo na quantidade adsorvida (q_t), ou seja, quanto maior o mesh (menor granulometria) e a agitação, maior será q_t .

A influência dos efeitos significativos no modelo foi representada graficamente pelo gráfico de Pareto exposto na Figura 9, o qual comprova que a variável de maior influência nesse processo adsorptivo foi a quantidade de adsorvente (M), seguida do efeito da interação entre a quantidade de adsorvente (M) e granulometria (G) e depois apenas o efeito da agitação (A).

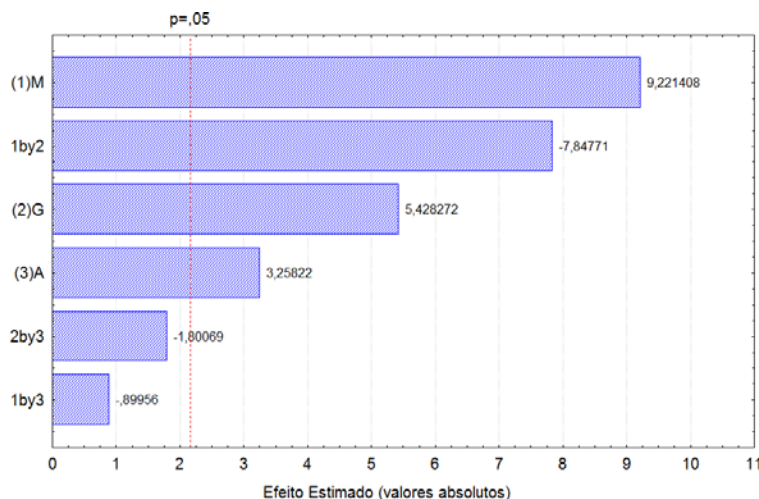


Figura 9: Gráfico Pareto referente ao Planejamento experimental II.

A Figura 10 mostra a superfície de resposta e as curvas de níveis gerada em Software Statistica for Windows 5.0, através do uso dos dados obtidos experimentalmente, após uma otimização por planejamento experimental 2³.

Na Figura 10, comprovou-se a influência significativa dos efeitos das variáveis, quantidade de adsorvente (M) e granulometria (G), apresentados no gráfico de Pareto (Figura 19). Com o aumento da quantidade de adsorvente e da granulometria em mesh obteve-se o valor máximo da quantidade adsorvida (q_t).

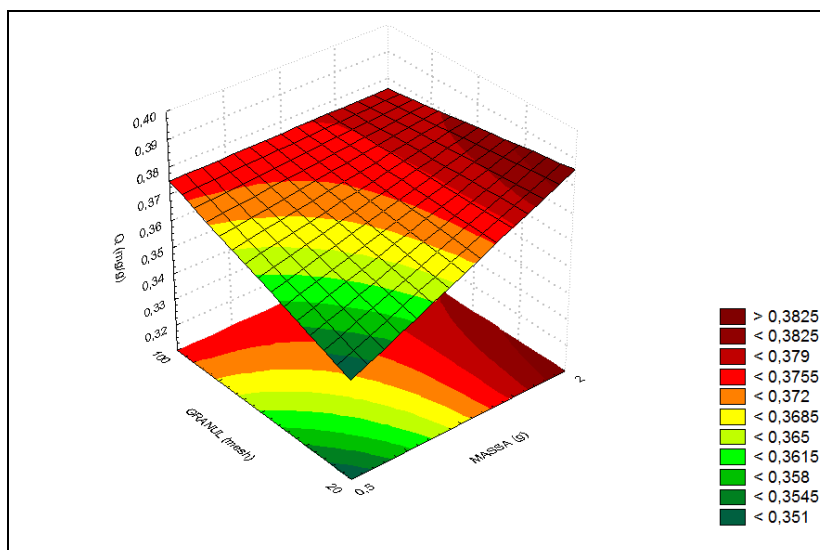


Figura 10: Efeito da quantidade de adsorvente (M) e granulometria (G) sobre a quantidade adsorvida do Nylosan por unidade de massa do adsorvente conchas de amêijoas.

