

PATRICIA CAROLINE CERVELIN

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE COMERCIAL REATIVO AZUL 5G
UTILIZANDO MACRÓFITA *Salvinia* sp.**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos.**

Orientador: Prof^a. Dra. Márcia Fagundes Klen
Co-orientadora: Prof^a. Dra. Márcia T. Veit

**TOLEDO – PR
2010**

PATRICIA CAROLINE CERVELIN

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE COMERCIAL REATIVO AZUL 5G
UTILIZANDO MACRÓFITAS *Salvinia* sp.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Oeste do Paraná - UNIOESTE.

Aprovado em 18 de Fevereiro de 2010

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Márcia R. Fagundes Klein - UNIOESTE

Prof^a. Dra. Márcia Teresinha Veit - UNIOESTE

Prof. Dr. Fernando Palú - UNIOESTE

Prof^a. Dra. Rosângela Bergamasco - UEM

Dedico este trabalho aos meus pais, Vitor e Sara, por todo amor, incentivo e apoio em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida, e principalmente, pela força e a coragem na superação dos momentos difíceis;

À minha família, pai e mãe, irmãos, meus avós, e meus tios, em especial meu tio Juliano, pelo apoio e dedicação para que este sonho se realizasse, amo todos vocês;

Às minhas queridas amigas pela paciência e força em todas as etapas desse trabalho;

Às professoras Márcia Fagundes e Márcia Veit pela orientação, ensinamentos, e por terem acreditado em mim quando eu mesma não achava que seria possível;

A Tatiane Barbiero, aluna da graduação, que teve um papel muito importante para a concretização desse trabalho;

À família Dalla Costa pelo apoio e acolhimento no momento em que mais precisei;

Ao departamento da Engenharia Química, e seu funcionários, Cleusa e Dirce, e os técnicos Paulo e Juliana, pela ajuda e apoio técnico.;

À empresa Texpal Química S/A pelo fornecimento das amostras de corante;

Ao CPAA de Toledo, pelo fornecimento da macrófita *Salvinia* sp., fundamental para a concretização deste trabalho.

*“Todas as coisas são possíveis para aquele
que crê.”*

São Bernardo de Claraval

RESUMO

Entre os principais contribuintes para a contaminação de águas por resíduos industriais pode-se citar a indústria têxtil. O setor têxtil é conhecido pela elevada utilização de produtos químicos, como os corantes, e gerador de grandes volumes de efluente. O corante têxtil é um produto de alta toxicidade, sendo que em sua maioria são considerados carcinogênicos. Desta forma a remoção de corantes em efluentes industriais é de grande interesse, uma vez que esse contaminante pode afetar a transparência da água, a solubilidade dos gases nos corpos receptores e alterar os processos de fotossíntese. Mesmo com variadas tecnologias para remoção de corante do efluente, como carvão ativado, são raros os estudos que tem analisado a capacidade de remoção de corantes por origem biológica, o que diminuiria os custos de tratamento desse resíduo. Desta forma o processo de biossorção empregado neste trabalho teve por objetivo investigar a aplicação da macrófita *Salvinia* sp. *in natura*, e pré-tratada em meio básico com NaOH, e em meio ácido com H₃PO₄, como biossorvente de baixo custo para a remoção do corante comercial reativo Azul 5G. O efeito do pH e da temperatura foi investigado no processo de biossorção e mostraram ser variáveis que afetam a capacidade de remoção do corante da solução. Os dados de adsorção de equilíbrio foram ajustados empregando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips foram utilizados para descrever os dados experimentais de equilíbrio do processo de biossorção. Os parâmetros termodinâmicos do processo de biossorção foram obtidos. Os resultados demonstraram que o equilíbrio do sistema foi atingido em aproximadamente 48 horas de contato, com remoção de corante Azul 5G de 98,35% para a *Salvinia* sp. *in natura* e 97,06% para a *Salvinia* sp. pré-tratada com NaOH, em pH 1 e temperatura de 60°C, e remoção de 96,42% para a *Salvinia* sp. pré-tratada com H₃PO₄ em temperatura de 45°C. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou ajuste satisfatório com os dados experimentais. Entre os modelos estudados, a isoterma de Langmuir e Sips descreveram satisfatoriamente os dados experimentais para as três biomassas estudadas, apresentando capacidade máxima de

adsorção de 24,26 mg/g e 24,83 mg/g, para Langmuir e Sips, respectivamente, à temperatura de 30°C para a biomassa pré-tratada em meio básico. O estudo dos parâmetros termodinâmicos de bioadsorção do corante Azul 5G demonstrou que a bioadsorção é de natureza endotérmica e demonstra grande afinidade entre a biomassa e o corante. Este estudo verificou que a biomassa da macrófita *Salvinia* sp. pré-tratada com NaOH apresenta potencial de aplicação na remoção do corante reativo Azul 5G, como adsorvente alternativo e de baixo custo.

Palavras-chave: Bioadsorção, *Salvinia* sp., Azul 5G, corante têxtil.

ABSTRACT

Among the main contributors to the contamination of water by industrial waste is the textile industry. The textile sector is a major producer of chemicals, such as colors, and generator large volumes of effluent. The textile dye is a product of high toxicity, and most of them are considered carcinogenic. Thus the removal of dyes in industrial effluents is of great interest, since such contaminants can affect water clarity, the solubility of gases in receiving bodies and change the processes of photosynthesis. In addition there are technologies for the removal of dye of effluent, such as activated charcoal, few studies have examined the ability of dye removal by biological origin, which would decrease the cost of treating this waste. Thus the process of biosorption used in this study was to investigate the application of macrophyte *Salvinia* sp. *in nature* and pre-treated in a basic with NaOH, and an acid with H₃PO₄, as low cost biosorbent for the removal of dye Blue 5G. The effect of pH and temperature was investigated in the biosorption process and proved to be variables that affect the ability to remove the dye solution. The adsorption data were adjusted to balance using the kinetic models of pseudo-first order and pseudo-second order. The models of adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich and Sips were used to describe the experimental data of equilibrium of biosorption process. The thermodynamic parameters of biosorption process were obtained. The results showed that the balance of the system was reached in approximately 48 hours of contact, with removal of dye Blue 5G of 98.35% for the *Salvinia* sp. *in nature*, at pH 1 and temperature of 60°C and 97.06% for the *Salvinia* sp. pre-treated with NaOH, 96.42% for the *Salvinia* sp. pre-treated with H₃PO₄ at a temperature of 45°C. The model of pseudo-second order showed satisfactory fit with experimental data. Among the models studied, the Langmuir isotherm described excellently the experimental data for the three biomasses studied, with maximum adsorption capacity of 24.26 mg/g at 30°C for biomass pre-treated in basic mean. The study of thermodynamic parameters of biosorption of dye Blue 5G showed that biosorption is endothermic nature and has a great affinity between the biomass and dye. This study found that the biomass of macrophyte *Salvinia* sp. pré-treated with

NaOH has potential application in the removal of reactive dye Blue 5G, as alternative adsorbent and low cost.

Key-words: Biosorption, *Salvinia* sp., Azul 5G, textile dye.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura molecular do corante reativo Azul 5G	30
FIGURA 2 - Cinética de remoção de corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita <i>Salvinia</i> sp. <i>in natura</i> em diferentes valores de pH iniciais (T = 30°C, 100 rpm).....	46
FIGURA 3 - Cinética de remoção de corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita <i>Salvinia</i> sp. pré-tratada com NaOH em diferentes valores de pH iniciais(T= 30°C, 100 rpm).....	47
FIGURA 4 - Cinética de remoção de corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita <i>Salvinia</i> sp. pré-tratada com H ₃ PO ₄ em diferentes valores de pH iniciais (T= 30°C, 100 rpm)	48
FIGURA 5 - Cinética de remoção de corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita <i>Salvinia</i> sp. <i>in natura</i> em diferentes temperaturas (pH = 1,0, 100 rpm).....	53
FIGURA 6 - Cinética de remoção de corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita <i>Salvinia</i> sp. pré-tratada com NaOH em diferentes temperaturas. (pH = 1,0, 100 rpm).	54
FIGURA 7 - Cinética de remoção de corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita <i>Salvinia</i> sp. pré-tratada com H ₃ PO ₄ em diferentes temperaturas. (pH = 1,0, 100 rpm)	55
FIGURA 8 - Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos para o corante Azul 5G em pH 1 (a), pH 2 (b) e pH 3 (c) para a biomassa <i>in natura</i>	59
FIGURA 9 - Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos para o corante Azul 5G em pH 1 (a), pH 2 (b) e pH 3 (c) para a biomassa pré-tratada com NaOH.....	61
FIGURA 10 - Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos para o corante Azul 5G em pH 1 (a), pH 2 (b) e pH 3 (c) para a biomassa pré-tratada com H ₃ PO ₄	63

FIGURA 11 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de 20°C (a) e 30°C (b) para biomassa <i>in natura</i>	66
FIGURA 12 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de de 45°C (a) e 60°C (b) para biomassa <i>in natura</i>	67
FIGURA 13 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de 20°C (a) e 30°C (b) para biomassa pré-tratada com NaOH	69
FIGURA 14 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de 45°C (a) e 60°C (b) para biomassa pré-tratada com NaOH	70
FIGURA 15 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de 20°C para biomassa pré-tratada com H ₃ PO ₄	72
FIGURA 16 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de 30°C (a), 45°C (b) para biomassa pré-tratada com H ₃ PO ₄	73
FIGURA 17 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de 60°C para biomassa pré-tratada com H ₃ PO ₄	74
FIGURA 18 – Isoterma ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a biomassa <i>in natura</i> em temperatura de 20°C e 30°C.....	78
FIGURA 19 – Isoterma ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a biomassa <i>in natura</i> em temperatura de 45°C e 60°C.....	79
FIGURA 20 – Isoterma ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a biomassa pré-tratada com NaOH em temperatura de 20°C (a) e 30°C (b)	81
FIGURA 21 – Isoterma ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a biomassa pré-tratada com NaOH em temperatura de 45°C (a) e 60°C (b)	82

FIGURA 22 – Isoterma ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a biomassa pré-tratada com H_3PO_4 em temperatura de 20°C e 30°C	84
FIGURA 23 – Isoterma ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a biomassa pré-tratada com H_3PO_4 em temperatura de 45°C e 60°C	85
FIGURA 24 – Parâmetros termodinâmicos obtidos para diferentes temperaturas (20, 30, 45 e 60°C): biomassa <i>in natura</i>	89
FIGURA 25 – Parâmetros termodinâmicos obtidos para diferentes temperaturas (20, 30, 45 e 60°C): (a) pré-tratada com NaOH e (b) pré-tratada com H_3PO_4	90

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Resultados sobre as propriedades de adsorção dos corantes reativos e seus adsorventes.	29
TABELA 2 - Propriedades físicas e bioquímicas da biomassa seca da <i>Salvinia</i> sp.	32
TABELA 3 – Comparativo das taxas de bioadsorção obtidas nos testes cinéticos para efeito do pH no processo de bioadsorção do corante Azul 5G pela biomassa da <i>Salvinia</i> sp. <i>in natura</i> e pré-tratada.	51
TABELA 4 – Comparativo das taxas de bioadsorção obtidas nos testes cinéticos para efeito da temperatura no processo de bioadsorção do corante Azul 5G pela biomassa da <i>Salvinia</i> sp. <i>in natura</i> e pré-tratada.	57
TABELA 5 – Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em diferentes pHs (<i>in natura</i>).	60
TABELA 6 – Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em diferentes pHs (NaOH)	62
TABELA 7 – Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em diferentes pHs (H ₃ PO ₄).	64
TABELA 8 - Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em diferentes temperaturas (<i>in natura</i>).	68
TABELA 9 - Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em diferentes temperaturas (NaOH).	71
TABELA 10 - Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em diferentes temperaturas (H ₃ PO ₄).	74

TABELA 11 – Comparação da cinética de biossorção e a ordem da reação entre a <i>Salvinia</i> sp. e outros adsorventes estudados para a remoção de corantes têxteis	76
TABELA 12 – Parâmetros de equilíbrio das isothermas dos modelos para a biomassa <i>in natura</i> , pré-tratada com NaOH e pré-tratada com H ₃ PO ₄ em diferentes temperaturas.....	77
TABELA 13 - Comparação das características das isothermas de adsorção entre a <i>Salvinia</i> sp. e outros biossorventes estudados para remover corantes têxteis.....	88
TABELA 14 – Parâmetros termodinâmicos para a biossorção do corante Azul 5G pela biomassa <i>in natura</i> , pré-tratada com NaOH e pré-tratada com H ₃ PO ₄ ..	91
TABELA 15 – Comparação dos Parâmetros termodinâmicos entre a <i>Salvinia</i> sp.e outros adsorventes utilizados para a remoção de corante têxtil.....	93

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	20
2.1.1 Processamento Têxtil	20
2.1.2 Principais Impactos Ambientais do Setor Têxtil	22
2.2 EFLUENTE TÊXTIL	23
2.3 CORANTES TÊXTEIS.....	24
2.3.1 Classificação dos corantes	24
2.3.2 Impactos Ambientais Causados pelo Uso de Corantes	26
2.3.3 Problemas Causados a Saúde Humana pelo Uso dos Corantes	26
2.4 REMOÇÃO DE CORANTES POR DIFERENTES TRATAMENTOS.....	27
2.5 PROCESSOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES	28
2.5.1 Adsorção do corante Azul 5G	30
2.5.2 Macrófita <i>Salvinia</i> sp.	31
2.6 MODELAGEM DA CINÉTICA DE ADSORCAO	33
2.6.1 Cinéticas de Adsorção	33
2.6.2 Isotermas de adsorção	34
2.6.2.1 Isoterma de Langmuir.....	35
2.6.2.2 Isoterma de Freundlich.....	35
2.6.2.3 Isoterma de Sips	36
2.6.3 Parâmetros Termodinâmicos	36
3 MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1 METODOLOGIA ANALÍTICA	37
3.2 ENSAIOS EM BATELADA	38
3.2.1 Preparação do Biossorvente	38
3.2.2 Pré-tratamento da <i>Salvinia</i> sp.	38
3.2.2.1 Tratamento Ácido	38
3.2.2.2 Tratamento Básico	39

3.2.3	Preparação da Solução de Corante Reativo Azul 5G	39
3.2.4	Influência do pH na Remoção de Cor nos Ensaio Cinéticos em Batelada	39
3.2.5	Influência da Temperatura na Remoção de Cor nos Ensaio Cinéticos em Batelada	40
3.2.6	Modelagem Cinética de adsorção	41
3.2.6.1	Cinética de Pseudo-primeira ordem	41
3.2.6.2	Cinética de Pseudo-segunda ordem	41
3.2.7	Isotermas de Adsorção	42
3.2.8	Modelagem das Isotermas	42
3.2.8.1	Isoterma de Langmuir	42
3.2.8.2	Isoterma de Freundlich	43
3.2.8.3	Isoterma de Sips	43
3.2.9	Parâmetros termodinâmicos	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DO CORANTE	45
4.2	DADOS CINÉTICOS DE BIOSSORÇÃO DO CORANTE	45
4.3	EFEITO DO pH E A CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO	45
4.4	EFEITO DA TEMPERATURA E A CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO	53
4.5	MODELAGEM CINÉTICA	58
4.5.1	Modelagem Cinética para Efeito do pH	58
4.5.1.1	Modelagem Cinética para Efeito do pH para a Biomassa <i>in natura</i>	58
4.5.1.2	Modelagem Cinética para Efeito do pH para a Biomassa Pré-tratada com NaOH	60
4.5.1.3	Modelagem Cinética para Efeito do pH para a Biomassa Pré-tratada com H ₃ PO ₄	62
4.5.2	Modelagem Cinética para Efeito da Temperatura	65
4.5.2.1	Modelagem cinética para efeito da temperatura para a biomassa <i>in natura</i>	65
4.5.2.2	Modelagem cinética para efeito da temperatura para a biomassa pré-tratada com NaOH	68
4.5.2.3	Modelagem Cinética para Efeito da Temperatura para a Biomassa Pré-tratada com H ₃ PO ₄	72

4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	77
4.6.1 Isotermas de Equilíbrio para Biomassa da <i>Salvinia</i> sp. <i>in natura</i>	77
4.6.2 Isotermas de Equilíbrio para Biomassa da <i>Salvinia</i> sp. pré-tratada com NaOH	80
4.6.3 Isotermas de Equilíbrio para Biomassa da <i>Salvinia</i> sp. pré-tratada com H₃PO₄.....	83
4.7 PARAMETROS TERMODINAMICOS	89
4.7.1 Parâmetros termodinâmicos para a <i>Salvinia</i> sp. <i>in natura</i> e pré-tratada	89
5 CONCLUSÕES	95
6 SUGESTÕES	97
7 REFERÊNCIAS.....	98

1 INTRODUÇÃO

A racionalização do uso da água é uma questão de grande importância, já que esse recurso está cada vez mais escasso. Essa questão decorre do mau uso desse recurso por diversos setores da sociedade, principalmente pela atividade industrial, que utiliza a água em praticamente todas as suas atividades, gerando, desta forma, grandes volumes de efluentes, com os mais diversos tipos de contaminantes.

Atualmente há uma grande preocupação com a recuperação de águas naturais contaminadas, pois, além dos efeitos negativos sobre os corpos hídricos, estas substâncias contaminantes podem afetar drasticamente a saúde humana. Determinados resíduos podem ter ação bioacumulativa nos organismos vivos, podendo atingir toda uma cadeia alimentar. Segundo Bumpus (1995) muitas dessas substâncias possuem potencial mutagênico e carcinogênico, e os efeitos de sua entrada constante nos organismos ainda não são completamente conhecidos.

A questão do descarte de resíduos no ambiente tem sido ainda um problema sem solução adequada para muitos casos, os quais envolvem resíduos cujas características físico-químicas os tornam de difícil degradação pelas tecnologias convencionais. Vários tratamentos têm sido desenvolvidos para o tratamento de resíduos de diferentes características, os quais englobam tratamentos físico-químicos ou biológicos (DELLAMATRICE, 2005).

Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu grande potencial poluidor e gerador de grandes volumes de efluentes. No âmbito da economia brasileira a indústria têxtil tem um papel muito importante, sendo, que somente o estado do Paraná é responsável por 15,47% do total da indústria nacional (LEDAKOWICZ *et al.*, 2002).

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento, interferindo na penetração de luz solar na água, prejudicando o processo de fotossíntese. Atualmente, uns dos principais corantes utilizados pelas indústrias e lavanderias têxteis são os corantes reativos, normalmente aplicados para tingimento de

tecidos tipo jeans, pois obtêm tintos com brilho excepcional, boa igualização e excelente solidez.

Diferentes tipos de tratamentos, tais como oxidação química, coagulação, floculação, precipitação química, nanofiltração por membranas, troca iônica e adsorção, vêm sendo utilizados para tratar efluentes contendo corantes. Dentre estes, o processo físico de adsorção tem se mostrado bastante promissor na etapa de remoção de cor de efluentes líquidos industriais, utilizando diversos materiais adsorventes. O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados, no entanto seu alto custo e dificuldade de regeneração limitam o seu uso.

Com a necessidade do tratamento do efluente líquido da indústria têxtil, de forma menos onerosa e mais eficaz na remoção dos corantes, surge a busca por novos tratamentos. Nessa busca por novos métodos, os processos de adsorção usando macrófitas têm recebido atenção especial devido a versatilidade, baixo custo e alta eficiência quando utilizado em condições favoráveis.

Assim, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a remoção do corante comercial reativo Azul 5G, utilizando a biomassa *in natura* e pré-tratada da macrófita *Salvinia* sp.

Os seguintes objetivos específicos compõem o trabalho:

- Avaliar a remoção do corante comercial reativo Azul 5G pela macrófita *Salvinia* sp. *in natura* e pré-tratada com NaOH e H₃PO₄;
- Verificar o efeito do pH da solução na capacidade de bioadsorção do corante pelo bioadsorvente;
- Avaliar o efeito da temperatura no processo de bioadsorção do corante Azul 5G pelo bioadsorvente;
- Obter a cinética de bioadsorção do corante Azul 5G e dos dados de equilíbrio de bioadsorção em sistema batelada utilizando como bioadsorvente a *Salvinia* sp.;
- Ajustar os dados experimentais de bioadsorção de corante utilizando modelos cinéticos disponíveis na literatura;
- Representar os dados de equilíbrio experimental obtido para o bioadsorvente utilizando os modelos das isoterms de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de bioadsorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

De acordo com Sanin (1997), a indústria têxtil tem como principal característica a necessidade de utilização de grandes volumes de água, corantes e produtos químicos ao longo de uma complexa cadeia produtiva. Para a produção de 1,0 Kg de tecido de algodão utiliza-se de 200 a 400 litros de água no processo, que é descartada, em sua maioria como efluente (PERUZZO, 2003).

Os inúmeros reagentes químicos que as indústrias têxteis utilizam em seu processo produtivo têm composição química diversa, que engloba desde compostos inorgânicos a compostos poliméricos (SOARES, 1998). De acordo com Carmo (1991), os efluentes gerados por uma indústria têxtil têm características que podem sofrer modificações de acordo com o tipo de fibras processadas. Os diversos corantes utilizados também contribuem na caracterização do efluente têxtil, assim como, os surfactantes, os detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e auxiliares (MISHRA E TRIPATHY, 1993).

De acordo com Hassemer e Sens (2002), os processos e despejos gerados pela indústria têxtil variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes químicos, novos processos e técnicas, e também de acordo com a demanda do consumo por outros tipos de tecidos e cores.

2.1.1 Processamento Têxtil

Bastian (2009) apresenta as etapas do processo produtivo a partir da divisão das fibras têxteis, fiação, tecelagem e/ou malharia, beneficiamento e enobrecimento dos fios e tecidos.

- a) Fiação: etapa da obtenção do fio a partir das fibras têxteis que pode ser enviado para o beneficiamento ou diretamente para tecelagens e malharias.

- b) Beneficiamento: etapa de preparação dos fios para seu uso final ou não envolvendo tingimento, engomagem, retorção (linhas, barbantes, fios especiais, etc.) e tratamentos especiais.

- c) Tecelagem e/ou malharia: etapas de elaboração de tecido plano, tecidos de malha circular ou retilínea, a partir dos fios têxteis.

- d) Enobrecimento: etapa de preparação, tingimento, estamparia e acabamento de tecidos, malhas ou artigos confeccionados.

- e) Confecção: nesta etapa o setor tem aplicação diversificada de tecnologias para os produtos têxteis, acrescida de acessórios incorporados nas peças.

O processo de fiação ocorre na ausência de água, deste modo não há geração de efluentes líquidos, mas há a geração de emissões atmosféricas (materiais particulados) e de resíduos sólidos (cascas, fibras, fios, cones, etc.). A etapa de beneficiamento e tecelagem gera emissões atmosféricas (gases de combustão, vapores de solventes e substâncias odoríferas) efluentes líquidos (banho residual, águas de lavagem) e resíduos sólidos (fibras, telas e embalagens). O processo de enobrecimento é a etapa mais importante e também de maior preocupação ambiental, já que é nesta etapa que são gerados efluentes de maior contaminação, como os resíduos do processo de tingimento (banho residual de tingimento e águas de lavagem).

Segundo Guaratini e Zanoni (2000) na etapa de tingimento ocorre a fixação do corante a fibra por meio de reações químicas, e envolve como etapa final o processo de lavagem em banhos correntes para a retirada do excesso de corante não fixado as fibras nas etapas precedentes.

2.1.2 Principais Impactos Ambientais do Setor Têxtil

De acordo com Bastian (2009), os principais impactos ambientais do setor têxtil estão relacionados com os fluxos produtivos, e são apresentados da seguinte forma:

- a) *Geração de efluente e cor*: os setores produtivos de tinturaria, estamparia e engomagem/desengomagem são os principais geradores de efluentes com concentrações altas de carga orgânica por matéria-prima ou produto. A indústria têxtil utiliza diversos tipos de corantes ou anilinas, auxiliares químicos que ao serem processados geram um efluente líquido com características específicas.
- b) *Odor de óleo de enzimação*: os óleos de enzimação são utilizados com a finalidade de lubrificar os fios das fibras têxteis, sejam naturais ou sintéticas, visando impedir o acúmulo de cargas estáticas nas fibras, facilitarem o deslizamento dos fios nas guias e maquinários e aumentar a coesão das fibras. A questão relativa a estes produtos, no entanto, é que durante o processo de termofixação em rama, com o aquecimento ocorre a volatilização deste óleo. Estes vapores ao serem descartados a atmosfera causam forte odor, podendo se constituir fonte de incômodo a população do entorno.
- c) *Geração de resíduos*: ao longo da cadeia têxtil existem diversas operações que geram resíduos, desde o descaroçamento do algodão até restos de fios e tecidos nas confecções, variando estes rejeitos quanto à característica e quantidade. Merece destaque os resíduos perigosos oriundos de embalagem ou mesmo de uso de produtos químicos, como a perda de pasta na estamparia, a geração de lodos biológicos de tratamento, entre outros.
- d) *Ruídos e vibração*: diversos equipamentos utilizados nas sucessivas etapas da cadeia têxtil podem ser fontes potenciais de emissões de ruído e de vibração, que se não controladas podem gerar incômodo à vizinhança das indústrias.