O valor máximo da quantidade de corante adsorvida (q_i) foi de aproximadamente $0,378 \text{ mg.g}^{-1}$ nas seguintes condições: quantidade de adsorvente (M) 2,0 g, granulometria (G) 100 mesh e velocidade de agitação (A) 450 rpm.

CONCLUSÕES

Para as condições experimentais aplicadas neste trabalho constatou-se que o resíduo da maricultura apresentou uma boa capacidade de remoção do corante Nylosan e que o mesmo pode ser uma atrativa opção para remoção de corantes em efluentes de indústria têxtil, uma vez que se destaca pelo seu poder de aquisição ser relativamente baixo quando comparado com outros tipos de adsorventes.

Pelo método de planejamento experimental conclui-se que as variáveis que mais influenciam no processo de adsorção são a temperatura de ativação e a quantidade do adsorvente (M). As melhores relações entre a remoção do corante e capacidade de adsorção do adsorvente são obtidas com a concha ativada a 1000°C calcinadas a qualquer tempo no intervalo estudado (3h; 6,5h e 10h), quantidade de adsorvente (M) de 2 g, granulometria (G) de 100 mesh e velocidade de agitação (A) de 450 rpm. Essa pesquisa foi realizada considerando um tempo de ativação das conchas de 10h para garantir a sua total calcinação. O valor máximo da quantidade adsorvida nas condições estudadas foi de $0,378 \text{ mg.g}^{-1}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. v.1, 4.ed. Coleção Livros-Textos, Campinas: UNICAMP, 2007. 480 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Regional de Blumenau, Santa Catarina, 2006.
2. BOCCHESI, D. F.; ARAÚJO, E. M.; SANT'ANNA, F. S. P. Projeto valorização dos resíduos da maricultura: eliminação de matéria orgânica de conchas de ostras por processo biológico. Universidade Federal de Santa Catarina, 25f, Florianópolis-SC, 2008.
3. BORGES, S. Latão em Igarassu: Rio São Domingos tem até sofá. Recife, nov. 2010. Disponível em: <<http://migre.me/3MpFu>>. Acesso em: 02/12/2010.
4. BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. Statistics for Experimenters, New York, 1978.
5. ICEPA – Comissão Estadual de Planejamento Agrícola-SC. Síntese Anual da Agricultura Catarinense. Florianópolis-SC, 2004. 321p.
6. MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. Reuso de água. Barueri, 2003, 579 p.

7. MELO, C.; SILVA, Remoção de Cor de Efluente de Tinturaria em Leito Poroso, 2007, 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
8. PAIVA, T. M. N.; SILVA, D. F. S.; FERREIRA, J. M.; SILVA, M. C. L.; SOBRINHO, M. A. M. Avaliação da utilização do caule da baronesa como adsorvente de corante têxtil. In: X Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Maceió-AL, 2010.
9. PEÑA-RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; NÓVOA-MUÑOZA, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZA, M.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E. Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. *Journal of Hazardous Materials*. v. 180, p. 622-627, 2010.
10. PETRIELLI F. A. S. Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha, Florianópolis, Santa Catarina. 2008, 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2008.
11. QIU, M.; QIAN, C.; XU, J.; WU, J.; WANG, G. Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite. *Desalination*. v. 243, p. 286-293, 2009.
12. QUADROS, S. S. Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão. 2005, 110f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau-SC, 2005.
13. RODRIGUES, K.; VIDAL, C. B.; BARBOSA, B. A. A.; WANDERLEY C. R. P.; DUARTE, I. C. S.; MARINHO, G. Viabilidade do tratamento de água residuária sintética têxtil em reator aeróbio de leito fixo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v. 15. n. 1, p. 99-106, 2010.
14. RUTZ, E. G.; CARVALHO, C. F.; PIRES, C. S.; CURIEL, G.L. Adsorção do corante têxtil Amarelo remazol usando um dos rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente. *Revista Escola de Minas*. v. 61. n. 4, p. 443-448, 2008.
15. YANG, E.; KIM, M.; PARK, H.; YI, S. Effect of partial replacement of sand with dry oyster shell on the long-term performance of concrete. *Construction and Building Materials*. v. 24, p. 758-765, 2010.