2.2 EFLUENTE TÊXTIL

O efluente têxtil apresenta como principal característica a coloração forte, devido à utilização de corantes nos processos de tingimento. Segundo Sarasa *et al.* (1998) grande parte dos corantes utilizados são solúveis em água, e são adsorvidos em quantidade insignificante (menos de 25%), portanto, saem nos efluentes das estações de tratamento.

Alem da coloração forte, o efluente têxtil tem como característica a concentração de eletrólitos dissolvidos (cloreto de sódio e sulfato de sódio), variação de pH de 8 a 13, teor de sólidos de 1.000 a 1.600 mg/L, DBO de 150 a 800 mg/L, teor de sólidos suspensos de 50 a 200 mg/L (SCHIFTER e BASTOS, 2004). Zanoni e Carneiro (2001) afirmam que as propriedades características dos efluentes têxteis podem variar de acordo com o tipo de substrato utilizado, a quantidade e a tipologia do corante, o processo de beneficiamento e o tipo de equipamentos.

O lançamento de efluentes têxteis não tratados num corpo receptor poderá provocar uma considerável degradação ambiental. De acordo com Guaratini e Zanoni (2000) em maior ou menor nível de concentração, o despejo desse resíduo interferirá na absorção de luz do ambiente aquático, prejudicando o processo de fotossíntese, e poderá contribuir para a contaminação dos mananciais e da água distribuída a população se forem transportados pelos corpos receptores até as estações de tratamento de água municipais. A alteração da coloração natural da água e a formação e espuma na superfície são também alterações que podem ocorrer com a presença de efluente têxtil. A espuma reduz a proporção do oxigênio proveniente da superfície do rio e limita desta forma, sua capacidade de autodepuração (GARDINER e BORNE, 1978). De acordo com Silva *et al.* (2005), o grau de toxicidade de um efluente têxtil se apresenta na faixa entre 90 e 128 fdb (fator de diluição por bactérias).

2.3 CORANTES TÊXTEIS

No processo de tingimento de tecidos, utilizam-se vários corantes. De acordo com Pearce *et al.* (2003), são utilizados industrialmente cerca de 10.000 diferentes corantes e pigmentos. A demanda maior é por corantes ácidos e reativos (GUARATINI e ZANONI, 2000). Segundo Almeida *et al.* (2004) os corantes reativos representam aproximadamente 20 a 30% de todos os corantes utilizados.

Os corantes são moléculas orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação biológica (LIN e LIU, 1994). De acordo com Zollinger (1991), os corantes pertencem a um grupo de materiais conhecidos como colorantes que por sua vez são caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700 nm).

2.3.1 Classificação dos corantes

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), a classificação dos corantes pode ser feita de acordo com a sua estrutura química ou de acordo com a fixação do corante a fibra têxtil. A fixação do corante a fibra pode ocorrer por meio de reações químicas, como a ligação iônica, de hidrogênio e de van der Waals e covalentes (ALMEIDA, 2006).

A classificação mais recente dos corantes pela fixação a fibra é dada por Bastian (2009):

a) **Corantes a tina:** essa tipologia de corante é subdividida em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Além da insolubilidade em água, a presença de um grupo cetônico é outra característica destes corantes.

b) **Corantes reativos:** os corantes reativos caracterizam-se por terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, tendo como principal característica a solubilidade

em água. O grupo cromóforo é o responsável pela cor do produto, e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos (OH).

c) **Corantes dispersos ou plastosolúveis:** a característica mais notória deste corante é a insolubilidade em água e o caráter não iônico, possuindo afinidade com fibras hidrofóbicas. São empregados geralmente no tingimento de tecidos tipo poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e acrílicas.

d) **Corantes diretos:** São corantes que tiveram como concepção original o tingimento do algodão. São definidos como corantes aniônicos, com grande afinidade para a celulose.

e) **Corantes ácidos:** são corantes com característica aniônicas e de solubilidade em água, sendo aplicado para o tingimento de lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas, e largamente empregados para a poliamida.

f) **Corantes catiônicos (básicos modificados):** São corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amino (NH_2). Geralmente aplicados em fibras acrílicas, fornecendo cores vivas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez.

g) **Corantes ao enxofre (sulfurosos):** Estes corantes são insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se a dos corantes a tina. Tem como característica a existência de compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas (-S-S-).

h) **Corantes naturais:** São corantes obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico e são principalmente do tipo mordente, embora existam alguns a tina, solventes, pigmentos, diretos e ácidos. Sua principal aplicação ocorre em tingimentos do tipo mordente, ou seja, esses corantes não liberam sua cor nas fibras, a menos que estejam na presença de certos metais.

2.3.2 Impactos Ambientais Causados pelo Uso de Corantes

A remoção de cor do banho de lavagem, do ponto de vista ambiental, é um dos principais problemas do processamento têxtil. Estima-se que 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes, que ocorre devido a incompleta fixação dos corantes durante a etapa de tingimento das fibras (GUARANTINI e ZANONI, 2000).

Segundo Kunz *et al* (2002), a poluição dos corpos d'água por corantes têxteis provoca, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. Desta forma, pode estar inibindo o crescimento da biota aquática e interferindo na solubilidade de gases no corpo d'água (GARG *et al.*, 2004).

Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azo corantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos.

As águas residuárias que contêm corantes reativos possuem biodegradabilidade limitada em meio ambiente aeróbio, e muitos azos corantes podem, sob condição anaeróbia no meio ambiente, se decompor em aminas aromáticas potencialmente carcinogênicas. (GUARANTINI e ZANONI, 2000)

2.3.3 Problemas Causados a Saúde Humana pelo Uso dos Corantes

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos a saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele e das vias respiratórias (CLARKE e STEINLE, 1995).

De acordo com Guarantini e Zanoni (2000), um dos efeitos mais problemáticos dos corantes é a geração de outras substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas, devido à degradação parcial e ao processo de biotransformação, os

corantes podem ser catalisados por enzimas específicas ou outras reações oxidativas. Isto ocorre porque os corantes apresentam estruturas moleculares diversificadas, grau de pureza reduzido, baixa eficiência de fixação na fibra e ainda contam com grande quantidade de aditivos químicos utilizados no processo de tintura. Logo, a exposição da pele á esses produtos provoca sensibilização da pele e/ou das vias respiratórias, ocasionando dermatites, irritações e alergias.

2.4 REMOÇÃO DE CORANTES POR DIFERENTES TRATAMENTOS

A problemática dos sistemas aquáticos contaminados por corantes têxteis deve-se a alta estabilidade destas substâncias e a baixa degradabilidade, além de serem resistentes a luz e a agentes oxidantes moderados, portanto, não podem ser totalmente tratados pelos métodos convencionais.

Muitos métodos são utilizados para o tratamento de águas contaminadas por corantes. As técnicas para a remoção de cor de efluentes têxteis baseiam-se em técnicas de adsorção (ROYER, 2008; VASQUES, 2008; CHAVES *et al.*, 2007; YAMAURA *et al.*, 2008) coagulação/floculação (HASSEMER e SENS, 2002), eletrofloculação (FERREIRA *et al.*, 2008), degradação fotoquímica (RAJKUMAR *et al.*, 2007), degradação química (KUSVURAN *et al.*, 2005), ozonização (JOZWIAK *et al.*, 2007) e a biodegradação (DELLAMATRICE, 2005).

Segundo Royer (2008) a técnica de adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas tanto para reutilização de águas como para a regeneração de muitos adsorventes após o seu uso.

As técnicas de adsorção têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativo, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivados de celulose, entre outros (GUARATINI e ZANONI, 2000).

O processo adsortivo sólido - líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas presentes em soluções

aquosas, podendo, desta forma, os componentes serem separados das soluções (ROYER, 2008).

Segundo Ruthven (1984) no processo de adsorção algumas das espécies químicas adsorbato aderem e são ou não retidas nas superfícies do adsorvente, em níveis de interação de natureza física e química. Um primeiro tipo, de natureza física, é dito adsorção física. Interações mais fortes, a nível energético de reações químicas são identificadas como adsorção química. Entre os processos de adsorção física, muito utilizados em estudos de remoção de corantes, podemos citar a biossorção.

A biossorção é um processo adsorptivo que utiliza as propriedades da superfície de microrganismos (vivos ou mortos), tais como bactérias, leveduras, fungos e algas para adsorver diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos de efluentes industriais (CHAVES *et al.*, 2007), e se apresenta como um processo de alta eficiência na remoção de corantes e outros compostos, de baixo custo e alta seletividade.

2.5 PROCESSOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES

A presença de corantes têxteis em águas residuárias pode apresentar riscos ao homem e ao meio ambiente, de modo que se faz necessária a remoção dessas substâncias do efluente têxtil por meio de tecnologias mais eficazes e de baixo custo, antes de serem lançados aos corpos receptores.

A Tabela 1 apresenta os mais recentes resultados sobre as propriedades de adsorção de corantes reativos, e os adsorventes que estão sendo utilizados para a remoção de corantes de águas residuárias.

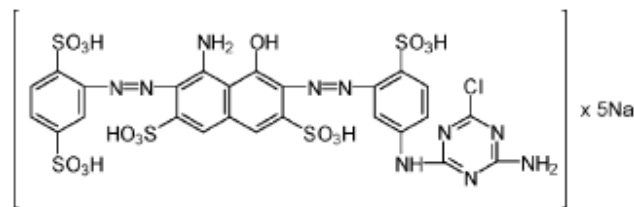
TABELA 1 - Resultados sobre as propriedades de adsorção dos corantes reativos e seus adsorventes

Adsorvente	Corante reativo	Capacidade de Adsorção (mg/g)	Tempo de contato	pH	Temp. (°C)	% remoção	Fonte
Biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i>	Preto 5 (RB5)	555,6	24 h	2.0	-	-	Aksu e Tezer (2005)
Lodo ativado (E.T.E)	Preto 5 (RB5)	116	-	2.0	20	74	Gulnaz <i>et al.</i> (2006)
Quitina	Amarelo 2 (RY 2)	248, 0	-	6.0	-	-	Akkaya <i>et al.</i> (2007)
Cinzas volantes de cal	Preto 5 (RB5)	7.184	60 min.	5.64	-	-	Eren e Acar (2007)
Fibras de <i>Posidonia oceanica</i>	Vermelho 228 (RR228)	1.938	48 h.	5.0	30	-	Neibi <i>et al.</i> (2007)
Lodo de hidróxido de metal	Azul 19 (RB 19)	275	24 h.	4.0	-	-	Santos <i>et al.</i> (2008)
Alga marrom <i>Laminaria sp.</i>	Preto 5 (RB5)	41,9	73 h.	1.0	25	72,7	Vijayaraghavan e Yun (2008)
Partículas magnéticas de quitosana	Laranja 16 (RO 16)	16,5	60 min.	-	-	99,9	Yamaura <i>et al.</i> (2008)
Resíduo de fermentação da lisina	Amarelo 2 (RY 2)	17,0	-	1.0	-	-	Won e Yun (2008)
Mistura de <i>Agaricus bisporus</i> e cones de <i>Thuja orientalis</i>	Azul 49 (RB 49)	72,86	40 min.	1.0	45	-	Akar <i>et al.</i> (2009)

Fonte: Gupta e Suhas (2009) adaptado.

2.5.1 Adsorção do corante Azul 5G

O corante Azul 5G foi fornecido pela indústria Texpal Química. É um dos principais corantes utilizados pelas lavanderias industriais. Possui solubilidade acima de 100g/L a 25°C, pH entre 6,0 e 8,0 e possui massa molar de 815 g/gmol. A estrutura molecular do corante azul 5G é apresentada na Figura 1.



Fonte: KOPRIVANAC *et al.*(2005)

FIGURA 1 - Estrutura molecular do corante Reativo Azul 5G

Processos de remoção do corante Azul 5G são muito estudados, pois esse corante é um dos mais utilizados pelas indústrias e lavanderias têxteis no tingimento de tecido de algodão.

Fiorentin *et al.* (2008), avaliaram a remoção do corante Azul 5G utilizando membranas poliméricas como adsorventes, encontrando uma remoção máxima de corante de 55%, em pH inicial 4,0.

Peternele *et al.* (2006) realizaram experimentos utilizando materiais lignocelulósicos para remover o corante Azul 5G de efluente têxtil, e obtiveram uma adsorção máxima da cor de 56% utilizando como adsorvente o bagaço de cana, 50% de remoção com o sabugo de milho e 26% de remoção com a serragem de grevilha, com tempo de contato corante-biomassa de 64 horas.

Perin *et al.* (2005) pesquisaram a adsorção do corante Azul 5G utilizando carvão ativado e obtiveram resultados de remoção de 68% em 90 horas de contato entre o corante e o carvão ativado.

A utilização do carvão ativado e das membranas poliméricas como adsorventes do corante reativo mostraram bons resultados, no entanto, esses materiais tornam-se

inapropriados pelo seu alto custo, fazendo-se necessária a utilização de adsorventes mais baratos, como algas, macrófitas, cascas de frutos, madeiras, turfas e resíduos.

2.5.2 Macrófita *Salvinia* sp.

As macrófitas aquáticas ou plantas aquáticas vasculares são todas as plantas cujas partes fotossinteticamente ativas estão permanentemente ou por alguns meses em cada ano ou submersas em água ou flutuantes em sua superfície (COOK, 1996). Segundo Ramsar Convention on Wetlands (2001), as macrófitas aquáticas ocorrem em zonas úmidas como áreas de pântanos, charco, turfa ou com água, naturais ou artificiais, permanentes ou temporárias, com água corrente ou parada, doce, salobra ou salgada, incluindo áreas marinhas com menos de seis metros na maré baixa.

Espécies dessas plantas além de contribuírem para a caracterização de ambientes lóticos e lênticos, podem ser empregadas como bioindicadoras da qualidade da água, na despoluição de ambientes aquáticos, na alimentação animal, no controle da erosão hídrica, na produção de biomassa, na obtenção do biogás, no melhoramento físico e nutricional do solo (fixação do nitrogênio), na redução da turbulência d'água (efeito de filtro) e na ciclagem de nutrientes (efeito de bombeamento), podendo ser usadas ainda como adubo e como variável importante no controle de vetores de doenças de veiculação hídrica (REIDEL *et al.*, 2001).

Tem sido citado, porém com menor frequência, seu papel como filtradoras de material particulado, sedimentos e nutrientes, por intermédio da acumulação em suas folhas metais pesados retirados da coluna d'água e dos sedimentos. Naiman e Décamps (1997) afirmam que muitas espécies de florestas ripárias, incluindo macrófitas anfíbias, contribuem para a remoção de nutrientes da água, especialmente em bacias hidrográficas com extensas áreas cultivadas.

De acordo com Rubio *et al.* (2004) a biomassa de cada planta aquática apresenta propriedades físicas e bioquímicas específicas. Por serem altamente porosos, todos os biossorventes apresentam elevada área superficial, o que implica

uma enorme capacidade de acumulação de solutos. Essa extensa área superficial já está presente nas plantas vivas, porque estas precisam remover diretamente da água os seus nutrientes. Na espécie *Potamogeton lucens*, os nutrientes são removidos pela folhas, enquanto em espécies de *Salvínia* e em *Eichornia crassipes* isso é feito pelas raízes.

Após a secagem, as plantas mantêm, ainda que biologicamente inativas muitas de suas propriedades químicas. Um exemplo é a presença de ceras nos pêlos das folhas das espécies de *Salvínia*, o que confere a esses vegetais um comportamento hidrofóbico, que repele a água e permite a adsorção e absorção de óleos. A biomassa seca (morta) dessas espécies também apresenta essa propriedade. Essas plantas aquáticas (*P. lucens*, *E. crassipes* e espécies de *Salvínia*) também são ricas em grupos carboxila, um radical químico capaz de reagir com metais pesados e fixá-los, retirando-os da água (RUBIO *et al.*, 2004).

Na Tabela 2 pode-se visualizar as propriedades físicas e bioquímicas da biomassa seca da *Salvínia* sp.

TABELA 2: Propriedades físicas e bioquímicas da biomassa seca da *Salvínia* sp.

Propriedades	Salvinia sp.
Formato das partículas	Lamina/agulha
Densidade aparente (g/cm ³)	0,13
Densidade real (g/cm ³)	1,1
Retenção de água (g/g)	4,2
Área superficial (m ² /g)	270
Tipo de troca iônica	Catiônico fraco
Grupos carboxila (miliequivalentes/g)	0,9
Grupos hidroxila (miliequivalentes/g)	2,2
Partição água/ hexano	hidrofobico
Teor de proteínas (%)	11,5
Teor de carboidratos (%)	77,2
Teor de lipídios (%)	1,1
Teor de cinzas (%)	10,2

Fonte: Rubio *et al.* (2004).

Segundo Rubio *et al.* (2004), a biomassa das espécies de *Salvínia*, e também de *P. lucens* e de *E. crassipes*, remove eficientemente vários corantes presentes no meio

aquoso. O mecanismo de sorção, nesses casos, é semelhante com o do carvão ativado: o soluto é adsorvido por efeitos físicos (forças eletrostáticas, de Van der Waals e/ou hidrofóbicas) ou por reações químicas específicas. Uma vantagem das plantas, nesse caso, é o maior tamanho dos poros, que permite bons resultados mesmo se o vegetal não estiver finamente dividido.

Estudos baseados na remoção dos corantes rodamina-B, azul-de-metileno, verde-brilhante e cristal-violeta por plantas aquáticas, comprovam que biomassas secas produzidas a partir de macrófitas aquáticas são excelentes materiais para a remoção de poluentes (RUBIO *et al.*, 2004).

Considerando a excelente capacidade de reprodução de muitas espécies e o clima favorável em muitas regiões brasileiras, tais plantas aquáticas podem ser cultivadas e preparadas a baixo custo, considerando que em alguns lugares espécies de *Salvinia* são consideradas pragas, e, portanto, os custos do processo seriam apenas os de secagem e transporte.

O uso desses materiais como sorventes, sob condições apropriadas, representa uma nova e promissora alternativa para a remediação de problemas ambientais.

2.6 MODELAGEM DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

2.6.1 Cinéticas de Adsorção

Segundo Royer (2008) é muito importante o estudo cinético no tratamento de efluentes aquosos, pois fornece informações sobre o mecanismo do processo de adsorção e o andamento das reações.

De acordo com Coulson e Richardson (1979), a adsorção difere dos processos mais usuais de absorção pelo grau de homogeneidade que existe no equilíbrio na fase para o qual as moléculas são transferidas. No processo adsorptivo as moléculas estão

distribuídas regularmente, ao contrário do processo de absorção, onde as moléculas encontram-se misturadas.

Como a adsorção é um fenômeno de superfície, somente os materiais sólidos que contenham grandes porções de superfície interna (alta porosidade) é que tem probabilidades de serem úteis como adsorventes. Soares (1998) afirma que o mecanismo de adsorção de corantes sobre adsorventes porosos envolve etapas como: difusão das moléculas de corante da solução para a superfície externa dos adsorventes; adsorção das moléculas do corante na superfície externa da partícula através de interações moleculares; difusão das moléculas do corante da superfície externa para o interior da partícula; e adsorção no interior da partícula.

Dentre os vários modelos cinéticos existentes na literatura, os que serão estudados neste trabalho são: modelo cinético de pseudo 1ª ordem e modelos cinético de pseudo 2ª ordem, os quais são muito utilizados para a biossorção cinética de poluentes em águas residuárias (OWOYOKUN, 2009).

2.6.2 Isotermas de adsorção

Segundo Coulson e Richardson (1979) quando um fluido contendo um sorvato está em contato com um sólido, moléculas de sorvato são transferidas do fluido para a superfície do sólido até que a concentração exercida pela fase adsorvida seja igual à do constituinte no fluido. Desta forma estabelece-se um equilíbrio em que as velocidades de adsorção e desorção são iguais. O equilíbrio depende da temperatura e pode ser representado graficamente por isotermas de adsorção.

De acordo com Royer (2008) as isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade de adsorvato removido para a fase líquida por unidade de massa do adsorvente em temperatura constante.

Segundo Vasques (2008) as isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e pode dar uma indicativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá.

Existem várias equações para analisar os dados experimentais de equilíbrio de adsorção. No caso de adsorção de soluções, as equações de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas (LEAL, 2003).

2.6.2.1 Isoterma de Langmuir

Segundo Kumar e Sivanesan (2006) apud Vasques (2008) a isoterma de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio teórica, que relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução.

Esta isoterma é válida para a adsorção em monocamada numa superfície que contem um número finito de sítios idênticos de adsorção (SOARES, 1998).

Royer (2008) afirma que a isoterma de Langmuir está baseada em suposições como: adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos; cada sítio somente pode reter uma única espécie adsorvente; todos os sítios são energeticamente equivalentes; não há interação entre as espécies adsorventes.

2.6.2.2 Isoterma de Freundlich

De acordo com Royer (2008) a isoterma de Freundlich é geralmente empregada em sistemas heterogêneos, considerando a adsorção em multicamadas. Soares (1998) afirma que esta isoterma pode fornecer uma representação do equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor do que a isoterma de Langmuir, considerando que o calor de adsorção depende da concentração do soluto na fase sólida.

2.6.2.3 Isoterma de Sips

O modelo da isoterma de Sips é a combinação de isotermas do tipo Langmuir e Freundlich. Essa isoterma, também conhecida como LF, descreve a relação entre a concentração de equilíbrio da espécie ligada e a livre na superfície heterogênea (GUILARDUCI, 2005). De acordo com Guilarduci (2005) a isoterma LF tem sido usada com sucesso para modelar o comportamento da adsorção em superfícies heterogêneas incluindo a adsorção de inorgânicos e orgânicos. Alguns autores têm utilizado esse modelo para relacionar a heterogeneidade da superfície como função do pH da solução.

2.6.3 Parâmetros termodinâmicos

Quando a temperatura é um dos fatores para que ocorra a bioadsorção, é de grande utilidade determinar os parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs (ΔG), a variação de entalpia (ΔH) e de entropia (ΔS). Segundo Bekçi *et al.* (2009) Valores negativos de ΔG indicam que a reação de sorção é espontânea e que pode haver afinidade biomassa/corante. Valores positivos de ΔH implicam em uma interação endotérmica entre o corante e o adsorvente. E valores positivos ΔS indicam um aumento na interface sólido-líquido que ocorre durante a bioadsorção. No entanto, de acordo Aravindhhan *et al.* (2007), valores negativos de ΔH e ΔS podem ser consequência direta de:

- a) abertura da estrutura da macrófita;
- b) reforço da mobilidade e grau de penetração dentro da alga;
- c) superação da barreira de energia de ativação e aumento da taxa de difusão intrapartícula.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 METODOLOGIA ANALÍTICA

As soluções de corantes utilizadas foram preparadas a partir do corante comercial Reativo Azul 5G, fornecido pela Texpal Química. A determinação da concentração do corante nas amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), utilizando-se o equipamento Spectro Vision Modelo UV- Vis SB-1810-S. O fundamento da técnica espectrofotométrica é a absorção de radiação eletromagnética na região do visível por parte dos compostos coloridos de interesse.

O primeiro passo é a determinação do comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação. Isto é feito mediante uma varredura ao longo da faixa espectral de interesse.

Uma vez determinado o comprimento de onda para a quantificação, o segundo passo é determinar a curva de calibração, onde a variável absorbância (Abs) é relacionada com a concentração de corante de forma linear, segundo a lei de Beer, em determinadas faixas de concentração, para que se possa conhecer a quantidade de corante adsorvido. Desta forma, fez-se a curva de calibração do aparelho utilizando-se soluções com concentrações que variaram na faixa de 10 a 100 ppm, no comprimento de onda no qual a absorção foi maior (610 nm).

3.2 ENSAIOS EM BATELADA

3.2.1 Preparação do Biossorvente

Utilizou-se neste trabalho a biomassa da macrófita *Salvinia* sp. coletada em tanques de peixes do Centro de Pesquisas Avançadas em Aqüicultura – CPAA, na cidade de Toledo – PR.

Inicialmente lavou-se a *Salvinia* sp. em água corrente para a remoção das impurezas, em seguida submeteu-se a biomassa a sucessivos enxágües com água destilada e seca em estufa a 60°C, por um período de 24 horas.

3.2.2 Pré-tratamento da *Salvinia* sp.

O pré-tratamento químico da biomassa da *Salvinia* sp. teve como objetivo melhorar a resistência física da estrutura da biomassa, e também um possível aumento da capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G, quando comparada a biomassa da *Salvinia* sp. *in natura*.

3.2.2.1 Tratamento Ácido

Para o tratamento ácido da biomassa da *Salvinia* sp. pesou-se 55g de biomassa seca e colocou-se em contato com 1100 mL de solução 0,1 M de ácido fosfórico (H_3PO_4) em béquer de 2 L. Colocou-se a solução ácida com a biomassa em agitador por 12 horas com baixa agitação. Após esse período retirou-se a biomassa e lavou-se em água destilada para retirar o excesso de solução. Prosseguiu-se com a secagem da biomassa pré-tratada a 60°C por 24 horas em estufa.

3.2.2.2 Tratamento Básico

Para o tratamento básico da biomassa da *Salvinia* sp. pesou-se 55g de biomassa seca e colocou-se em contato com 1100 mL de solução 0,1 M de hidróxido de sódio (NaOH) em béquer de 2 L. Colocou-se a solução básica com a biomassa em agitador por 12 horas em baixa agitação. Após esse período retirou-se a biomassa e lavou-se em água destilada para retirar o excesso de solução. Prosseguiu-se com a secagem da biomassa pré-tratada a 60°C por 24 horas em estufa.

3.2.3 Preparação da Solução de Corante Reativo Azul 5G

As soluções corantes utilizadas foram preparadas em concentração de corante de 100 mg/L, obtida pela dissolução do corante comercial reativo Azul 5G em água destilada.

3.2.4 Influência do pH na Remoção de Cor nos Ensaio Cinéticos em Batelada

Soluções aquosas de mesma concentração inicial de corante reativo Azul 5G (100 mg/L) foram preparadas e ajustadas a valores de pH 1, 2 e 3 pela adição de ácido clorídrico (HCl). Em cada erlenmeyer 50 ml da solução de corante foi posta em contato com 0,3g de bioissorvente, sob temperatura controlada de 30°C e agitação em shaker (Marconi MA-184) a 100 rpm por um período de 48 horas. Prepararam-se soluções idênticas (solução corante + bioissorvente), uma para cada alíquota a ser retirada. Em intervalos regulares de tempo retiraram-se alíquotas para análise, e a concentração da solução corante remanescente foi determinada através da técnica espectrofotométrica

(UV/VIS Shimadzu) em comprimento de onda de 610 nm. Todos os testes experimentais foram realizados em duplicata.

A quantidade de corante reativo Azul 5G adsorvido foi determinada pela diferença entre a concentração inicial do corante e a concentração do corante em equilíbrio na solução, no respectivo tempo de amostragem, conforme a equação (1):

$$q_{eq} = \frac{V(C_i - C_{eq})}{M_s} \quad (1)$$

Em que:

q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)

V = volume da solução (L)

C_i = concentração inicial (mg/L)

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

M_s = massa seca do bioissorvente adicionado (g)

3.2.5 Influência da Temperatura na Remoção de Cor nos Ensaios Cinéticos em Batelada

O experimento para avaliar a influência da temperatura na cinética de adsorção do corante reativo Azul 5G foi realizado de forma idêntica ao procedimento descrito para os experimentos que avaliaram a influência do pH na remoção da cor. Este experimento foi realizado na condição do pH que obteve maior remoção (pH = 1,0), em temperaturas de 20, 30, 45 e 60°C. Estudaram-se tais temperaturas para que se pudesse analisar o comportamento da bioissorção do corante reativo Azul 5G pela *Salvinia* sp. em condições de temperaturas extremas, como em temperaturas mais baixas, à 20°C, e mais altas, à 60°C.

3.2.6 Modelagem Cinética de adsorção

Para a modelagem cinética dos ensaios de bioadsorção do corante foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem disponíveis na literatura, representados pelas equações (2) e (3), respectivamente.

3.2.6.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

A equação do modelo cinético de pseudo 1ª ordem, apresentada na equação (2) (WANG *et al.*, 2005), em sua forma não-linear, é uma equação muito utilizada para entender o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida.

$$q_t = q_{eq}(1 - \exp(-k_1 \cdot t)) \quad (2)$$

Em que:

q_{eq} - quantidade de corante adsorvido em equilíbrio (mg/g)

q_t - quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de bioadsorvente (mg/g)

t - tempo de equilíbrio

k_1 - constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

Este modelo cinético é empregado para descrever o processo de difusão entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (ROYER, 2008).

3.2.6.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

A equação do modelo cinético de pseudo 2ª ordem, apresentada na equação (3), é baseada, segundo Aksu (2001) na adsorção de equilíbrio.

$$q_t = \frac{k_2 q_{eq}^2 t}{1 + k_2 q_{eq} t} \quad (3)$$

Em que:

q_{eq} - quantidade de corante adsorvido em equilíbrio (mg/g)

q - quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de bioissorvente (mg/g)

t - tempo de equilíbrio

k_2 - constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg/min)

Neste modelo a taxa de adsorção depende da quantidade adsorvida ao quadrado (HO e McKAY, 1999).

3.2.7 Isotermas de Adsorção

Amostras contendo diferentes concentrações iniciais de corante (5 – 150mg/L) foram transferidas volumetricamente (50 mL) para os erlenmeyers de 125 mL, contendo massas constantes de bioissorvente (0,30 g). Os frascos foram submetidos a agitação controlada de 100 rpm e temperaturas constantes de 60, 45, 30 e 20°C e pH de 1,0, definido nos ensaios anteriores como o melhor pH encontrado para a remoção do corante Azul 5G pela *Salvinia* sp.. Após o tempo de equilíbrio (aproximadamente 48 horas), alíquotas da solução de corante de cada frasco foram retiradas e quantificadas mediante leitura da absorbância no espectrofotômetro Spectro Vision Modelo UV-Vis SB-1810-S.

3.2.8 Modelagem das Isotermas

As isotermas de adsorção utilizadas para representar os dados de equilíbrio experimental para o bioissorvente foram os modelos de Langmuir, Freundlich, e Sips, representados pelas equações (4), (5) e (6), respectivamente.

3.2.8.1 Isoterma de Langmuir

A equação da isoterma de Langmuir é representada pela equação (4):

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (4)$$

Em que:

C_{eq} - concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg/L);

K - constante de afinidade de Langmuir (mg/g);

Q_{\max} - capacidade máxima de adsorção do material (mg/g).

3.2.8.2 Isoterma de Freundlich

A equação da isoterma de Freundlich é representada pela equação (5):

$$q_{eq} = K C_{eq}^n \quad (5)$$

Em que:

Q_{eq} - quantidade adsorvida na fase sólida (mg/g)

C_{eq} - concentração na fase líquida no equilíbrio (g/L)

K - parâmetros empíricos de Freundlich (mg/g)

n - constante de Freundlich (L/mg)

3.2.8.3 Isoterma de Sips

O modelo de Sips é representado pela equação (6):

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_s C_e}{1 + K_s C_e} \quad (6)$$

Em que:

K_s - constante de Sips relacionada com a constante de afinidade (mg/L)

Q_{max} - capacidade máxima de adsorção para Sips (mg/g)

C_{eq} - concentração na fase líquida no equilíbrio (g/L)

Q_e - quantidade adsorvida na fase sólida (mg/g)

3.2.9 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, como a energia livre de Gibbs (ΔG°) foi calculada utilizando as seguintes equações (7) e (8) (WANG *et al.*, 2005):

$$K_c = \frac{C_s}{C_e} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_c \quad (8)$$

Em que:

K_c - constante de equilíbrio

C_s - quantidade de corante adsorvida (g/L)

C_e - concentração de equilíbrio do corante na solução (g/L)

T - temperatura absoluta (K)

R - constante universal dos gases (8,314 kJ/mol.K)

A variação de entalpia (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°) foram estimadas pela equação (9):

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (9)$$

Em que:

K_c - constante de equilíbrio

T - temperatura absoluta (K)

R - constante universal dos gases (8,314 kJ/mol.K)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DO CORANTE

Para a determinação da quantidade de corante removida pela biomassa da macrófita em estudo fez-se necessário obter o comprimento de onda para o corante reativo azul 5G. Para tanto, realizou-se uma varredura em espectrofotômetro obtendo um pico de absorbância em 610 nm para o corante azul 5G como o máximo valor de absorção, valor este também reportado na literatura por KOPRIVANAC *et al.* (2005).

4.2. DADOS CINÉTICOS DE BIORSORÇÃO DO CORANTE

Por meio dos testes cinéticos ficou evidenciado que o tempo de equilíbrio obtido entre biossorvente-corante nos experimentos foi em torno de 48 horas, sem alteração de cor no experimento controle, permanecendo a absorbância igual aquela medida antes do desenvolvimento do experimento. Este resultado sugere que o processo de biossorção ocorre em duas etapas, a primeira um pouco mais rápida na superfície do material biossorvente e a segunda, mais lenta, nos poros do biossorvente.

4.3 EFEITO DO pH E A CINÉTICA DE BIORSORÇÃO

De acordo com Won e Yun (2008) o pH de uma solução corante desempenha um importante papel no processo de biossorção, especialmente na capacidade de biossorção. Mall *et al.* (2006) afirmaram que alterações no pH podem afetar o processo de adsorção por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente.

A Figura 2 demonstra os resultados obtidos nos testes cinéticos para a influência do pH, para a biomassa da macrófita *Salvinia sp. in natura*, nos valores de pH 1, 2 e 3, em temperatura de 30°C, com agitação em shaker a 100 rpm.

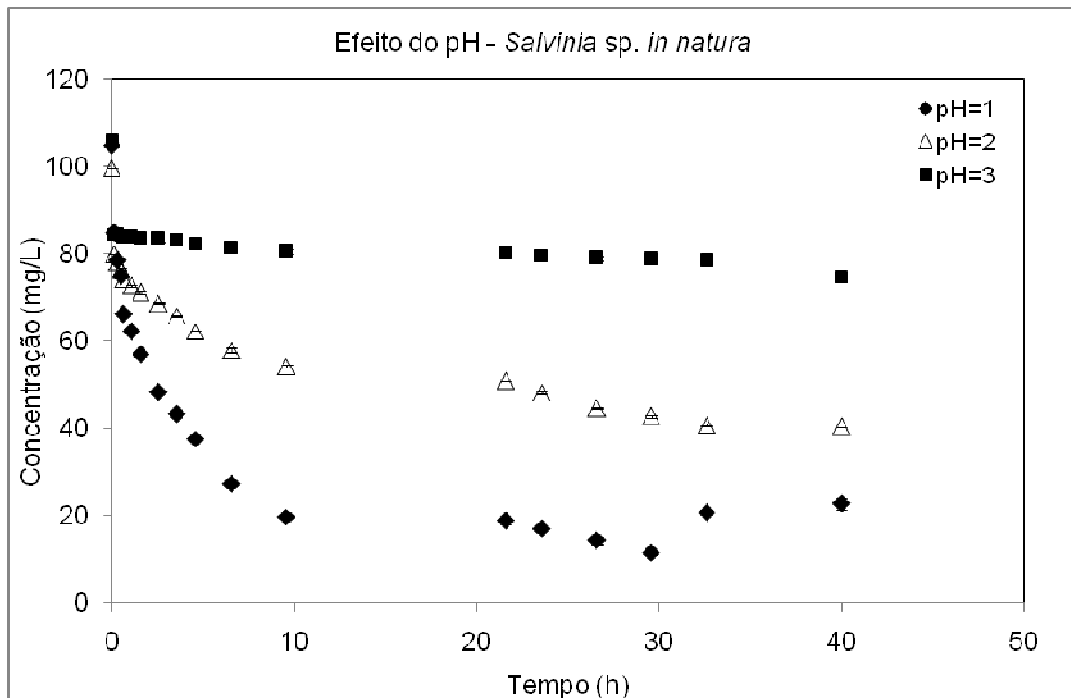


FIGURA 2 – Cinética de remoção de corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita *Salvinia sp. in natura* em diferentes valores de pH iniciais (T = 30°C, 100 rpm)

Na Figura 2 verifica-se que a remoção do corante reativo azul 5G diminuiu drasticamente com o aumento do pH da solução, sendo que a maior remoção do corante estudado foi obtida na condição de pH inicial de 1,0, considerando o mesmo tempo de contato (40 horas) para os três valores de pH.

A quantidade de corante removido foi de 87,78%, 60,24% e 25,50% para valores de pH 1, 2 e 3, respectivamente.

Vijayaraghavan e Yun (2007) afirmaram que condições extremamente ácidas favorecem a biossorção de corantes reativos, fato este evidenciado por este estudo. Resultados semelhantes foram reportados por Royer (2008), que estudou a remoção do corante Vermelho reativo 194 (NRR) utilizando como biomassa a casca da semente do pinhão (*Araucária Angustifolia*) *in natura*, e observou que a remoção do NRR diminuiu drasticamente com o aumento dos valores de pH em intervalo de pH de 1,5 a 6, obtendo o máximo de adsorção do NRR em valores de pH entre 1,5 e 2,0.

Chaves *et al.* (2007) analisaram a remoção do corante Índigo carmim utilizando como adsorvente a biomassa fúngica morta de *Aspergillus niger in natura*, e puderam observar que a cinética de adsorção para a biomassa é favorecida em faixa ácida, em torno de 4,0 a 5,0.

Akar *et al.* (2009) estudaram a bioissorção do corante reativo Azul 49 utilizando como bioissorvente uma mistura de *Agaricus bisporus* e de *Thuja orientalis* sem tratamento químico, e afirmaram que em pH ácido (1,0) a bioissorção do corante reativo foi favorecida, com o aumento do pH da solução de 1,0 para 4,0, a bioissorção do corante diminuiu drasticamente, passando de 72,86 mg/g de remoção para 7,72 mg/g.

Owoyokun (2009) estudou a bioissorção do corante Azul de Metileno utilizando como bioissorvente os grãos das vagens secas da *Delonix regia* (Flamboyant) *in natura* e observou que em pH 1,0 ocorreu a máxima adsorção do corante, no entanto, com o aumento do pH ocorreu um significativo decaimento da adsorção do corante.

A Figura 3 demonstra os resultados obtidos nos testes cinéticos para a influência do pH, para a biomassa da macrófita *Salvinia* sp. pré-tratada com solução de NaOH, nos valores de pH 1, 2 e 3, em temperatura de 30°C, com agitação em shaker a 100 rpm.

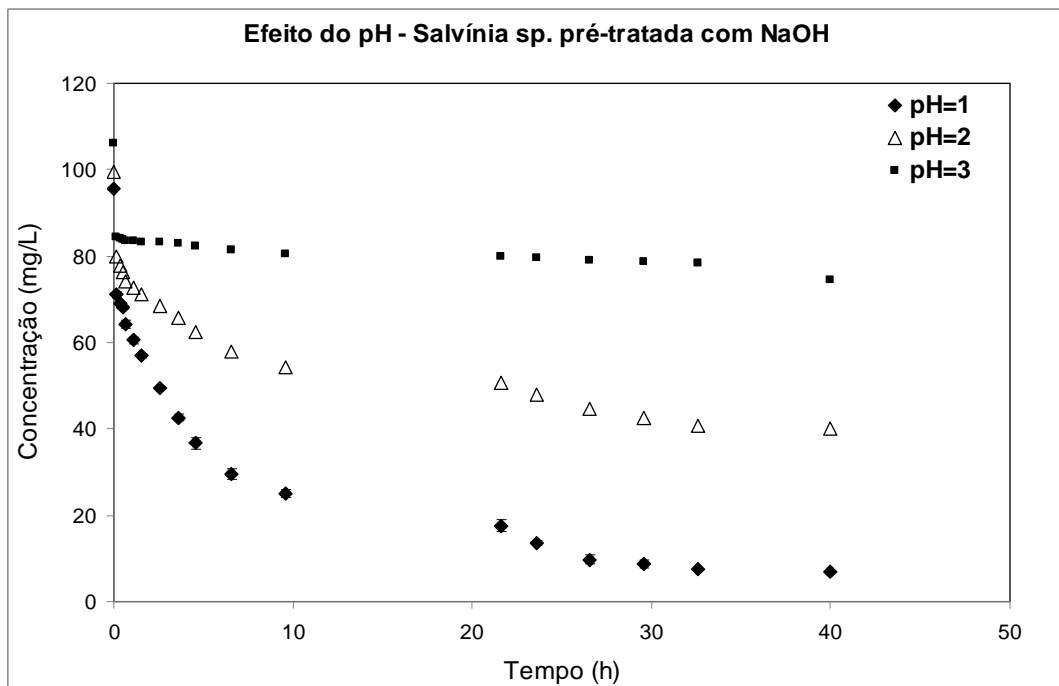


FIGURA 3 - Cinética de remoção de corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita *Salvinia* sp. pré-tratada com NaOH em diferentes valores de pH iniciais (T = 30°C, 100 rpm)

Na Figura 3 observa-se que a maior remoção do corante Azul 5G ocorreu na condição de pH inicial de 1,0. Com o aumento do pH da solução houve uma diminuição

da taxa de remoção do corante, onde a adsorção de corante em pH 2,0 e 3,0 foram próximas para o mesmo tempo de contato avaliado para os três valores de pH.

A quantidade de corante removido foi de 92,78%, 28,24% e 27,04% para valores de pH 1, 2 e 3 respectivamente.

Senthilkumaar *et al.* (2006) relataram em seus estudos que à medida que se tem um aumento do pH a adsorção de corantes reativos diminui, o mesmo comportamento encontrado para o corante reativo Azul 5G neste estudo.

Moreira *et al.* (2009) estudaram a remoção de metais tóxicos de soluções aquosas utilizando como biossorvente o bagaço de caju pré-tratado com soluções ácidas, básica e peróxido de hidrogênio. Os autores puderam constatar que a biomassa do bagaço de caju pré-tratado com NaOH aumentou a capacidade adsorção de Pb, Cu, Ni, Cd e Zn de soluções aquosas comparado com a biomassa pré-tratada em meio ácido e com peróxido de hidrogênio, apresentou máxima remoção dos metais em pH 5, com tempo de contato de 3 horas. Sousa *et al.* (2007) analisaram a remoção dos mesmos metais (Pb, Cu, Ni, Cd e Zn) utilizando como adsorvente casca de coco verde tratada em meio ácido e básico. A biomassa do coco verde que foi pré-tratada com NaOH apresentou maior capacidade de adsorção dos metais estudados de soluções aquosas, com quase 100% de remoção.

Arend (2008) estudou a utilização de material de descarte, como o plástico, como potencial adsorvente do corante Azul de Metileno. O autor analisou a remoção do corante utilizando como adsorvente o polipropileno sem tratamento, o polipropileno tratado com NaOH, e comparou os resultados obtidos com o carvão ativado. O polipropileno tratado com NaOH aumentou a capacidade de remoção do corante Azul de Metileno de soluções aquosas, e apresentou os melhores resultados de adsorção comparados ao polipropileno sem tratamento e o carvão ativado.

A Figura 4 demonstra os resultados obtidos nos testes cinéticos para a influência do pH, para a biomassa da macrófita *Salvinia* sp. pré-tratada com solução de H₃PO₄, nos valores de pH 1, 2 e 3, em temperatura de 30°C, com agitação em shaker a 100 rpm.

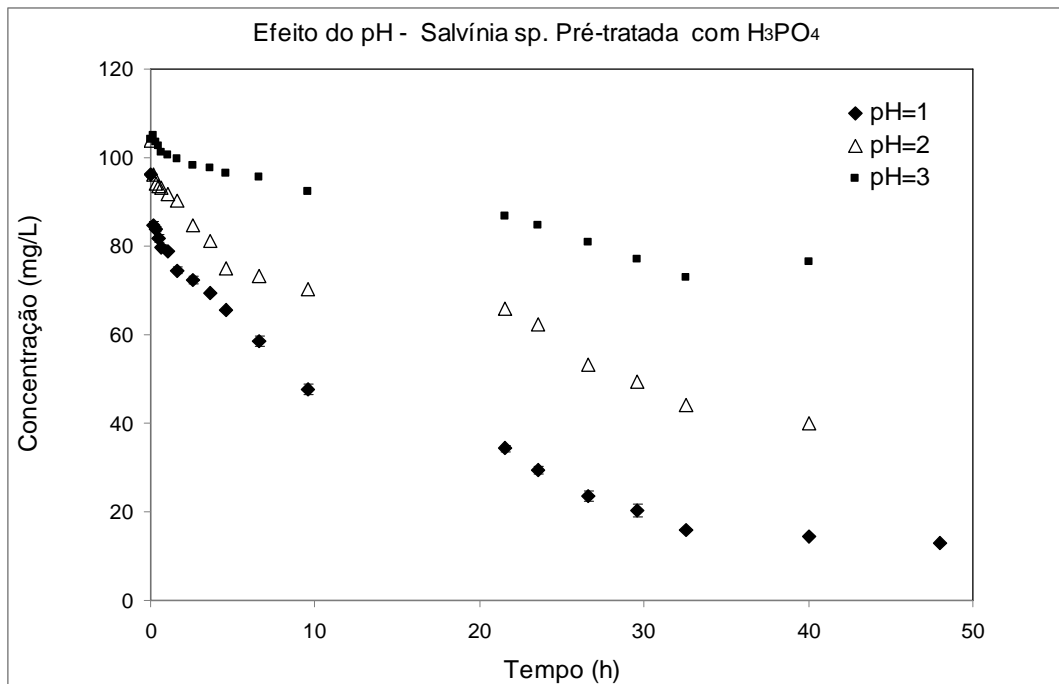


FIGURA 4 - Cinética de remoção de corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita *Salvinia* sp. pré-tratada com H_3PO_4 em diferentes valores de pH iniciais. (T = 30°C, 100 rpm)

A Figura 4 representa a cinética de remoção do corante em estudo pela *Salvinia* sp. pré-tratada em meio ácido, apresentando o mesmo comportamento da biomassa *in natura* e pré-tratada em meio básico, onde o aumento do pH da solução prejudica a adsorção do corante Azul 5G, que apresenta maior remoção em pH inicial de 1,0.

A quantidade de corante removida pela biomassa pré-tratada com H_3PO_4 foi 85,77%, 61,43% e 26,87% para valores de pH de 1, 2 e 3 respectivamente.

De acordo com Won *et al.*(2005), em condições ácidas tem-se a protonação dos grupos funcionais presentes na biomassa tornando sua carga positiva, e os corantes reativos presentes em solução na forma de íons do corante carregados negativamente, ocorrendo assim uma interação eletrostática dos íons do corante com as superfícies do biossorvente.

Resultados similares foram reportados por Won e Yun (2008), que analisaram a remoção do corante reativo Amarelo 2 utilizando como biomassa o resíduo do processo de fermentação da lisina pré-tratado com HNO_3 (*Corynebacterium glutamicum*). A variação na biossorção do corante foi estudada na faixa de pH de 1 a 11. O pH ótimo

para a remoção se deu em valores de pH entre 1 e 4, onde o aumento do pH reduziu a adsorção do corante reativo amarelo, apresentando valores de adsorção extremamente baixos.

Jaikumar e Ramamurthi (2009) estudaram a biossorção do corante ácido Verde 25 utilizando como biomassa o resíduo seco de cervejaria tratada com H_2SO_4 em uma faixa de pH da solução que variou de 2,0 a 12,0. Os autores observaram que a máxima adsorção do corante ácido verde ocorreu em pH 3, com cerca de 96% de remoção, sendo que ao aumentar o pH da solução a remoção do corante ácido diminuiu significativamente, com uma adsorção máxima de cerca de 40% em pH 12,0.

Royer (2008) analisou a remoção do corante vermelho reativo 194 utilizando como biomassa a casca da semente do pinhão (*Araucária Angustifolia*) pré-tratada com HCl, onde puderam observar que com o aumento do pH da solução a capacidade de adsorção do corante pela biomassa pré-tratada diminuiu, evidenciando que pH baixos, em torno de 2,0, favorece o adsorção do corante reativo em estudo.

Han *et al.* (2006) estudaram a biossorção do corante reativo Laranja 16 utilizando como biomassa a *Corynebacterium glutamicum*, resíduo do processo de fermentação da Lisina pré-tratado com HNO_3 , onde puderam observar que ao diminuir o pH da solução, a adsorção do corante aumentou, e mantendo o pH da solução com valores inferiores a 3,0 a adsorção foi mantida constante em um valor máximo.

A biomassa da fibra de *Posidonia oceânica* (L) pré-tratada com HNO_3 obteve maior remoção do corante reativo Vermelho 228, analisada por Neibi *et al.* (2007). No caso da biomassa pré-tratada com soluções ácidas, que obtiveram os melhores resultados de remoção, os autores afirmam que as cargas negativas das moléculas do corante reativo vermelho foram atraídas eletrostaticamente pelas cargas positivas da superfície da biomassa de *Posidonia oceânica* (L), que foi aumentada pelo excesso de íons H^+ na solução.

Fiorentin *et al.* (2008) estudaram a remoção do corante reativo Azul 5G por membranas poliméricas, onde constataram que o pH apresenta influência na porcentagem de remoção do corante da membrana de polisulfona, e verificaram que em pHs básicos ocorrem a diminuição da remoção, enquanto em pHs ácidos se tem as

maiores remoções desse corante, sendo que o pH que obteve melhores resultados foi o pH 4, com remoção de 55%.

Neste estudo observou-se que a maior remoção do corante reativo Azul 5G ocorreu em valores de pH iguais a 1,0, o que pode ser explicado provavelmente pelo fato da concentração dos íons hidrogênio presentes na solução afetarem de alguma forma as propriedades da superfície da biomassa da *Salvinia* sp., já que nenhuma mudança foi observada na solução de corante utilizada como controle. Nos valores de pH superiores a 1,0, o que pode estar ocorrendo é uma possível repulsão eletrostática (cargas negativas) entre os ânions do corante carregados negativamente (adsorbato) e a estrutura aniônica da parede celular do bioissorvente.

A Tabela 3 apresenta os resultados dos ensaios de bioissorção para o efeito do pH visualizados nas Figuras 2, 3 e 4.

TABELA 3 – Comparativo das % de bioissorção obtidas nos testes cinéticos para efeito do pH no processo de bioissorção do corante Azul 5G pela biomassa da *Salvinia* sp. *in natura* e pré-tratada

Biomassa	% de bioissorção		
	pH 1	pH 2	pH 3
<i>Salvinia</i> sp. <i>in natura</i>	87,78%	60,24%	25,50%
<i>Salvinia</i> sp. - NaOH	92,78%	28,24%	27,04%
<i>Salvinia</i> sp. - H ₃ PO ₄	85,77%	61,43%	26,87%

Na Tabela 3 é possível verificar que no teste cinético para efeito do pH, entre as biomassas analisadas, a maior capacidade de bioissorção foi obtida pela biomassa pré-tratada com NaOH, com remoção 92,78% do corante, em pH 1. Também na Tabela 3 verifica-se que as biomassas que passaram por tratamentos químicos tiveram um ligeiro aumento na capacidade de equilíbrio de bioissorção quando comparado com a biomassa *in natura*.

Resultados obtidos por outros autores demonstram que o efeito do tratamento químico da biomassa influencia significativamente na capacidade de bioissorção, como verificado por Neibi *et al.* (2007) que analisaram a remoção do corante reativo vermelho 228 utilizando como biomassa fibra de *Posidonia oceânica* (L). pré-tratada com HNO₃,

H₃PO₄, NaOCl e H₂O₂. Todas as biomassas pré-tratadas mostraram um aumento na capacidade de remoção do corante. Chaves *et al.* (2007) estudaram a cinética de adsorção do corante Índigo carmim em biomassa fúngica morta de *Aspergillus niger* pré-tratado com soluções de NaOH seguida de H₂SO₄, e relacionando os dados encontrados durante o ensaio cinético das biomassas diferentemente tratadas, puderam observar que o tratamento ácido da biomassa, mesmo sendo aplicado após um tratamento básico, foi capaz de potencializar a adsorção, apresentando remoção de 96% do corante. Segundo os autores a biomassa modificada quimicamente demonstrou melhores resultados e uma cinética de adsorção superior a biomassa não tratada.

Conforme a Tabela 3 verifica-se que o pré-tratamento químico da biomassa influencia positivamente na biossorção do corante Azul 5G pela *Salvínia* sp. A influência da modificação química da biomassa é confirmada também pela literatura, entretanto, pode haver variação na capacidade de biossorção quando comparado em relação ao tipo de biomassa, agente químico e tipo de corante utilizado.

Gong *et al.* (2005) estudaram os efeitos da modificação química sobre a adsorção dos corantes azul de metileno, Azul brilhante de cresyl, vermelho neutro, amaranço, amarelo crepúsculo e verde rápido FCF utilizando como biomassa casca de amendoim. Os autores verificaram que a modificação química pelos efeitos da metilação do grupo amino da biomassa não foi significativa para a adsorção dos seis corantes estudados, onde a capacidade de remoção dos corantes pela casca de amendoim modificada foi muito reduzida.

Chaves *et al.* (2007) estudaram a adsorção do corante índigo carmim em biomassa fúngica morta de *Aspergillus niger* tratado com soluções ácida e alcalina, verificando que quando comparados os resultados da remoção dos corantes pela biomassa sem tratamento e as pré-tratadas, houve uma melhoria na adsorção ligeiramente significativa, sendo que a biomassa *in natura* apresentou alta capacidade máxima de remoção para o corante índigo carmim. Já para o estudo de Neibi *et al.* (2007), o tratamento químico das fibras de *Posidonia oceânica* (L) reforçou a capacidade de equilíbrio da biossorção, e favoreceu a remoção do corante reativo vermelho 228.

Portanto, a influência da modificação das características químicas da biomassa pode favorecer ou prejudicar a remoção de corantes, dependendo da afinidade das variáveis envolvidas no processo, como o tipo da biomassa, o corante a ser removido, e o tipo de pré-tratamento empregado.

4.4. EFEITO DA TEMPERATURA E A CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO

O efeito da temperatura sobre a cinética de adsorção do corante Azul 5G foi estudada variando a temperatura do sistema em 20, 30, 45 e 60°C, com o objetivo de se obter a melhor temperatura para uma maior adsorção. Na Figura 5 é apresentada a cinética de biossorção do corante reativo azul 5G pela macrófita *Salvinia sp. in natura* em temperatura de 20, 30, 45 e 60°C.

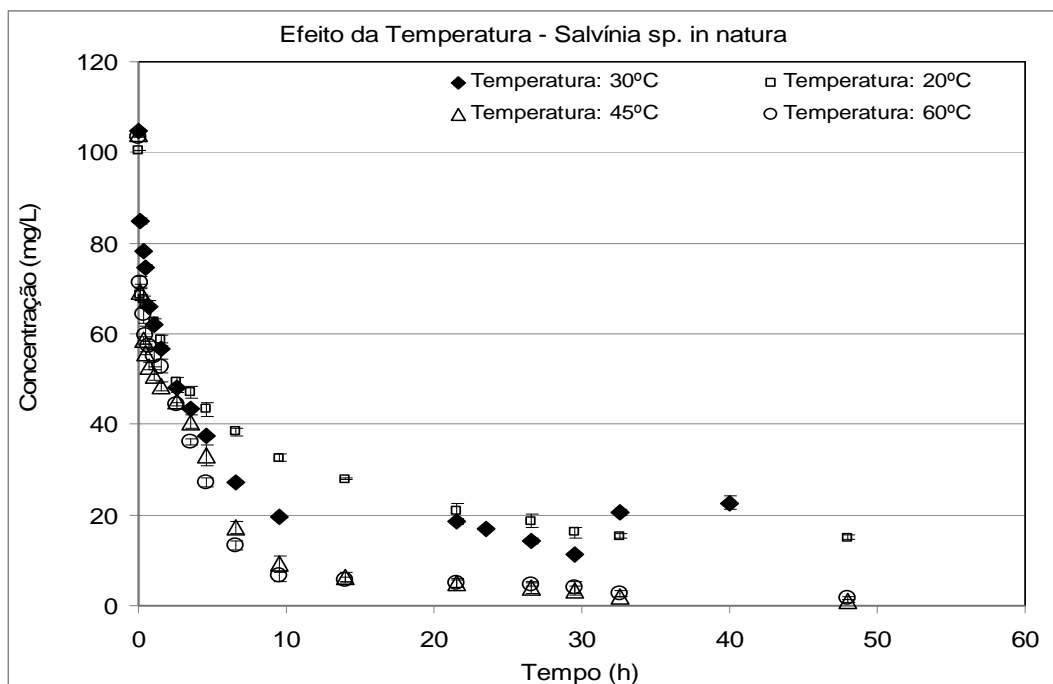


FIGURA 5 - Cinética de remoção de corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita *Salvinia sp. In natura* em diferentes temperaturas (pH = 1,0, 100 rpm)

Estudo da biossorção de corante em condições de temperaturas semelhantes foi reportado por Aravindhan *et al.* (2007), que analisaram a remoção do corante básico

Amarelo utilizando como bioissorvente a alga verde *Caulerpa scalpelliformis*, em temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60°C.

Na Figura 5 observa-se a ocorrência de uma maior remoção de corante quando a temperatura aumentou de 20 para 60°C. Segundo Dolgan e Alkan (2003), este fato pode ser resultado do aumento da mobilidade do corante, que ocorre com o aumento da temperatura. Além disso, com o aumento da temperatura, um número crescente de moléculas também podem adquirir energia suficiente para submeter-se a uma interação com os sítios ativos na superfície do bioissorvente, o que favoreceu consideravelmente o processo de bioissorção do corante, comportamento este observado neste estudo.

A quantidade de corante removida pela biomassa *in natura* foi de 85%, 87,78%, 98,28% e 98,35% para temperaturas de 20, 30, 45 e 60°C, respectivamente.

A Figura 6 representa a cinética de remoção do corante Azul 5G pela *Salvinia* sp. pré-tratada com NaOH, em temperaturas de 20, 30, 45 e 60°C.

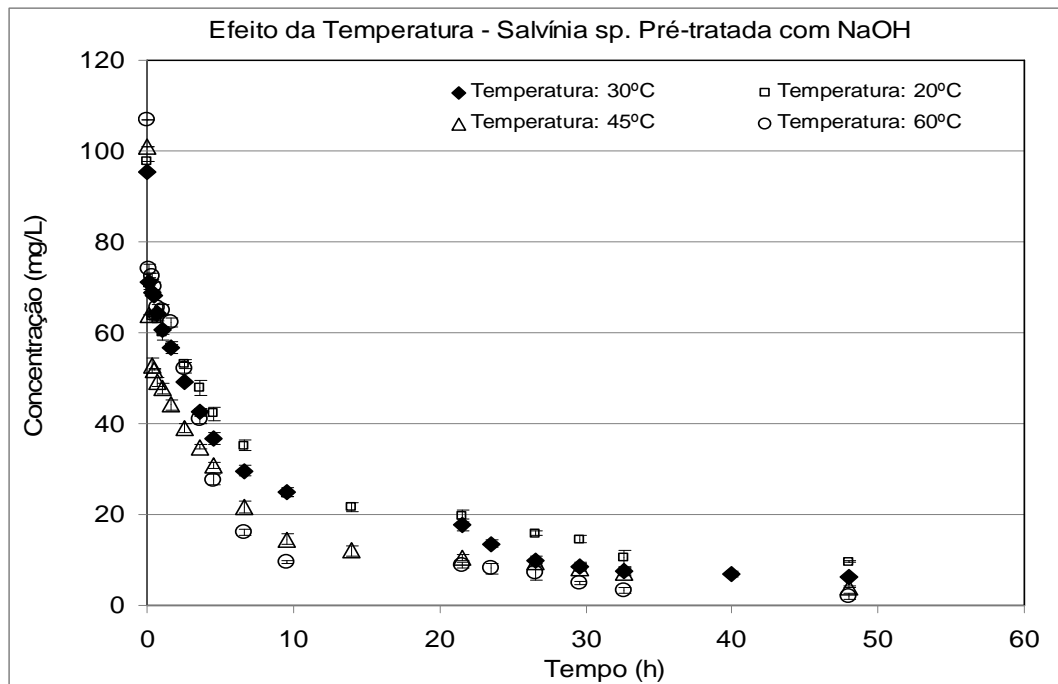


FIGURA 6 - Cinética de remoção de corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita *Salvinia* sp. pré-tratada com NaOH em diferentes temperaturas. (pH = 1,0, 100 rpm).

Na Figura 6 verifica-se que com o aumento da temperatura houve uma redução na bioissorção do corante reativo Azul 5G pela biomassa pré-tratada com NaOH quando

comparada à biossorção pela biomassa *in natura*, mas os valores de remoção mantiveram-se próximos, sendo que a maior biossorção do corante ocorreu em temperatura de 60°C, com uma taxa de remoção de 97,06%. Para as temperaturas de 20, 30 e 45°C a quantidade de corante removido foi de 89,79%, 92,78% e 92,96%.

A Figura 7 representa a cinética de remoção do corante Azul 5G pela *Salvinia* sp. pré-tratada com H_3PO_4 , em temperaturas de 20, 30, 45 e 60°C.

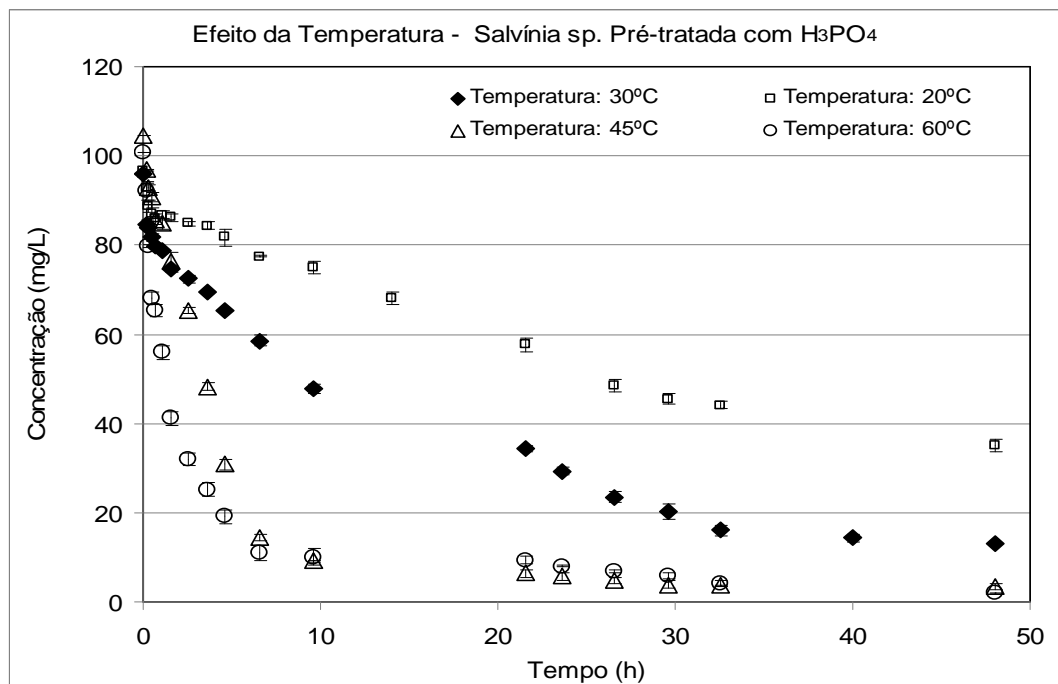


FIGURA 7 - Cinética de remoção de corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita *Salvinia* sp. pré-tratada com H_3PO_4 em diferentes temperaturas. (pH = 1,0, 100 rpm)

Na Figura 7 verifica-se que em baixas temperaturas a remoção do corante reativo é muito reduzida, evidenciando que altas temperaturas, como a 45 e 60°C, favorece a adsorção do corante Azul 5G, com uma remoção de 96,42% e 96,41%, respectivamente. A taxa de remoção do corante para as temperaturas de 20 e 30°C foi de 61,28% e 85,77%, respectivamente.

Verificou-se a ocorrência de uma maior remoção de corante quando a temperatura aumentou de 20 para 60°C, provavelmente devido a maior mobilidade do corante em função da temperatura, o que favoreceu consideravelmente o processo de biossorção do corante reativo.

Resultados similares aos encontrados neste estudo foram reportados por Alkan *et al.* (2005), que analisaram a remoção do corante reativo Azul 221 pela Sepiolita comparando os valores de adsorção em diferentes temperaturas (25, 35, 45, 55°C), e puderam afirmar que houve uma maior capacidade de adsorção quando houve uma elevação da temperatura, de 12,1 mg/g à 25°C para 22,7 mg/g à 55°C.

Akkaya *et al.* (2007) estudaram a cinética de adsorção do corante reativo Amarelo 2 utilizando como adsorvente a quitina, onde em temperatura elevada ocorreu a maior e a mais rápida remoção do corante, devido, segundo Uzun e Guzel (2005), a adsorção química e física da quitina que ocorrem em conjunto.

Akar *et al.*, (2009) estudaram a biossorção do corante reativo Azul 49 por uma mistura de biossorvente de macro fungos *Agaricus bisporus* e cones *Thuja orientalis* sem modificação química, e verificaram que a capacidade de biossorção do corante aumentou com o aumento da temperatura, o que sugere, segundo os autores, que a biossorção do corante Azul 49 por um biossorvente misto é cineticamente controlada por um processo endotérmico.

A adsorção do corante reativo vermelho 228 utilizando como biomassa fibras de *Posidonia oceânica* (L.) pré-tratadas com HNO₃, H₃PO₄, NaOCl e H₂O₂, foi analisada por Neibi *et al.* (2007), onde puderam constatar que o aumento da capacidade de sorção de equilíbrio do corante foi favorecida com o aumento da temperatura para todas as biomassas, mas principalmente para a biomassa pré-tratada em meio ácido (H₃PO₄) onde ficou evidente que o equilíbrio de adsorção é um processo termo-dependente.

Ravikumar *et al.* (2006) afirmam que, em geral, o aumento da temperatura leva a um aumento na adsorção da maioria dos corantes reativos, indicando que o processo é controlado cineticamente, onde temperaturas elevadas podem produzir efeito de inchamento da estrutura interna do adsorvente, permitindo que grandes moléculas de corante sejam adsorvidas melhor e em maior quantidade.

De acordo com Al-qodah (2000), o aumento da temperatura possibilita um aumento da taxa de difusão das moléculas de adsorbato, por meio da superfície externa e também nos poros internos do adsorvente, em virtude do decréscimo na viscosidade da solução e da modificação das relações de equilíbrio.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de bioissorção para o efeito da temperatura, visualizados nas Figuras 5,6 e 7.

TABELA 4 – Comparativo das taxas de bioissorção obtidas nos testes cinéticos para efeito da temperatura no processo de bioissorção do corante Azul 5G pela biomassa da *Salvínia* sp. *in natura* e pré-tratada

Biomassa	Taxa de bioissorção			
	20°C	30°C	45°C	60°C
<i>Salvínia</i> sp. <i>in natura</i>	85%	87,78%	98,28%	98,35%
<i>Salvínia</i> sp. - NaOH	89,79%	92,78%	92,96%	97,06
<i>Salvínia</i> sp. - H ₃ PO ₄	61,28%	85,77%	96,42%	96,41%

Na Tabela 4 é possível verificar que, com o aumento da temperatura ocorreu um aumento da taxa de remoção do corante para as três biomassas analisadas. Apesar da biomassa *in natura* apresentar maior taxa de bioissorção a 60°C esse valor é pouco significativo em relação aos obtidos pelas biomassas pré-tratadas. Entretanto, observa-se que o efeito da temperatura foi mais significativo para a biomassa pré-tratada com NaOH quando a temperatura variou de 20°C para 60°C. Já para a biomassa pré-tratada com H₃PO₄ o efeito da temperatura foi mais significativo no intervalo de temperatura de 30°C para 45°C.

Portanto, para o efeito da temperatura, o resultado mais significativo encontrado foi para a biomassa pré-tratada em meio básico a 30°C, que obteve 92,78% de remoção do corante, semelhante à remoção encontrada para a temperatura de 60°C, de 97,06%, justificando o presente estudo em termos de aplicação do processo de bioissorção na indústria, uma vez que o tratamento de efluentes líquidos industriais, o qual utiliza operações unitárias sem gasto de energia é um fator importante para a economia da empresa, principalmente quando o fator ambiental esta associado, como é o caso dos processos de bioissorção.

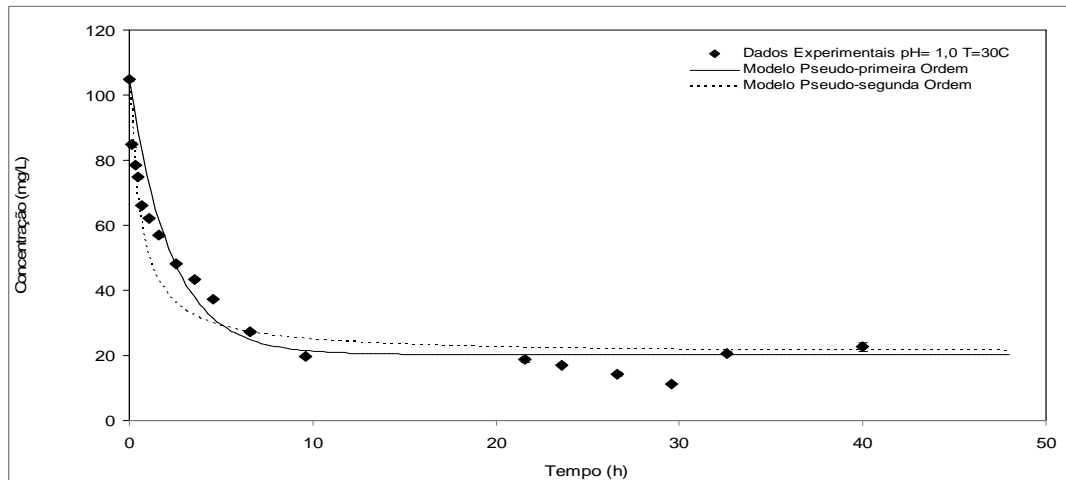
4.5 MODELAGEM CINÉTICA

4.5.1 Modelagem Cinética para Efeito do pH

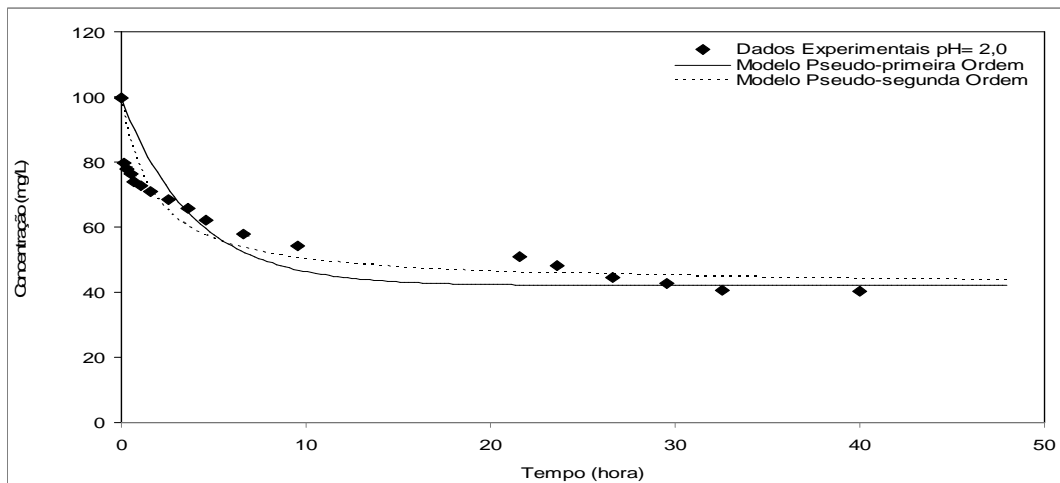
Para a cinética de adsorção do corante Azul 5G foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os dados experimentais para as biomassas da *Salvinia* sp. *in natura*, pré-tratada com NaOH e pré-tratada com H₃PO₄.

4.5.1.1 Modelagem Cinética para Efeito do pH para a Biomassa *in natura*

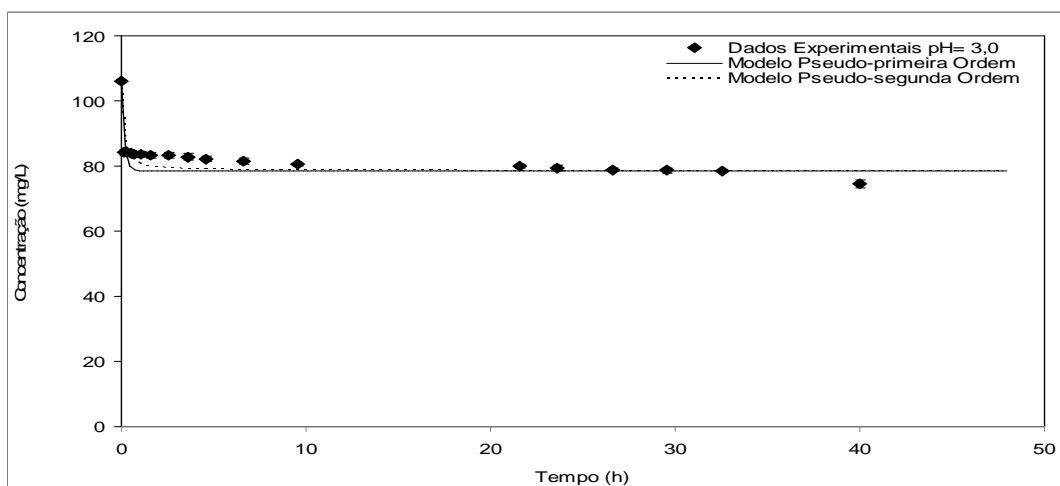
Na Figura 8 é apresentada as cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante reativo Azul 5G em diferentes valores de pH para a biomassa *in natura* em temperatura de 30°C.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 8 – Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em pH 1 (a), pH 2 (b) e pH 3 (c) à 30°C para a biomassa *in natura*

A Tabela 5 fornece os resultados das constantes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os ensaios realizados com o corante reativo em diferentes pHs, bem como a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente obtido experimentalmente.

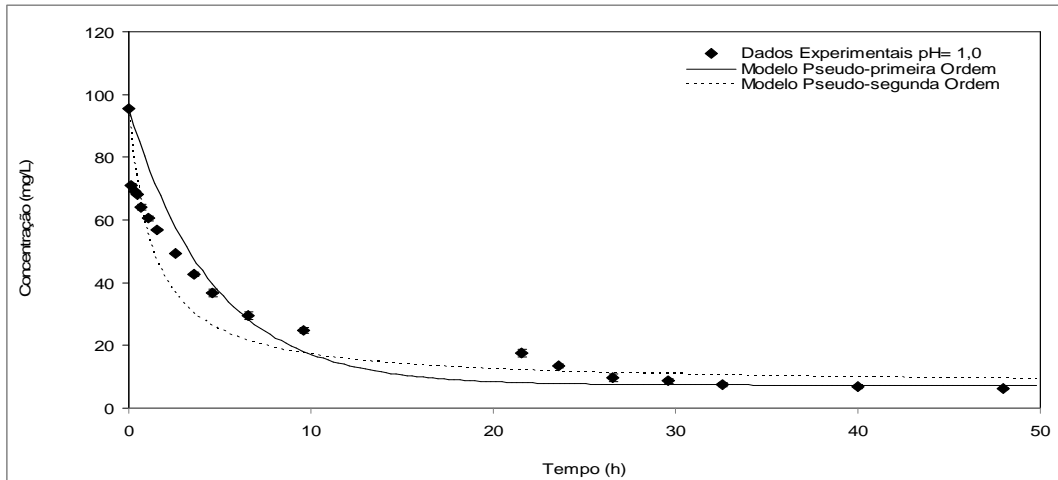
TABELA 5 – Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em diferentes pHs (*in natura*)

pH	q_{eq} (mg/g)	Pseudo-primeira ordem (min^{-1})		Pseudo-segunda ordem (min.g/mg)	
		$K_1 \times 10^1$	R^2	$K_2 \times 10^2$	R^2
1,0	14,112	0,07402	0,838	0,2006	0,875
2,0	9,594	0,04326	0,731	0,1032	0,850
3,0	4,583	1,01886	0,974	3,9994	0,984

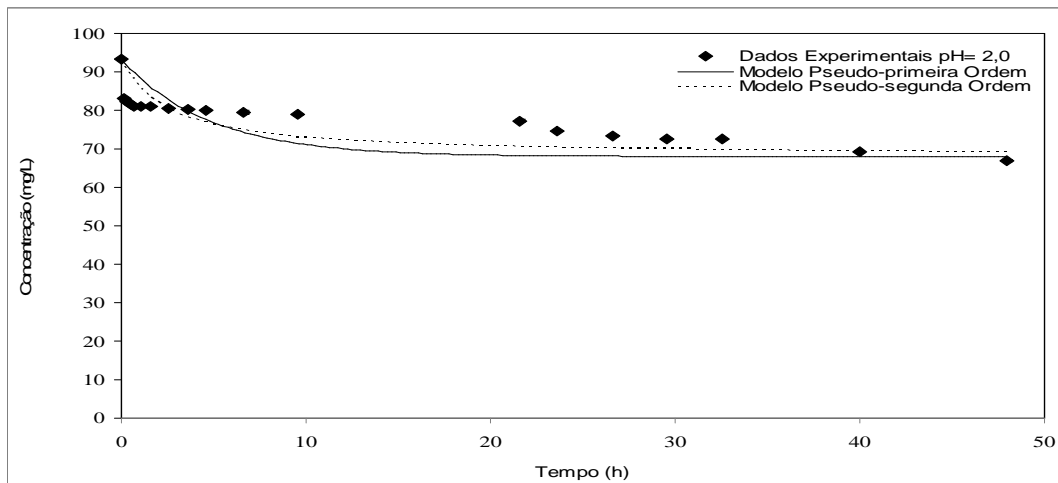
Como se pode observar na Figura 8 o modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreveu melhor os dados experimentais. Pela Tabela 5 verifica-se um ajuste satisfatório com os dados experimentais relacionados com a bioadsorção para a *Salvinia* sp. *in natura*, com coeficientes de determinação elevados ($R^2 > 0,850$). Por meio da Tabela 5 é possível visualizar que à medida que houve um aumento do pH da solução ocorreu um decaimento do valor de q_{eq} , evidenciando que o pH é um fator de forte influência sobre a taxa de adsorção do corante pela biomassa *in natura*.

4.5.1.2 Modelagem Cinética para Efeito do pH para a Biomassa Pré-tratada com NaOH

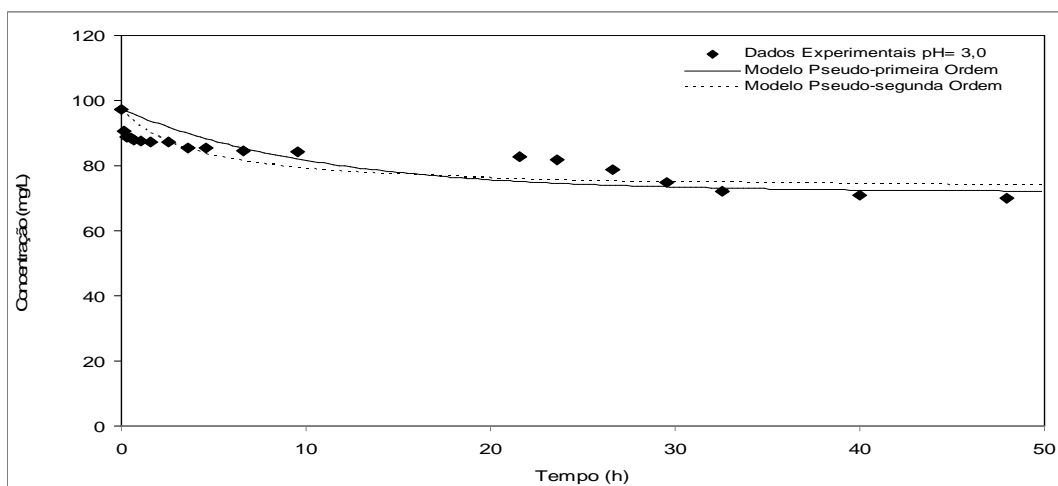
Na Figura 9 é apresentada as cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante reativo Azul 5G em diferentes valores de pH para a biomassa pré-tratada com NaOH em temperatura de 30°C.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 9- Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em pH 1 (a), pH 2 (b) e pH 3 (c) à 30°C para a biomassa pré-tratada com NaOH

Os resultados das constantes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, bem como a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente obtido experimentalmente, estão representados na Tabela 6.

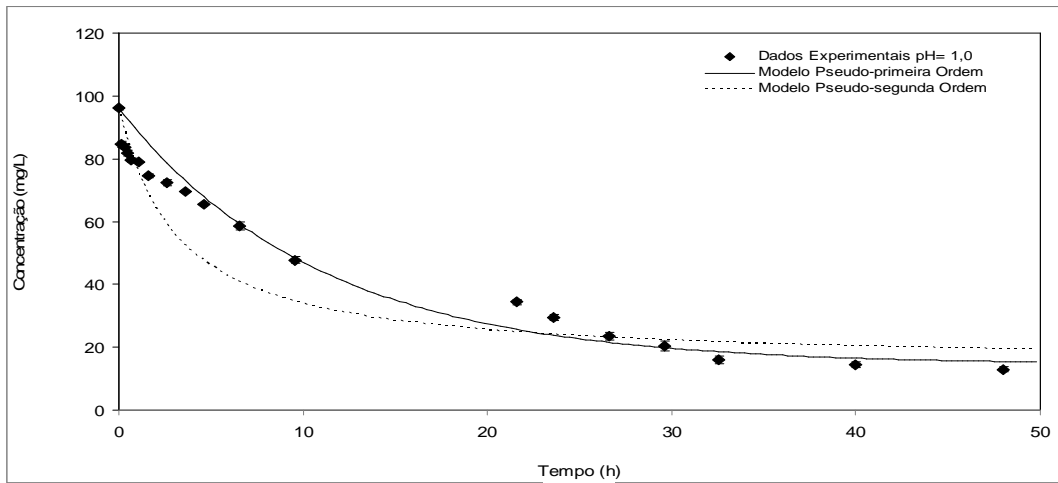
TABELA 6 – Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em diferentes pHs (NaOH)

pH	q_{eq} (mg/g)	Pseudo-primeira ordem (min^{-1})		Pseudo-segunda ordem (min.g/mg)	
		$K_1 \times 10^3$	R^2	$K_2 \times 10^3$	R^2
1,0	14,688	3,643	0,851	0,894	0,933
2,0	4,202	3,483	0,896	1,586	0,937
3,0	4,229	1,621	0,934	0,991	0,957

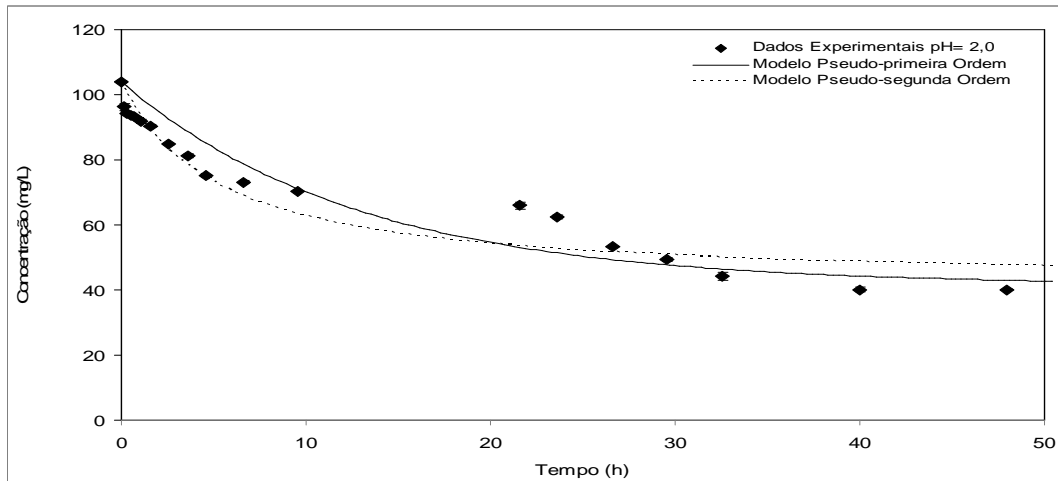
A Figura 9 demonstra que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem melhor descreveu os dados experimentais da adsorção do corante reativo Azul 5G em pH 1, 2 e 3, utilizando como biomassa a *Salvinia* sp. pré-tratada em meio básico. Este fato pode ser evidenciado pelos altos valores dos coeficientes de determinação encontrados para o modelo de pseudo-segunda ordem, que variou de 0,933 a 0,957 (Tabela 6). A Tabela também apresenta a diminuição de q_{eq} a partir do aumento do pH da solução de 1,0 para 2,0, permanecendo constante para pH 3,0, evidenciando, que o pH é uma variável que tem grande influência sobre a capacidade de adsorção do corante pela biomassa pré-tratada com NaOH, apresentando resultados expressivamente melhores em pH mais baixos.

4.5.1.3 Modelagem Cinética para Efeito do pH para a Biomassa Pré-tratada com H_3PO_4

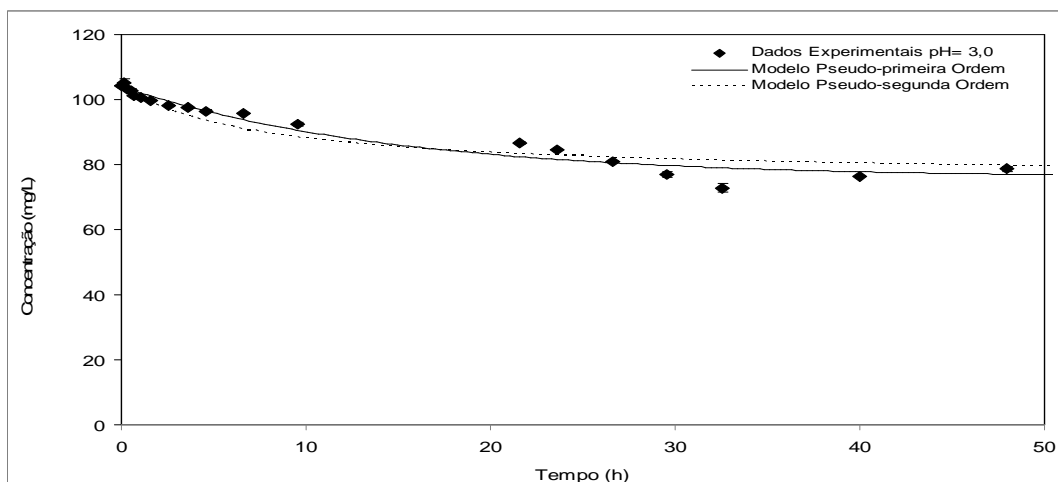
A Figura 10 demonstra as curvas cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante reativo Azul 5G em pH 1,0, 2,0 e 3,0, para a biomassa pré-tratada com H_3PO_4 em temperatura de 30°C.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 10 – Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em pH 1 (a), pH 2 (b) e pH 3 (c) à 30°C para a biomassa pré-tratada com H_3PO_4

A Tabela 7 apresenta os resultados das constantes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, bem como a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio obtido experimentalmente.

TABELA 7 – Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em diferentes pHs (H_3PO_4)

pH	q_{eq} (mg/g)	Pseudo-primeira ordem (min^{-1})		Pseudo-segunda ordem ($min.g/mg$)	
		$K_1 \times 10^3$	R^2	$K_2 \times 10^3$	R^2
1,0	13,608	1,532	0,952	0,389	0,908
2,0	10,408	1,306	0,930	0,309	0,955
3,0	4,668	1,137	0,991	0,464	0,982

A Figura 10 demonstra que os dados experimentais para a adsorção do corante reativo pela biomassa pré-tratada com H_3PO_4 se ajustaram favoravelmente ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, o que pode ser evidenciado pelos coeficientes de determinação, $R^2 > 0,930$ (Tabela 7). Conforme houve um aumento do pH da solução ocorreu uma diminuição da capacidade de adsorção do corante pela biomassa pré-tratada em meio ácido, resultado esse representado pelo valores de q_{eq} . A constante K_1 também sofreu alterações com o aumento do pH, onde pode-se observar um decaimento da velocidade da reação, visualizado na Tabela 7.

A partir da representação das curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em diferentes valores de pHs para as três biomassas estudadas pode-se visualizar que o aumento do pH influencia negativamente a capacidade de adsorção do corante tanto para a biomassa *in natura* quanto para a biomassa pré-tratada. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem não se ajustou favoravelmente aos dados experimentais somente para a adsorção pela biomassa pré-tratada em meio ácido. No entanto, para a biomassa *in natura* e pré-tratada em meio básico, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou de forma positiva aos dados experimentais de ambas biomassas.

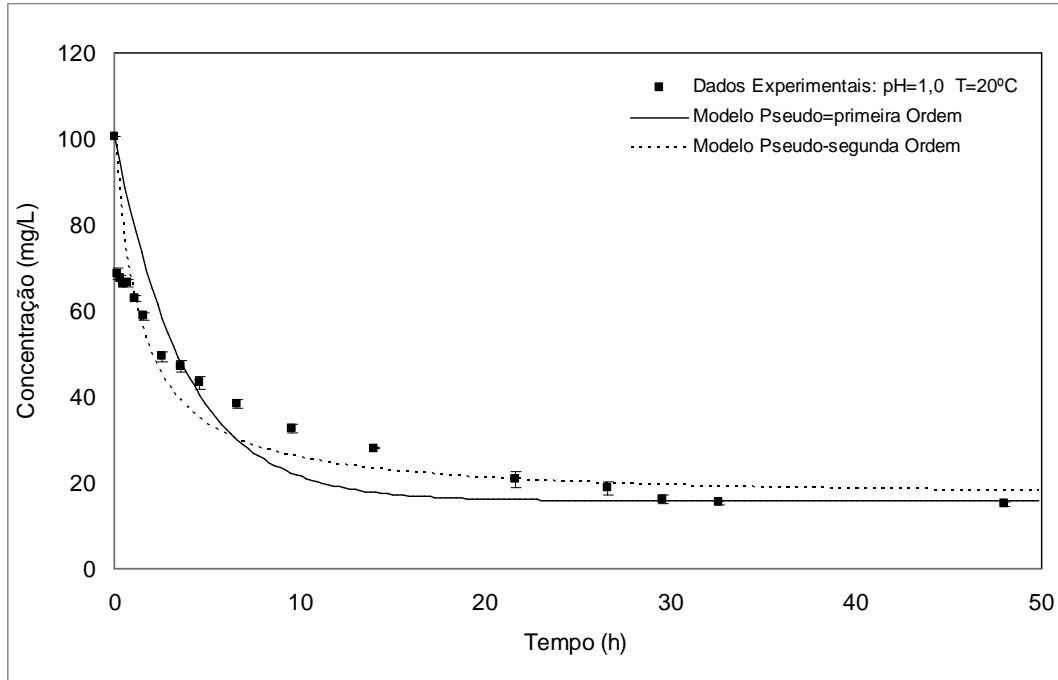
4.5.2 Modelagem Cinética para Efeito da Temperatura

Para a cinética de adsorção do corante Azul 5G utilizou-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas.

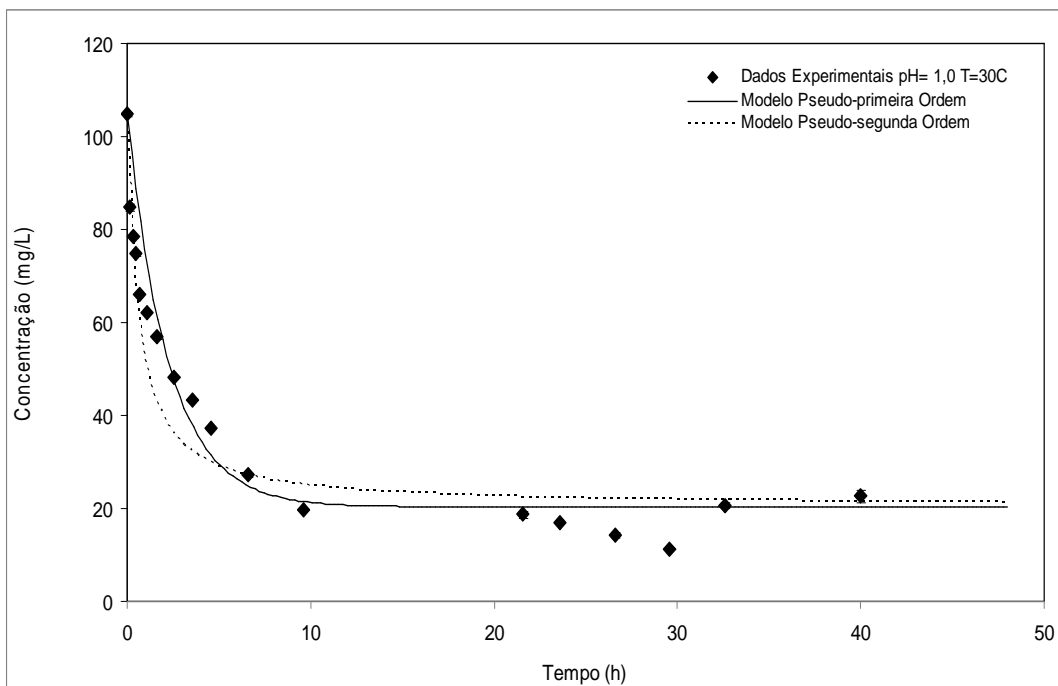
4.5.2.1 Modelagem cinética para efeito da temperatura para a biomassa *in natura*

As Figuras 11 e 12 apresentam as cinéticas de adsorção obtidas para o corante reativo em diferentes temperaturas para a biomassa da *Salvinia* sp. *in natura*.

Os resultados das constantes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os ensaios realizados com o corante Azul 5G em diferentes temperaturas, bem como a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente obtido experimentalmente, são apresentados na Tabela 8.

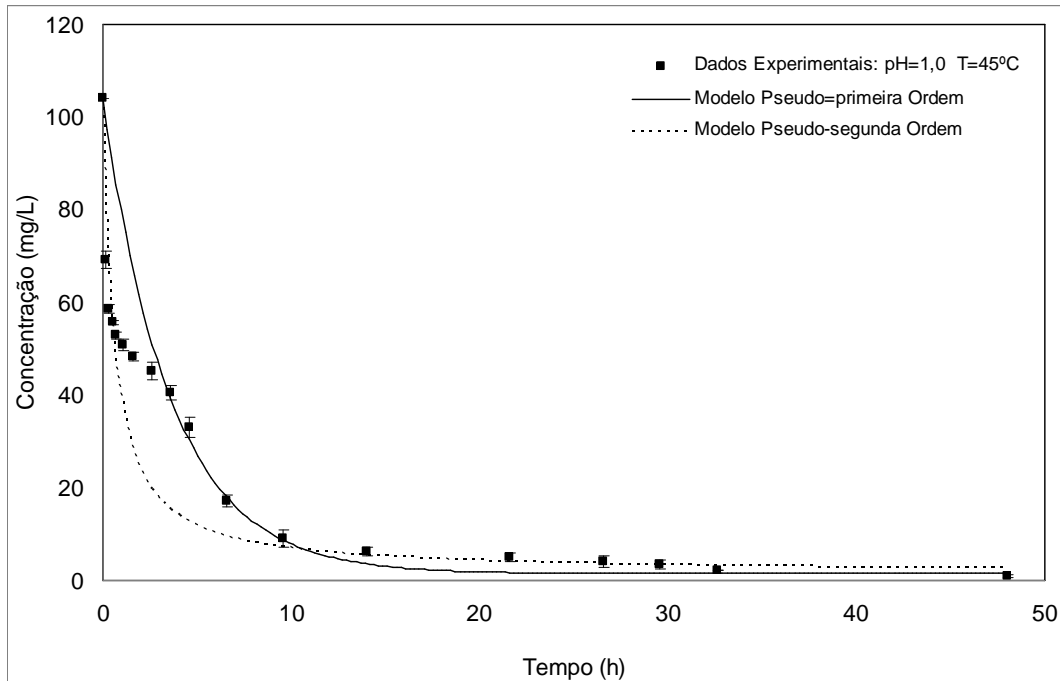


(a)

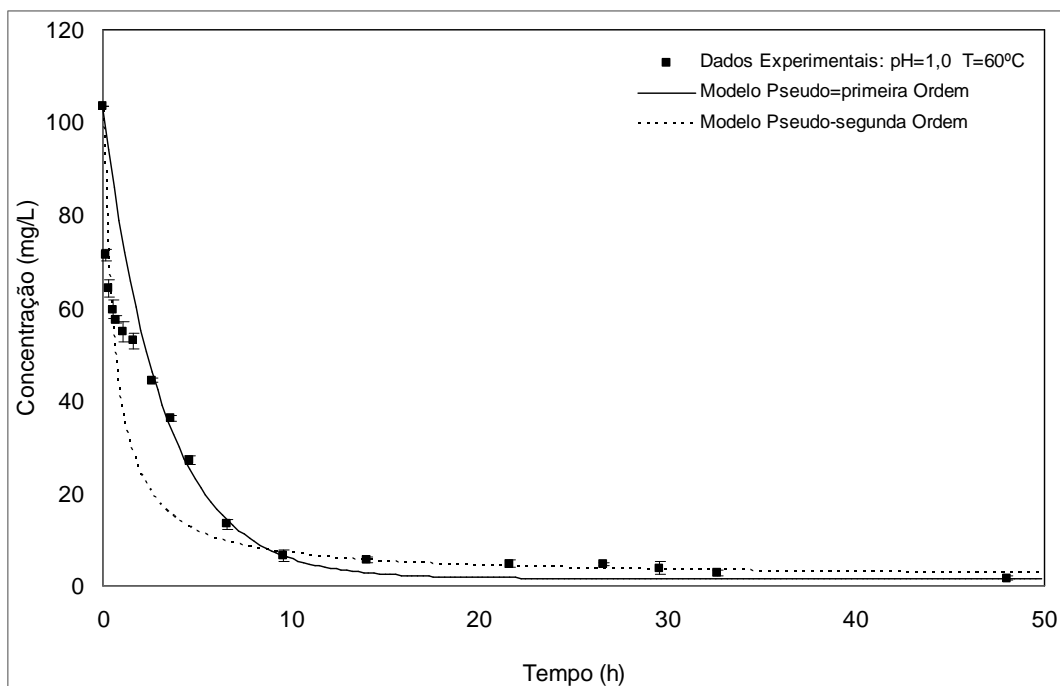


(b)

FIGURA 11 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de 20°C (a) e 30°C (b) para biomassa *in natura*



(a)



(b)

FIGURA 12 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de 45°C (a) e 60°C (b) para biomassa *in natura*

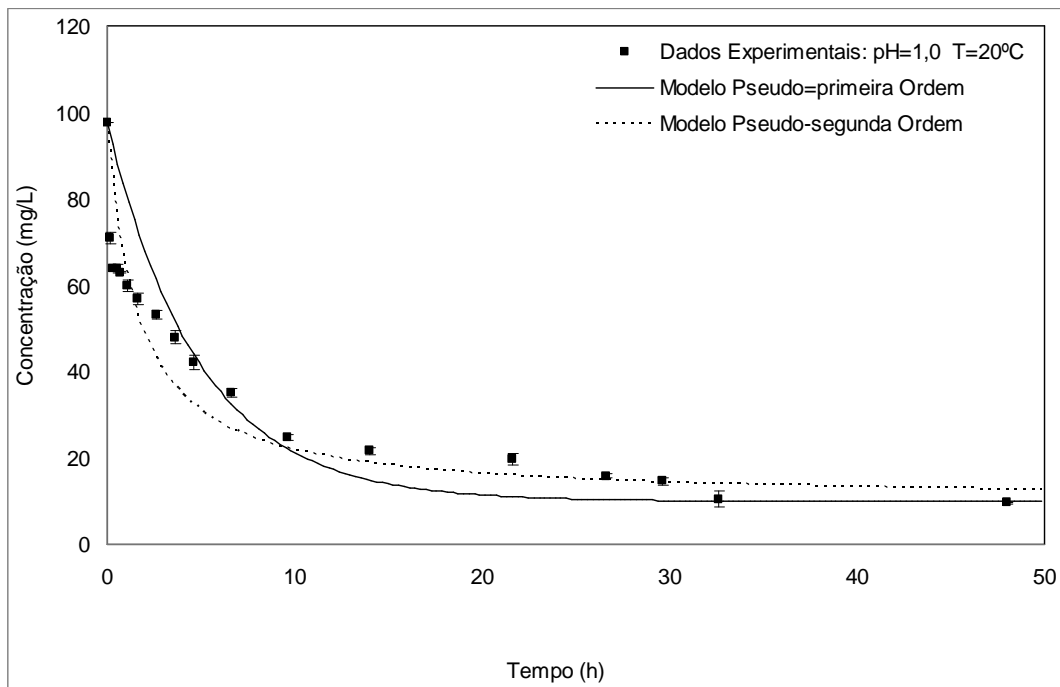
TABELA 8 - Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em diferentes temperaturas (*in natura*)

T (°C)	q _{eq} (mg/g)	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
		(min ⁻¹)		(min.g/mg)	
		K ₁ x 10 ³	R ²	K ₂ x 10 ²	R ²
20	14,202	4,512	0,740	0,0875	0,897
30	14,112	7,402	0,838	2,006	0,875
45	17,092	4,619	0,655	0,2401	0,775
60	16,897	5,276	0,804	0,1734	0,868

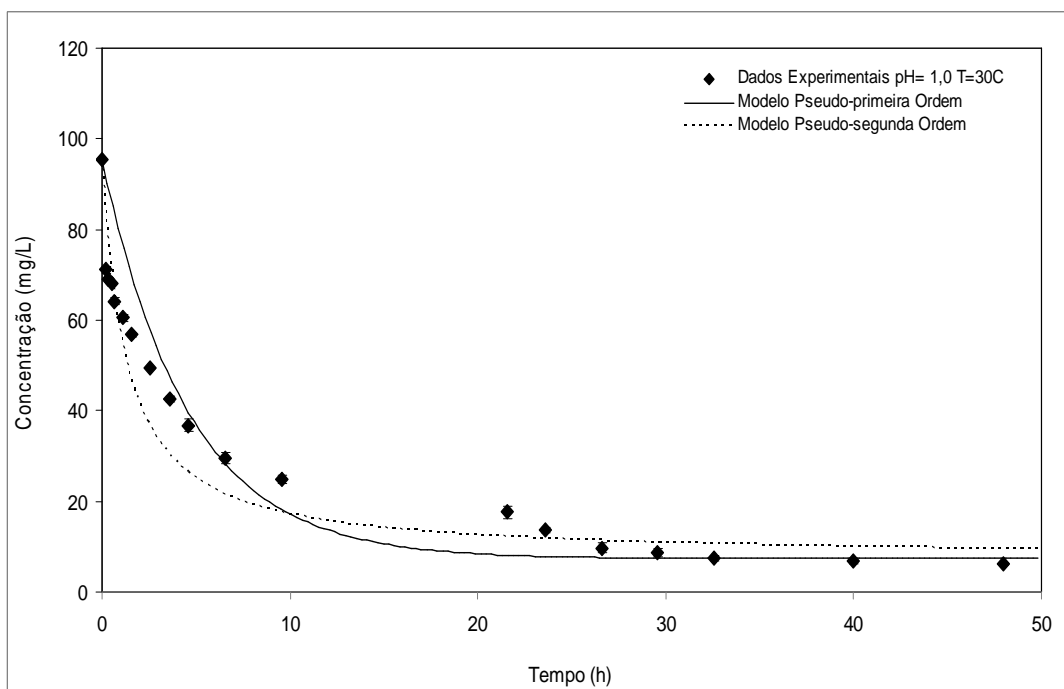
Por meio das Figuras 11 e 12 é possível visualizar que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem tem aplicabilidade somente sobre as 10 horas iniciais do processo de sorção, permanecendo o modelo de pseudo-segunda ordem como modelo que apresenta os ajustes satisfatórios com os dados experimentais relacionados com a biossorção em diferentes temperaturas do corante reativo para a biomassa da *Salvinia* sp. *in natura*, apresentando elevados valores dos coeficientes de determinação ($R^2 > 0,775$) demonstrados na Tabela 8. Neibi *et al.* (2007) encontrou resultado similar ao ao tempo de aplicação limitada, cerca de 10 horas, para o modelo de pseudo-primeira ordem.

4.5.2.2 Modelagem cinética para efeito da temperatura para a biomassa pré-tratada com NaOH

As cinéticas de adsorção obtidas para o corante reativo em diferentes temperaturas para a biomassa da *Salvinia* sp. pré-tratada com NaOH estão apresentadas nas Figuras 13 e 14.

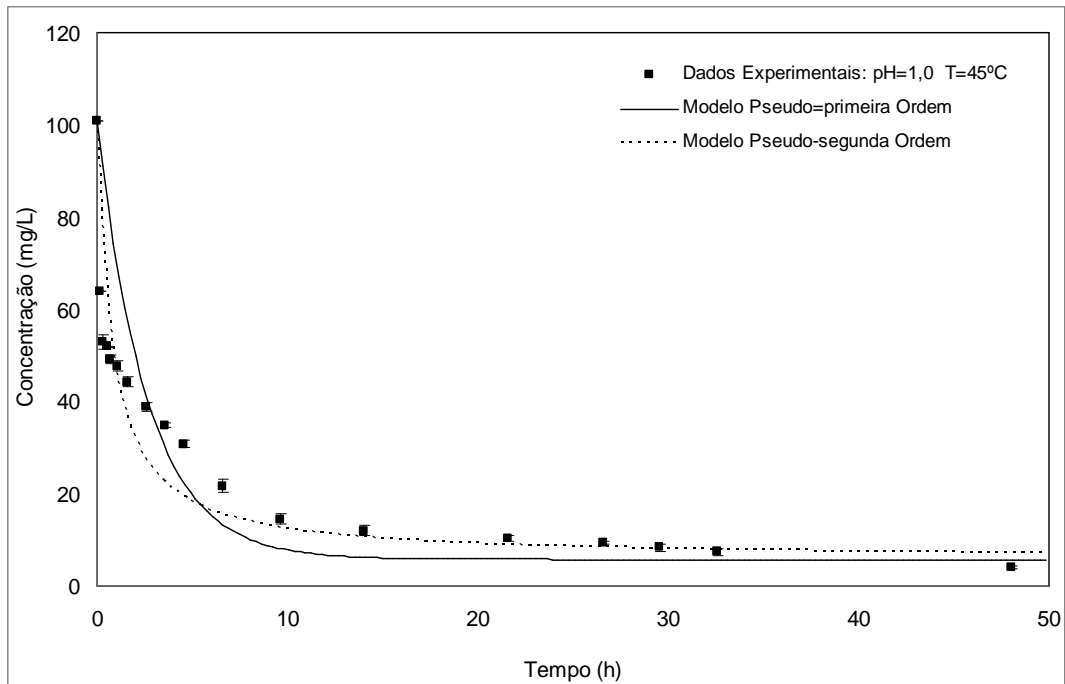


(a)

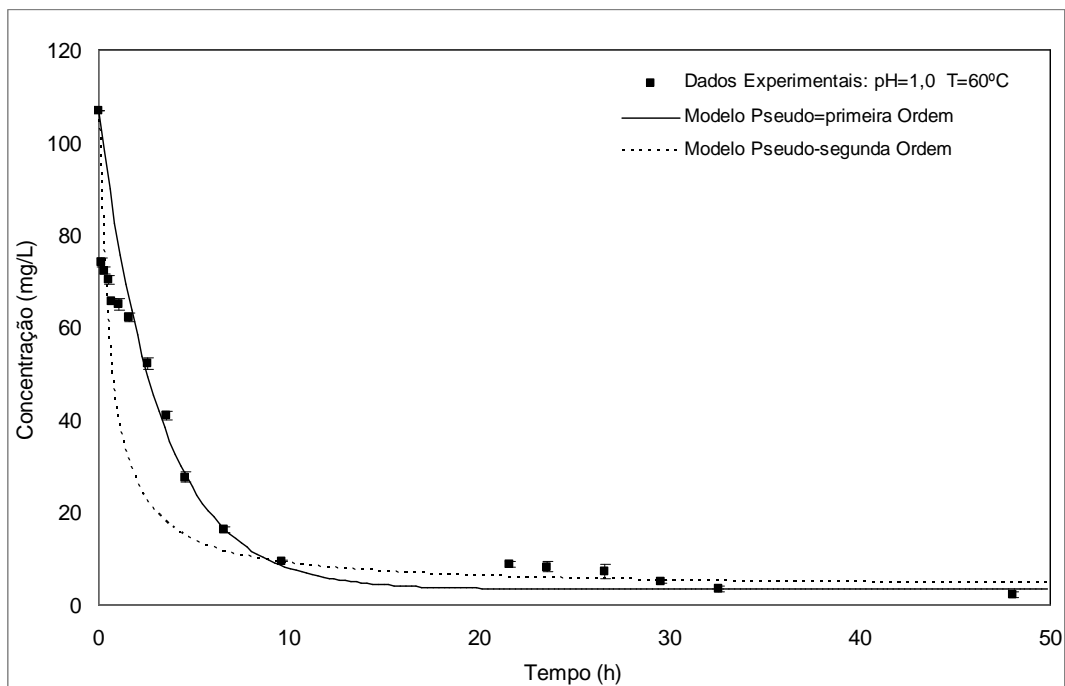


(b)

FIGURA 13 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de 20°C (a) e 30°C (b) para biomassa pré-tratada com NaOH



(a)



(b)

FIGURA 14 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de 45°C (a) e 60°C (b) para biomassa pré-tratada com NaOH

Os resultados das constantes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 - Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em diferentes temperaturas (NaOH)

T (°C)	q _{eq} (mg/g)	Pseudo-primeira ordem (min ⁻¹)		Pseudo-segunda ordem (min.g/mg)	
		K ₁ x 10 ³	R ²	K ₂ x 10 ³	R ²
20	14,619	3,427	0,738	0,721	0,897
30	14,688	3,643	0,851	0,894	0,933
45	15,869	6,397	0,594	1,379	0,884
60	17,267	5,229	0,877	1,680	0,821

As Figuras 13 e 14 nos permitem observar que o modelo cinético que ajustou satisfatoriamente os dados experimentais para todas as temperaturas estudadas para a biomassa pré-tratada em meio básico, foi o modelo de pseudo-segunda ordem. Este fato pode ser evidenciado pelos valores dos coeficientes de determinação que variaram de 0,821 a 0,933, apresentando coeficientes mais elevados do que o modelo de pseudo-primeira ordem (Tabela 9). Por meio da Tabela 9 é possível visualizar que com o aumento da temperatura ocorre um aumento dos valores de q_{eq}, o que pode evidenciar que a temperatura é uma variável que afeta a capacidade de adsorção do corante reativo pela biomassa pré-tratada, já que com o aumento da temperatura houve um aumento da capacidade de adsorção do corante pela *Salvinia* sp..

A constante de velocidade (K₂) também sofreu alterações com o aumento da temperatura do sistema. Ao elevar a temperatura houve um aumento da velocidade da reação, o que é esperado, de acordo com Seker *et al.* (2008), pois o aumento da temperatura em um meio onde as forças intermoleculares são muito fracas leva a um aumento na energia cinética das moléculas e, portanto, aumenta a velocidade das reações.

4.5.2.3 Modelagem Cinética para Efeito da Temperatura para a Biomassa Pré-tratada com H_3PO_4

As cinéticas de adsorção obtidas para o corante reativo em diferentes temperaturas para a biomassa da *Salvinia* sp. pré-tratada com H_3PO_4 estão apresentadas nas Figuras 15, 16 e 17.

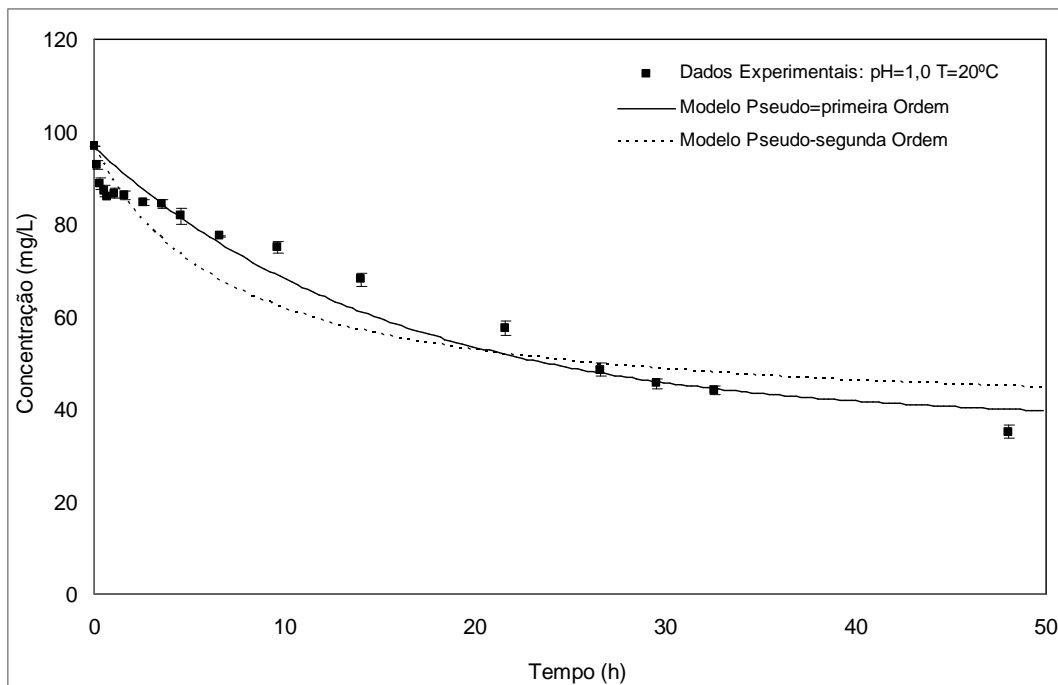
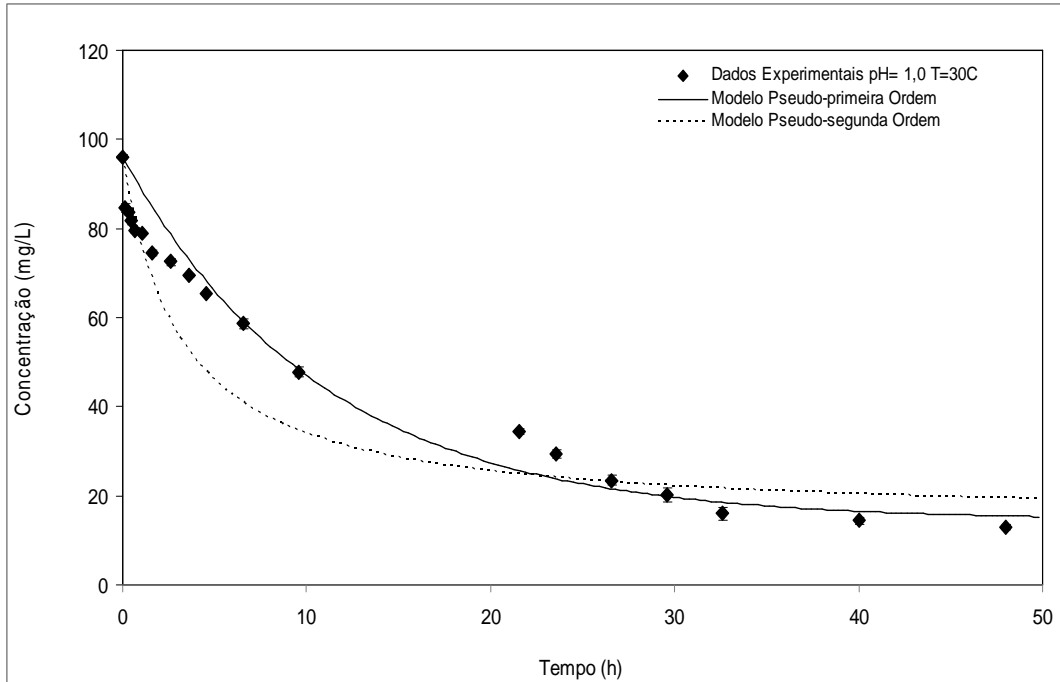
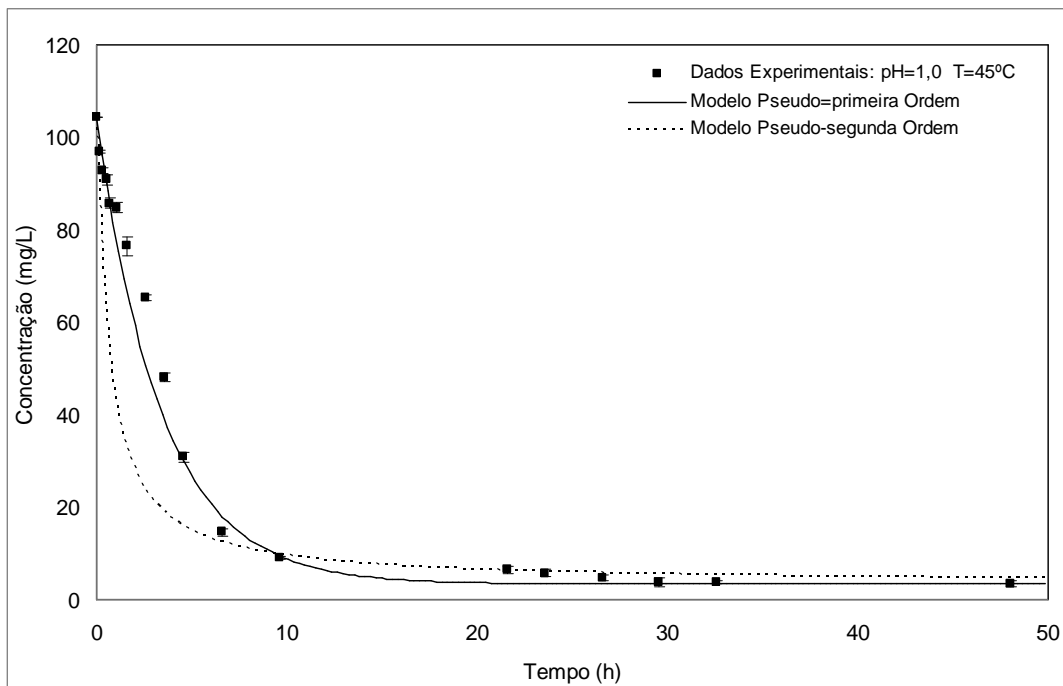


FIGURA 15 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de $20^{\circ}C$ para biomassa pré-tratada com H_3PO_4



(a)



(b)

FIGURA 16 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de 30°C (a), 45°C (b) para biomassa pré-tratada com H_3PO_4

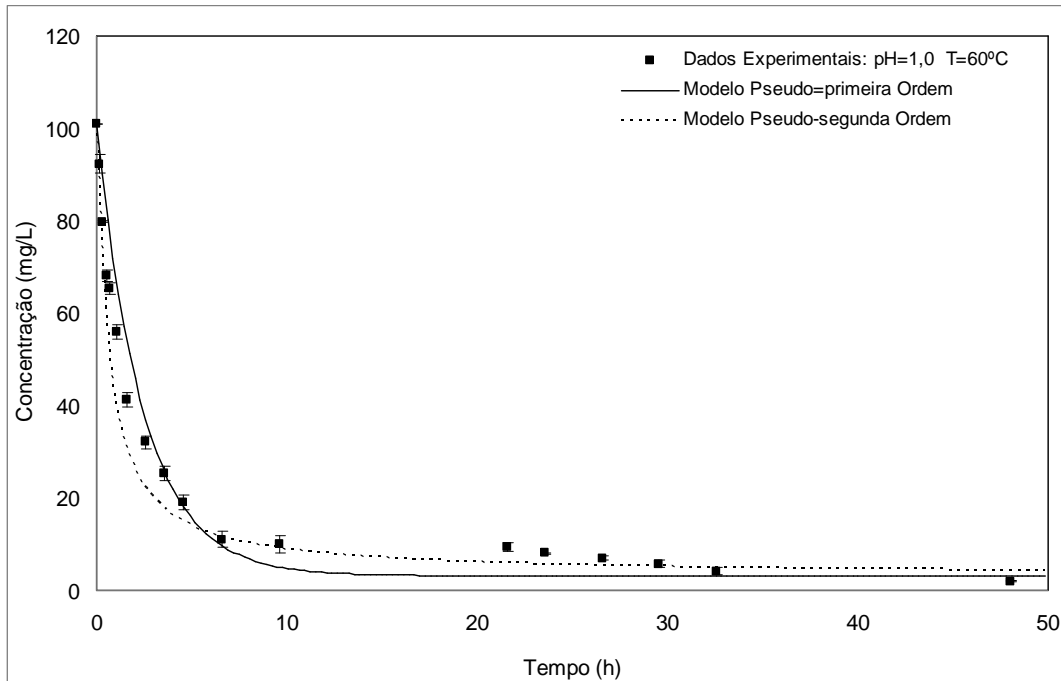


FIGURA 17 - Cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em temperatura de 60°C para biomassa pré-tratada com H_3PO_4

Os resultados das constantes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os ensaios realizados com o corante Azul 5G em diferentes temperaturas, bem como a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente obtido experimentalmente, são apresentados na Tabela 10.

TABELA 10 - Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidas para o corante Azul 5G em diferentes temperaturas (H_3PO_4)

T (°C)	q_{eq} (mg/g)	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
		(min ⁻¹)		(min.g/mg)	
		$K_1 \times 10^3$	R^2	$K_2 \times 10^3$	R^2
20	9,880	1,092	0,897	0,241	0,883
30	13,608	1,532	0,952	0,389	0,908
45	16,777	4,861	0,984	1,501	0,704
60	16,303	6,856	0,959	1,632	0,941

Por meio das Figuras 15, 16 e 17 é possível visualizar que o modelo que ajusta melhor os dados experimentais de adsorção para a biomassa pré-tratada em meio ácido é o modelo de pseudo-primeira ordem, evidenciado pelos altos valores dos coeficientes de determinação, que variaram de 0,897 a 0,959 (Tabela 10). É possível observar que com o aumento da temperatura houve um aumento da taxa de adsorção do corante e da velocidade da reação (K_1), o que pode evidenciar que temperaturas mais elevadas favorecem a remoção do corante Azul 5G pela *Salvinia* sp. pré-tratada com H_3PO_4 , além de aumentar a velocidade da reação do sistema de biossorção.

A partir da representação das curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em temperaturas de 20, 30, 45 e 60°C, para as três biomassas estudadas, pode-se visualizar que o aumento da temperatura influencia positivamente a capacidade de adsorção do corante tanto para a biomassa *in natura* quanto para a biomassa pré-tratada. Quanto mais elevada a temperatura, maior a taxa de adsorção do corante. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem ajustou os dados experimentais para a biomassa pré-tratada com H_3PO_4 , e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou favoravelmente os dados experimentais para a adsorção pela biomassa *in natura* e pré-tratada com NaOH.

A Tabela 11 apresenta a comparação dos resultados da cinética de biossorção da biomassa da *Salvinia* sp. entre outros adsorventes utilizados para a remoção de corantes têxteis evidenciando a ordem da reação.

Pela Tabela 11 verifica-se que a grande maioria dos adsorventes utilizados para remoção de corantes têxteis de efluentes apresentou o modelo cinético de pseudo-segunda ordem como o modelo que melhor descreveu os dados experimentais. Para a biomassa da macrófita *Salvinia* sp. utilizada para remover o corante reativo Azul 5G neste trabalho, o modelo de pseudo-segunda ordem foi aquele que descreveu mais satisfatoriamente os dados experimentais obtidos sob as condições de pH da solução 1,0 e temperatura de 30°C. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Vijayaraghavan e Yun (2008) quando estudaram a biossorção do corante reativo Preto 5 pela biomassa da alga *Laminaria* sp. tratada em meio ácido. Akar et al. (2009) também obtiveram comportamentos semelhantes para a remoção do corante reativo Azul 49 pela mistura de *Agaricus bisporus* e cones de *Thuja orientalis*.

TABELA 11 – Comparação da cinética de bioadsorção e a ordem da reação entre a *Salvinia* sp. e outros adsorventes estudados para a remoção de corantes têxteis

Adsorventes	Ordem da reação	Corante	pH	T (°C)	Referência
Pó de folha de Neem	Pseudo-primeira ordem	Azul de metileno	10,0	-	Bhattacharyya e Sharma, 2005
<i>Caulerpa scalpelliformis</i>	Pseudo-segunda ordem	Ácido Amarelo	8,0	30	Aravindhan <i>et al.</i> , 2007
Oxihumolita	Pseudo-segunda ordem	Verde Malaquita	6,6	45	Janos <i>et al.</i> , 2007
<i>Posidonia oceânica in natura</i>	Pseudo-primeira ordem	Reativo vermelho 228	5,0	60	Neibi <i>et al.</i> , 2007
<i>Posidonia oceânica</i> pré-tratada (H ₃ PO ₄ , NaOCl, HNO ₃ , H ₂ O ₂).	Pseudo-segunda ordem	Reativo vermelho 228	5,0	60	Neibi <i>et al.</i> , 2007
Fibra de Dendê	Pseudo-segunda ordem	Azul de Metileno	-	56	Ofomaja, 2007
Casca de café	Pseudo-segunda ordem	Azul de metileno	11,0	-	Oliveira <i>et al.</i> , 2008
Lodo de efluente Têxtil	Pseudo-segunda ordem	Reativo Procion Vermelho (MX - 5B)	-	25	Vasques, 2008
Lodo de efluente Têxtil	Pseudo-segunda ordem	Reativo Procion Vermelho (HE – 7B)	-	25	Vasques, 2008
<i>Laminaria sp.</i> tratada em meio ácido	Pseudo-segunda ordem	Reativo Preto 5	1,0	25	Vijayaraghavan e Yun, 2008
Mix de <i>Agaricus bisporus</i> e <i>Thuja orientalis</i>	Pseudo-segunda ordem	Reativo Azul 49	1,0	45	Akar <i>et al.</i> , 2009
<i>Caulerpa racemosa var. cylindracea</i>	Pseudo-segunda ordem	Verde Malaquita	-	-	Bekçi <i>et al.</i> , 2009
Resíduos de cervejaria	Pseudo-segunda ordem	Ácido Verde 25	5,0	50	Jaikumar e Ramamurthi, 2009
Resíduo de cervejaria	Pseudo-segunda ordem	Ácido Amarelo 17	2,0	30	Jaikumar e Ramamurthi, 2009
<i>Delonix regia</i> (Flamboyant)	Pseudo-segunda ordem	Azul de metileno	10,0	50	Owoyokun, 2009
Salvinia sp. pré-tratada com NaOH	Pseudo-segunda ordem	Reativo Azul 5G	1,0	30	Neste estudo

4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os parâmetros de ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para o corante Azul 5G foram obtidos por meio dos dados das isotermas experimentais para a biomassa da *Salvinia* sp. *in natura*, da *Salvinia* sp. pré-tratada com NaOH e da *Salvinia* sp. pré-tratada com H₃PO₄.

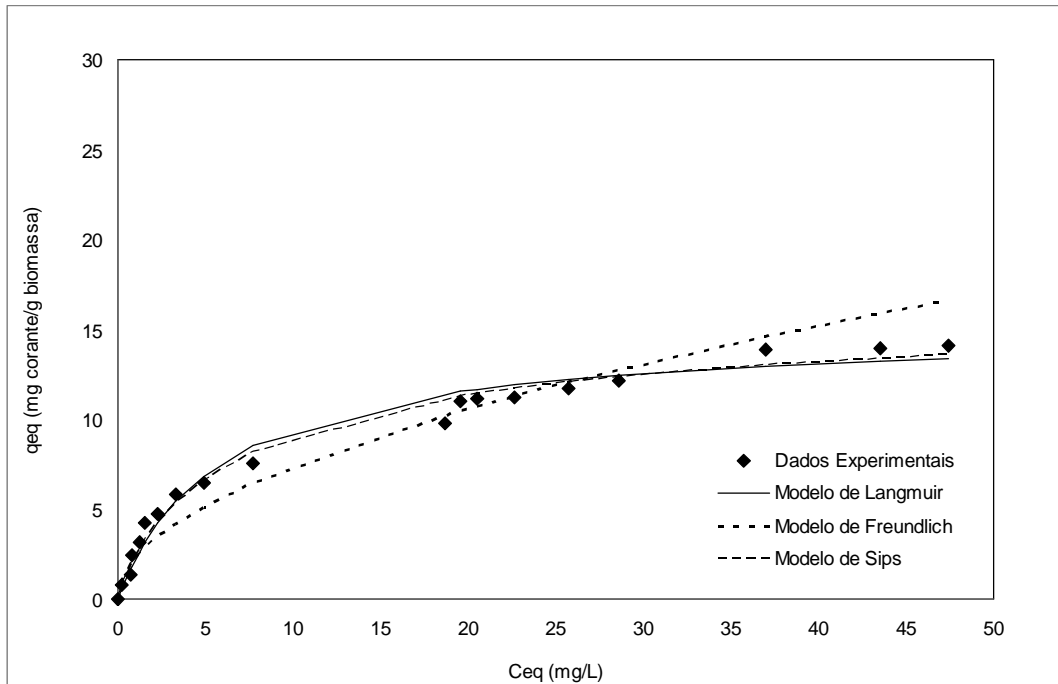
As constantes de equilíbrio das isotermas referentes às Figuras 18,19, 20, 21, 22, 23 e 24 para as três biomassas estudadas são apresentadas na Tabela 12

TABELA 12 – Parâmetros de equilíbrio das isotermas dos modelos para a biomassa *in natura*, pré-tratada com NaOH e pré-tratada com H₃PO₄ em diferentes temperaturas

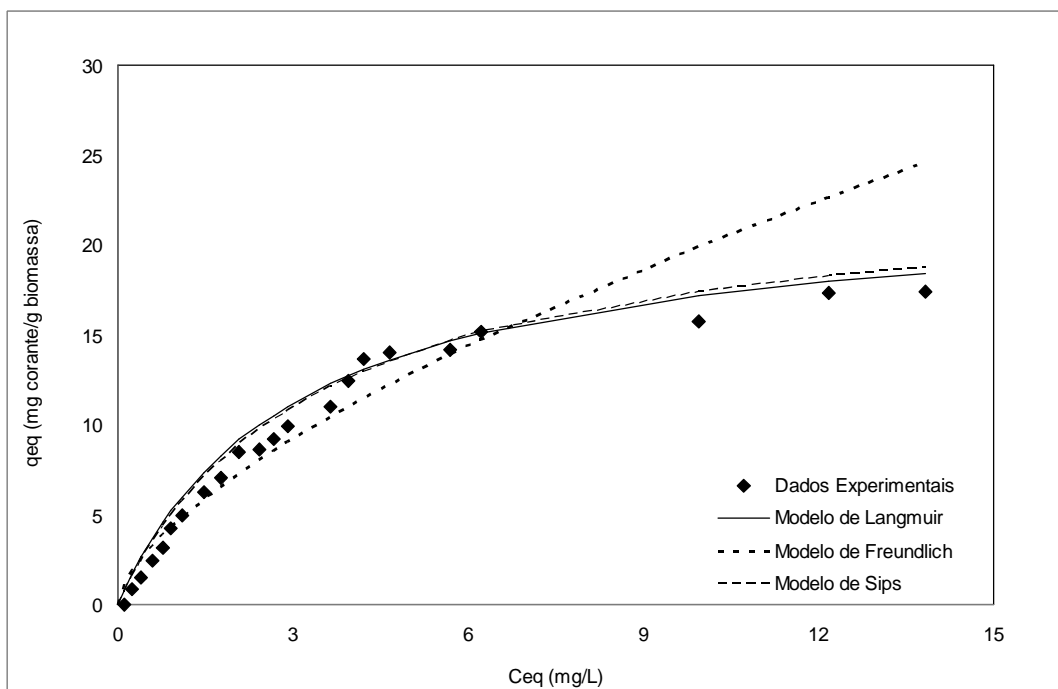
	T (°C)	Langmuir			Freundlich			Sips			
		Q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	R ²	k (mg/g)	n (L/mg)	R ²	Q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	n (L/mg)	R ²
<i>Salvinia</i> sp. <i>in natura</i>	20	14,993	0,172	0,980	2,243	0,519	0,938	16,415	0,130	0,859	0,987
	30	22,355	0,335	0,990	4,560	0,642	0,795	23,383	0,296	0,997	0,988
	45	21,852	0,224	0,991	2,989	0,708	0,758	19,017	0,301	1,281	0,995
	60	20,330	0,821	0,972	6,972	0,511	0,674	25,726	0,397	0,805	0,929
<i>Salvinia</i> sp. - NaOH	20	18,017	0,160	0,976	1,847	0,668	0,560	14,883	0,233	1,413	0,975
	30	24,269	0,259	0,980	3,970	0,704	0,762	24,837	0,242	1,086	0,978
	45	20,306	0,534	0,987	5,210	0,586	0,724	21,442	0,446	1,009	0,982
	60	19,750	1,158	0,987	6,639	0,541	0,408	18,963	1,240	1,166	0,993
<i>Salvinia</i> sp. - H ₃ PO ₄	20	17,718	0,336	0,935	2,091	0,619	0,242	13,285	0,607	2,679	0,903
	30	17,572	0,522	0,975	5,654	0,431	0,889	23,794	0,209	0,609	0,988
	45	18,666	0,814	0,993	6,164	0,518	0,712	20,747	0,586	0,902	0,983
	60	22,887	0,987	0,976	8,739	0,506	0,711	32,08	0,362	0,766	0,916

4.6.1 Isotermas de Equilíbrio para Biomassa da *Salvinia* sp. *in natura*

As isotermas de adsorção do corante Azul 5G pela biomassa da *Salvinia* sp. *in natura* em diferentes temperaturas são representada pelas Figuras 18 e 19.

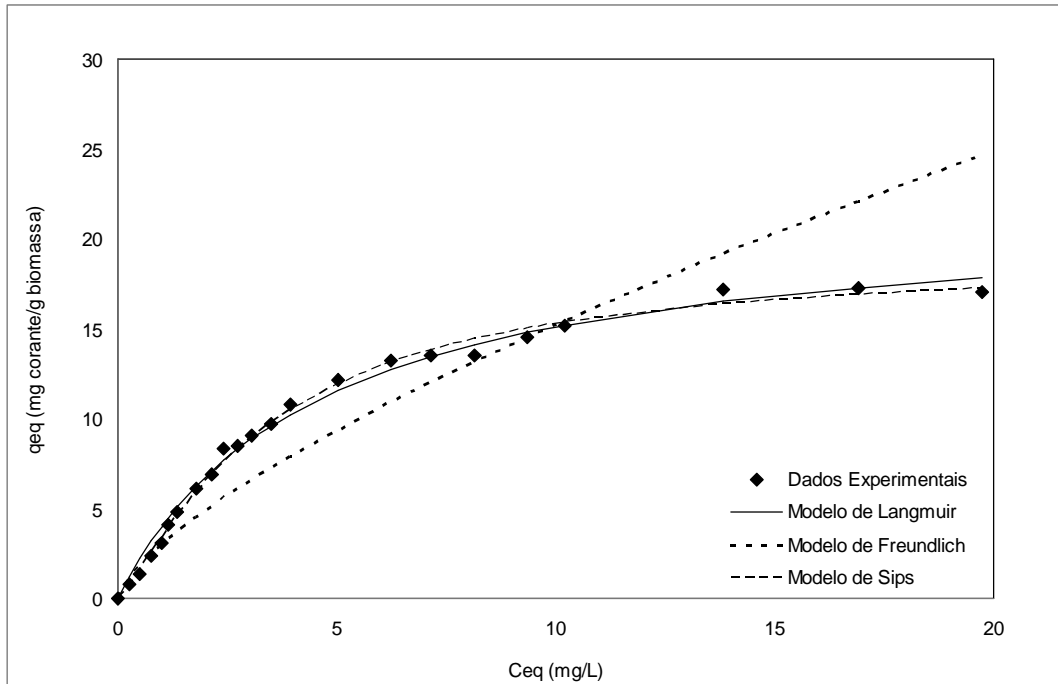


(a)

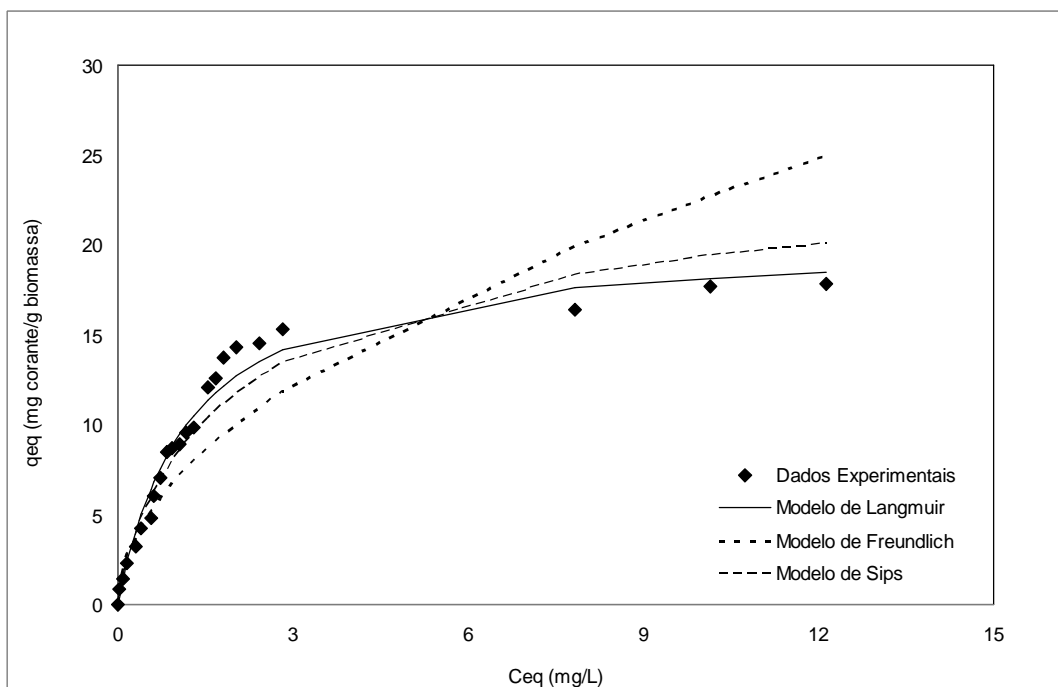


(b)

FIGURA 18 – Isotherma ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a biomassa *in natura* em temperatura de 20°C (a) e 30°C (b)



(a)



(b)

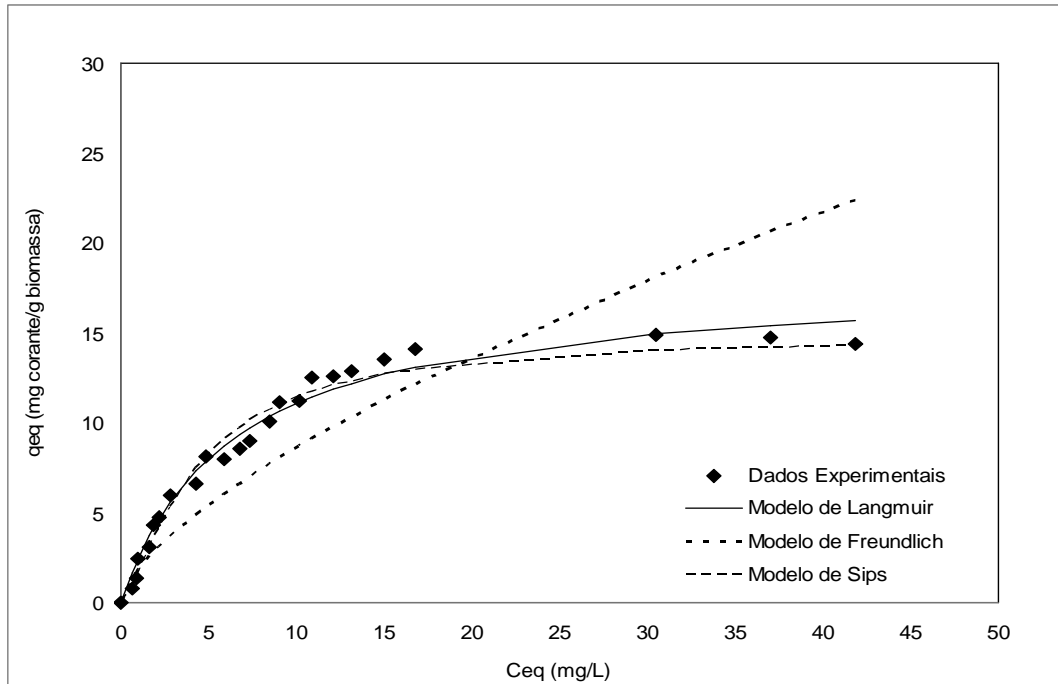
FIGURA 19 – Isotherma ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a biomassa in natura em temperatura de 45°C (a) e 60°C (b)

Nas Figuras 18 e 19 observa-se que o modelo de Langmuir descreve melhor os dados experimentais para concentrações de corante em equilíbrio para a *Salvinia* sp. *in natura* na temperatura de 30°C e 45°C, de acordo com os valores dos coeficientes de determinação, de 0,990 e 0,991, respectivamente. O modelo de Sips descreveu melhor os dados experimentais na temperatura de 45°C, onde apresentou um coeficiente de determinação 0,995. Langmuir apresentou o melhor resultado da capacidade máxima de adsorção do corante à 30°C, com uma biossorção estimada em 22,355 mg/g de corante por grama de biossorvente. No entanto, o modelo de Sips apresentou uma melhor taxa de remoção do corante Azul 5G em temperatura de 60°C, com 25,726 mg/g de corante removido por grama de biossorvente, um resultado próximo ao encontrado para a biomassa *in natura* em 30°C. Este resultado pode ser considerado significativo uma vez que utilizando a *Salvinia* sp. *in natura* para a biossorção do corante Azul 5G, em temperatura quase ambiente, diminuiria os custos do processo industrial de tratamento do efluente líquido que contém esse corante.

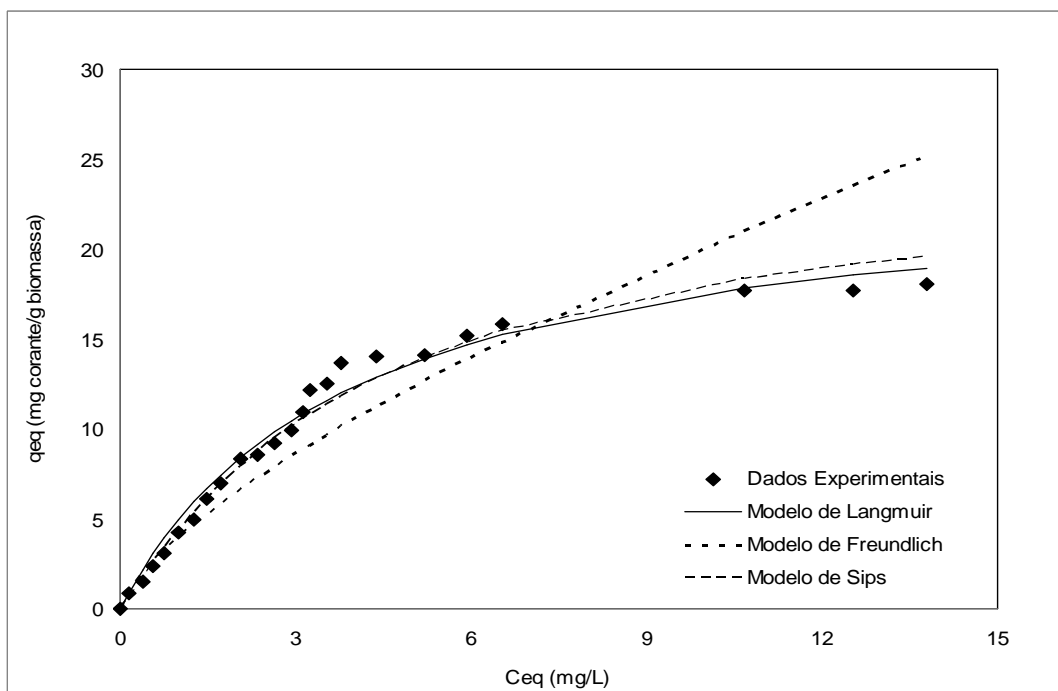
Valores elevados da variável b de Langmuir, que variaram de 0,172 a 0,821 evidenciam que há uma grande afinidade da biomassa da *Salvinia* sp. *in natura* para as moléculas do corante de Azul 5G, indicando que este biossorvente pode efetivamente favorecer a biossorção do corante reativo Azul 5G, nas condições estudadas (Tabela 12). Além disso, pode-se dizer que o processo de biossorção foi muito bem descrito por Langmuir e Sips devido aos altos valores dos coeficientes de determinação que variaram de 0,972 a 0,991 para Langmuir, e de 0,929 a 0,995 para Sips.

4.6.2 Isotermas de Equilíbrio para Biomassa da *Salvinia* sp. pré-tratada com NaOH

As isotermas de adsorção do corante Azul 5G pela biomassa da *Salvinia* sp. pré-tratada com NaOH em diferentes temperaturas são representada pelas Figuras 20 e 21.

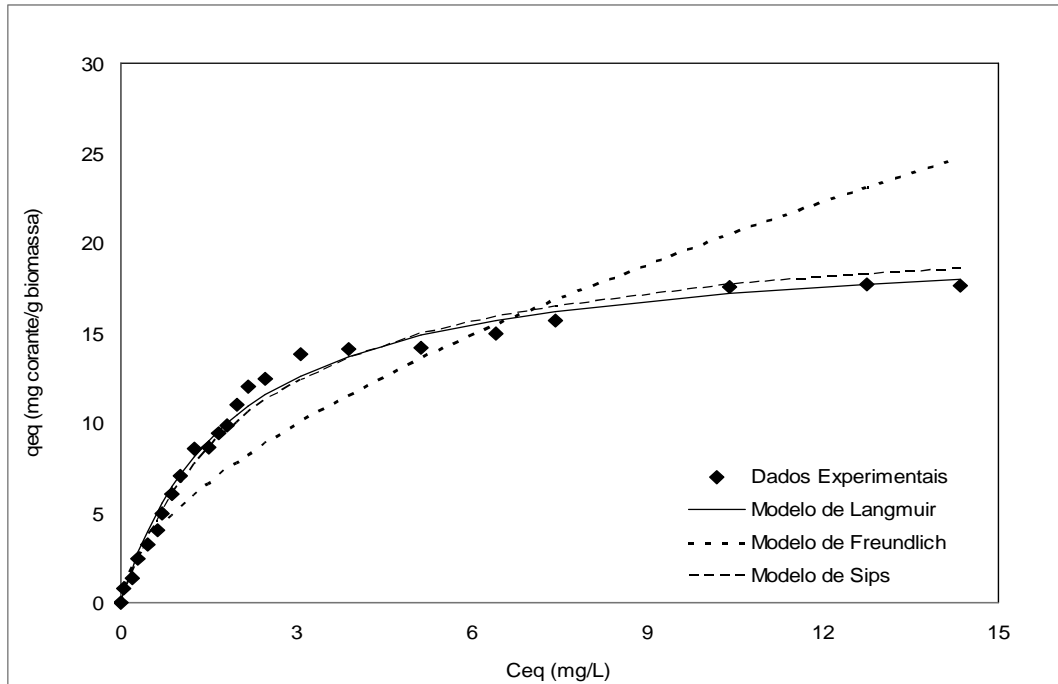


(a)

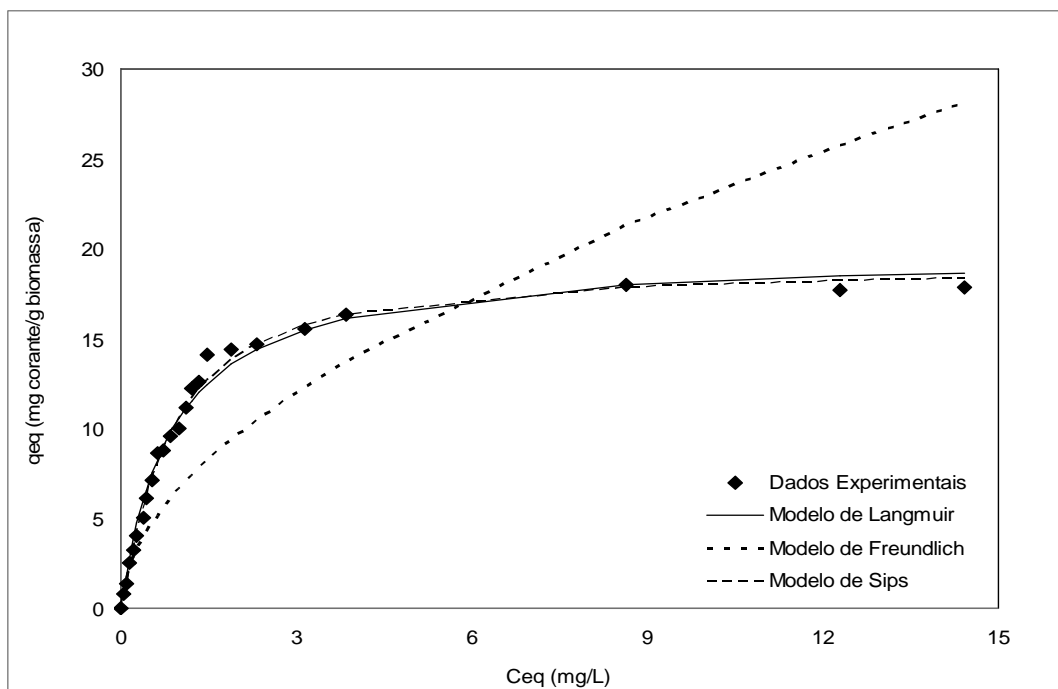


(b)

FIGURA 20 – Isotherma ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a biomassa pré-tratada com NaOH em temperatura de 20°C (a) e 30°C (b)



(a)



(b)

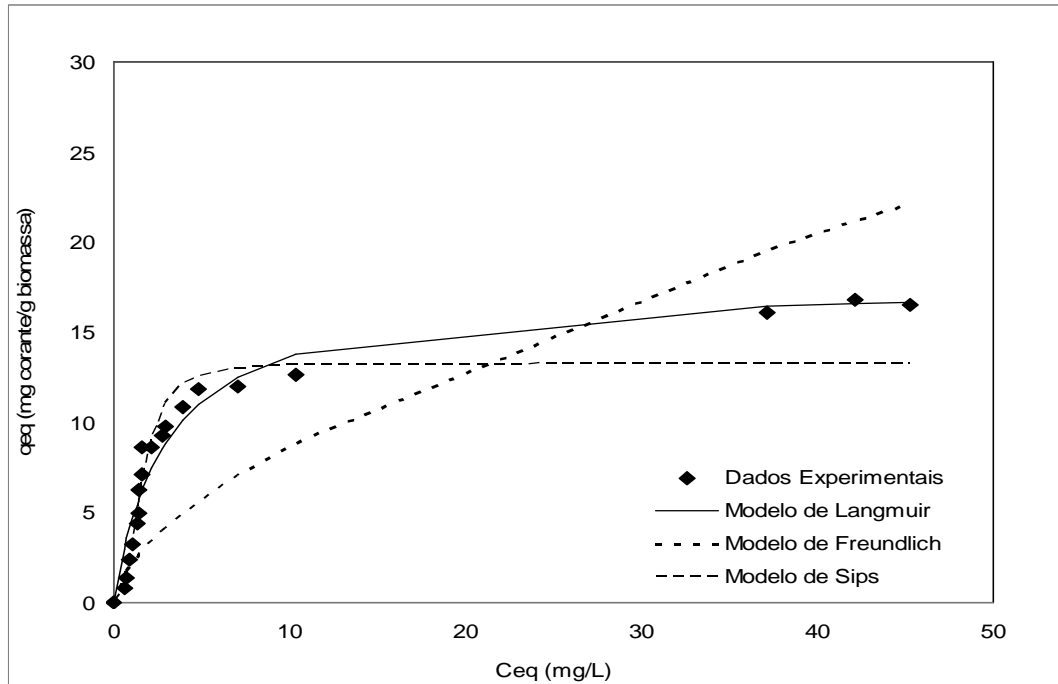
FIGURA 21 – Isotherma ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a biomassa pré-tratada com NaOH em temperatura de 45°C (a) e 60°C (b)

As Figuras 20 e 21 apresentam os dados de equilíbrio para os modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. Os baixos valores dos coeficientes de determinação relacionados com a Isoterma de Freundlich mostrou que esse modelo não é adequado para descrever o equilíbrio de adsorção da biomassa pré-tratada com NaOH (Tabela 12). As isotermas de Langmuir e Sips apresentaram melhores ajustes aos dados experimentais para as temperaturas de 45°C e 60°C, de acordo com os elevados valores dos coeficientes de determinação ($R^2 > 0,982$). O modelo de Langmuir apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 24,269 mg/g em temperatura de 30°C, muito próximo à taxa de biossorção encontrada para o modelo de Sips na mesma temperatura, de 24,837 mg/g. Os dois modelos evidenciaram uma elevada capacidade de remoção à temperatura de 30°C, utilizando como biomassa a *Salvinia* sp. pré-tratada em meio básico, nas condições estudadas.

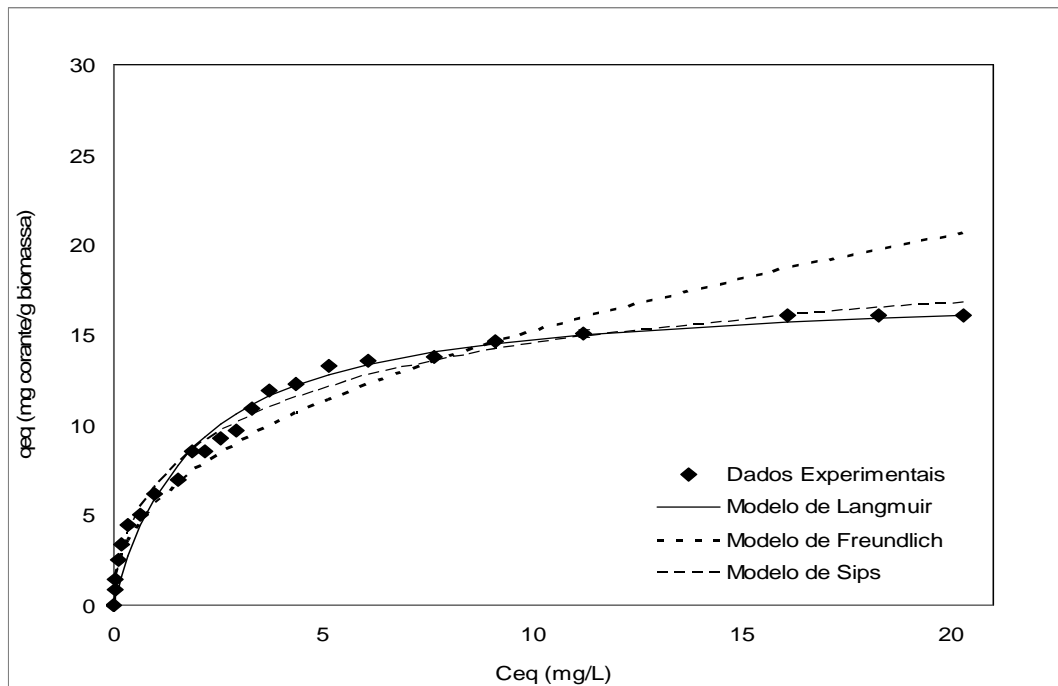
A variável b de Langmuir apresentou valores elevados, que variaram de 0,160 a 1,158 L/mg, evidenciando a afinidade da biomassa com o corante, comportamento este obtido também para a biomassa da *Salvinia* sp. *in natura*. É possível observar que os valores da constante de equilíbrio de Langmuir (b) tiveram um aumento com a elevação da temperatura, indicando que a temperatura, nas condições estudadas, afeta a interação da *Salvinia* sp pré-tratada em meio básico com o corante, resultado este comprovado nos testes cinéticos para o efeito da temperatura no processo de biossorção do corante Azul 5G.

4.6.3 Isotermas de Equilíbrio para Biomassa da *Salvinia* sp. pré-tratada com H_3PO_4

As isotermas de adsorção do corante Azul 5G pela biomassa da *Salvinia* sp. pré-tratada com H_3PO_4 em diferentes temperaturas são representada pelas Figuras 22 e 23.

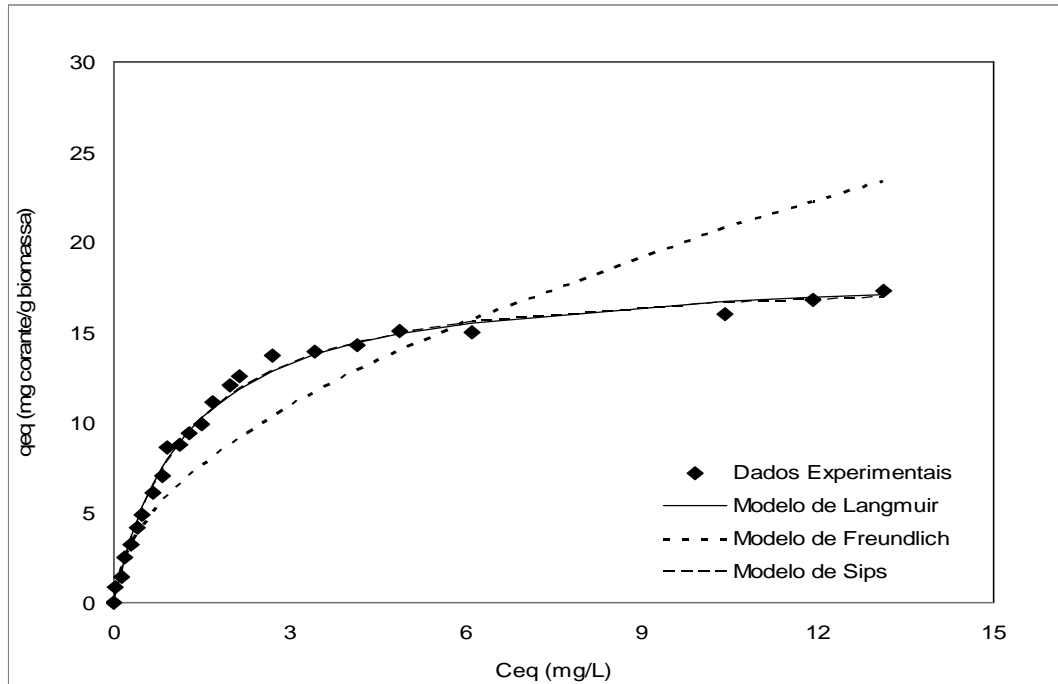


(a)

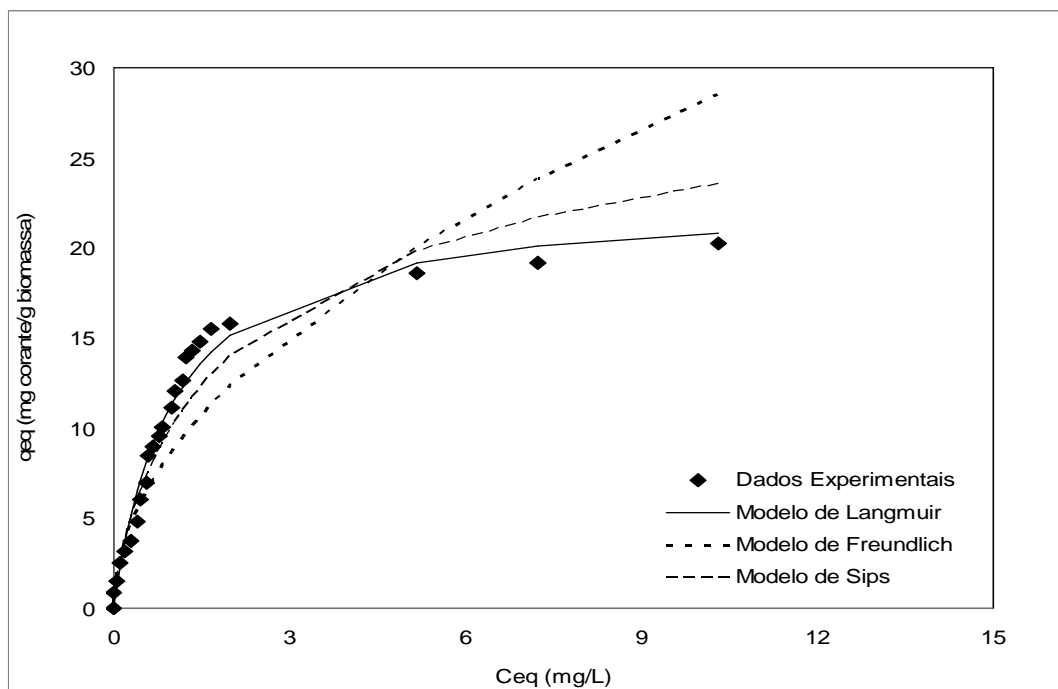


(b)

FIGURA 22 – Isotherma ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a biomassa pré-tratada com H_3PO_4 em temperatura de $20^\circ C$ e $30^\circ C$



(a)



(b)

FIGURA 23 – Isotherma ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a biomassa pré-tratada com H_3PO_4 em temperatura de $45^\circ C$ e $60^\circ C$

Conforme as Figuras 22 e 23, as isotermas de Langmuir e Sips aplicaram-se satisfatoriamente aos dados experimentais da *Salvinia* sp. pré-tratada em meio ácido, principalmente para as temperaturas de 45°C e 30°C, respectivamente, podendo ser comprovado pelo coeficiente de determinação, que variou de 0,935 a 0,993 para Langmuir, e de 0,903 a 0,988 para Sips (Tabela 12). A capacidade máxima de adsorção ocorreu à 60°C, com 22,877 mg/g para Langmuir e 32,080 mg/g para Sips. A constante de equilíbrio de Langmuir (*b*) teve seu valor elevado à medida que se aumentou a temperatura, evidenciando que a temperatura é um fator muito importante no processo de bioadsorção do corante reativo Azul 5G, como verificado anteriormente. Freundlich não se mostrou um modelo adequado para nenhuma temperatura estudada.

A partir da Tabela 12, e pela análise das Figuras das isotermas de equilíbrio, pode-se observar que as isotermas de Langmuir e Sips descreveram melhor todos os dados experimentais para as três biomassas estudadas, em todas as temperaturas, verificado pelos coeficientes de determinação ($R^2 > 0,935$) em comparação com o modelo de Freundlich. O que pode estar ocorrendo é que pelo modelo de Langmuir ocorre uma possível interação entre o adsorbato e o adsorvente por meio de adsorção química em superfície homogênea com formação de monocamada (YAMAURA *et al.*, 2008), apresentando uma capacidade máxima de adsorção, na temperatura de 30°C, estimada em 22,355mg/g para a biomassa *in natura* e 24,269mg/g para a biomassa pré-tratada com NaOH, e na temperatura de 60°C, uma capacidade máxima de adsorção de 22,887mg/g para a biomassa pré-tratada com H₃PO₄. Os elevados valores da constante de equilíbrio de Langmuir (*b*) implica uma forte ligação do corante reativo Azul 5G para a biomassa *Salvinia* sp. indicando uma grande afinidade corante-biomassa, nas condições analisadas.

Resultados semelhantes foram encontrados por Jaikumar e Ramamurthi (2009), onde analisaram o efeito da isoterma e os parâmetros cinéticos de bioadsorção do corante ácido verde utilizando como biomassa o resíduo de cervejaria. Neste estudo os autores verificaram que a isoterma de Langmuir descreveu perfeitamente os dados experimentais, com alto valor da constante de equilíbrio, demonstrando a ligação do corante com a biomassa utilizada. Vários outros autores assumiram o modelo de Langmuir como o mais adequado para descrever seus dados experimentais de

biossorção (ALAM, 2004; WON e YUN, 2008; YAMAURA *et al.*, 2008; ROYER, 2008; VASQUES, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2008).

A partir do modelo de Langmuir e Sips, pela capacidade máxima de adsorção e o valor da constante de equilíbrio (*b*), verifica-se que a biomassa *Salvinia* sp. pré-tratada em meio básico apresenta as melhores condições para a biossorção do corante Azul 5G, nas condições analisadas, pois obteve a maior taxa de remoção do corante em pH 1 e à uma temperatura de 30°C, com uma capacidade máxima de adsorção de 24,269 mg/g, para Langmuir, representando a maior taxa de remoção do corante Azul 5G quando comparado as biomassas *in natura* e pré-tratada em meio ácido, que apresentaram maior taxa de remoção para Langmuir de 22,355 mg/g e 22,887 mg/g, respectivamente. Este resultado é muito significativo, pois em escala industrial, onde os custos com tratamento de efluentes líquidos são elevados, o processo de biossorção proposto apresentaria bons resultados a baixo custo, pois não haveria gastos com o aquecimento do resíduo para melhor remoção do corante, pois ocorre o mesmo à temperatura ambiente, além disso, a *Salvinia* sp. é um adsorvente regional de fácil obtenção, o que diminuiria os custos com o adsorvente, pois adsorventes sintéticos tem ainda valores muito elevados.

A Tabela 13 apresenta a comparação das características das isotermas de adsorção da *Salvinia* sp. entre adsorventes estudados por outros autores.

Pela Tabela 13 verifica-se que apesar de outros adsorventes apresentarem uma capacidade máxima de adsorção maior comparada com a biomassa da macrófita *Salvinia* sp. pré-tratada com NaOH, esta biomassa apresenta bons resultados por ser um material disponível de fácil obtenção, apresentando bons resultados em temperatura praticamente ambiente na biossorção do corante reativo Azul 5G, ao contrário do mix de *Agaricus bisporus* e cones de *Thuja orientalis*, da Fibra de dendê e do resíduo de cervejaria, que apresentaram as maiores capacidades de adsorção. No entanto, estes adsorventes necessitam de altas temperaturas para melhor adsorção do corante reativo Azul 49 e Azul de metileno, respectivamente, o que favorece o emprego da macrófita *Salvinia* sp. como biossorvente por tratar-se de um processo de biossorção de baixo custo e boa eficácia na remoção do corante reativo Azul 5G.

TABELA 13 - Comparação das características das isotermas de adsorção entre a *Salvínia* sp. e outros adsorventes estudados para remover corantes têxteis

Adsorventes	Langmuir Q_{\max} (mg/g)	Corante	T (°C)	Referência
Casca de laranja	19,88	Ácido Violeta 17	-	Sivaraj <i>et al.</i> , 2001
Grãos de resíduos de cervejaria	30,50	Ácido Laranja 7	-	Silva <i>et al.</i> , 2004
Biossólido de estação de tratamento de esgoto	21,70	Básico Preto 9	30	Alam, 2004
Casca de arroz	84,4	Marrom Bismarck	27	Kumar e Sivanesan, 2005
Carvão ativado	48,33	Azul de metileno	50	Chandra <i>et al.</i> , 2006
<i>Posidonia oceânica in natura</i>	5,74	Reativo vermelho 228	30	Neibi <i>et al.</i> , 2007
Fibra de Dendê	223,51	Azul de Metileno	56	Ofomaja, 2007
Lodo de indústria têxtil	78,74	Reativo Vermelho 141	25	Vasques, 2008
Casca de semente de <i>Araucária angustifólia</i>	76,5	Reativo vermelhho 194 hidrolisado	-	Royer, 2008
Partículas de Quitosana magnética	16,5	Reativo Laranja 16	-	Yamaura <i>et al.</i> , 2008
Resíduo do processo de fermentação da Lisina	17,0	Reativo Amarelo 2	-	Won e Yun, 2008
Casca de café	90,1	Azul de metileno	30	Oliveira <i>et al.</i> , 2008
Mix de <i>Agaricus bisporus</i> e <i>Thuja orientalis</i>	153,26	Reativo Azul 49	45	Akar <i>et al.</i> 2009
Resíduos de cervejaria	212,76	Ácido Verde 25	50	Jaikumar e Ramamurthi, 2009
<i>Delonix regia</i> (Flamboyant)	58,824	Azul de metileno	50	Owoyokun, 2009
<i>Salvínia</i> sp. - NaOH	24,269	Azul 5G	30	Neste estudo

4.7 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

4.7.1 Parâmetros termodinâmicos para a *Salvinia* sp. *in natura* e pré-tratada

Os parâmetros termodinâmicos obtidos para a biomassa da macrófita *Salvinia* sp. *in natura* e pré-tratada com ácido e base em diferentes temperaturas (20, 30, 45 e 60°C) foram obtidos utilizando as equações 7, 8 e 9, sendo representados pelas Figuras 24 e 25.

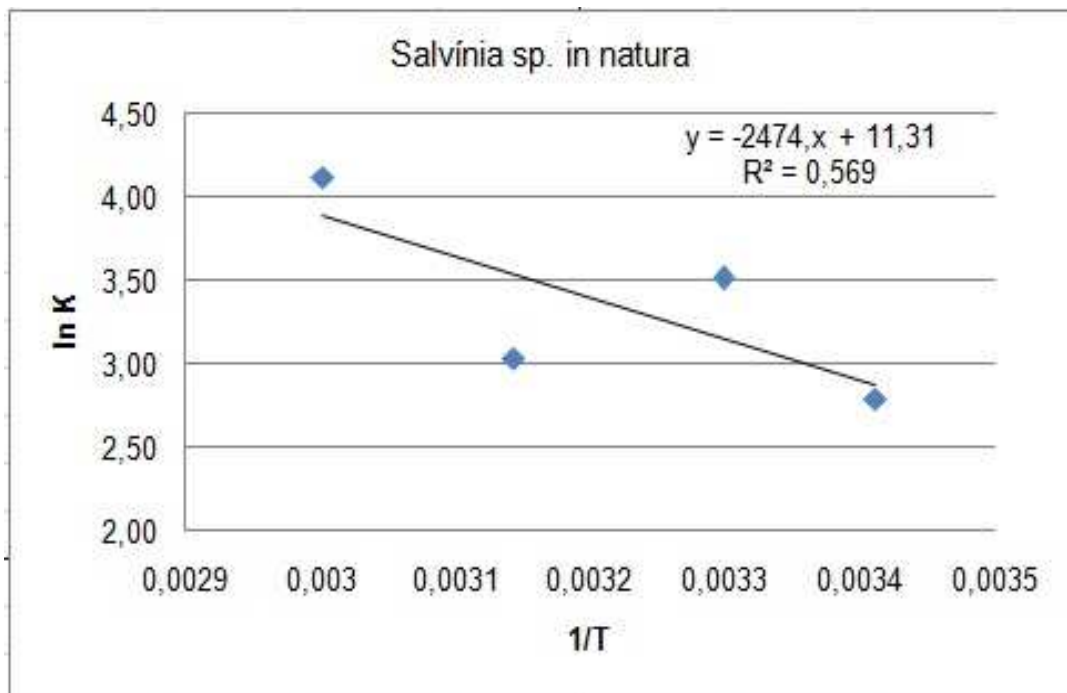
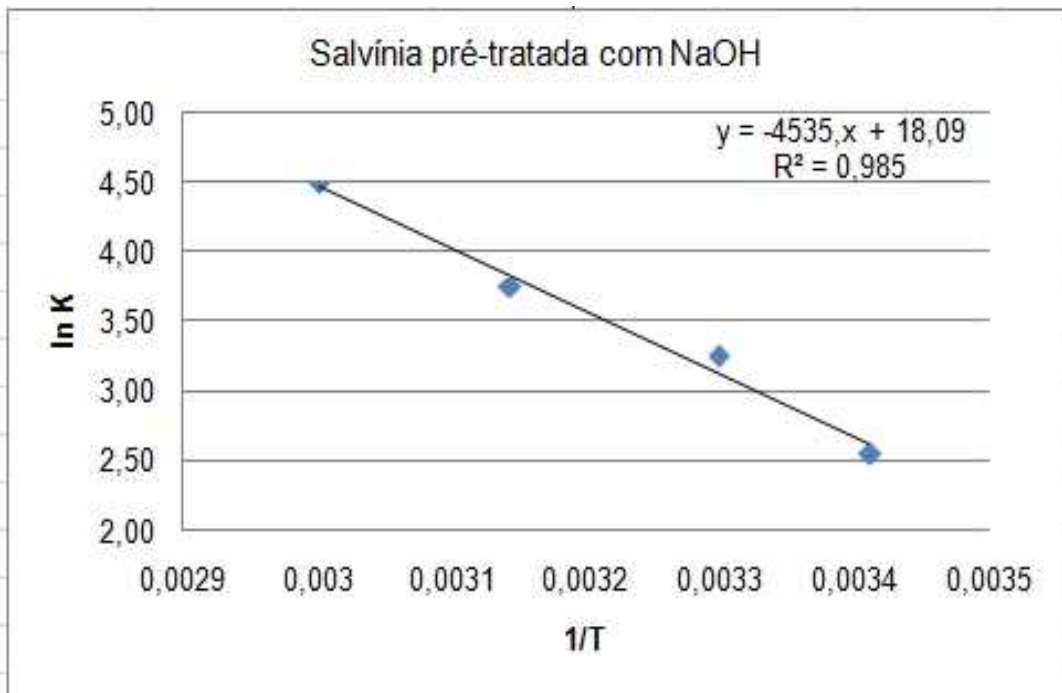
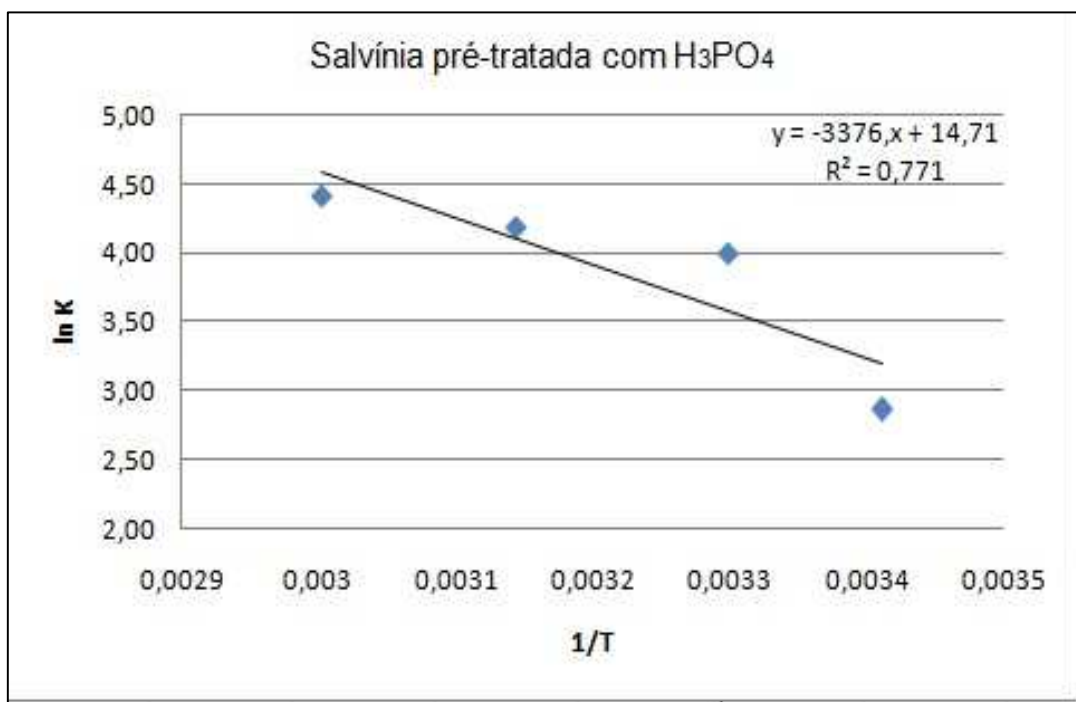


FIGURA 24 – Parâmetros termodinâmicos obtidos para diferentes temperaturas (20, 30, 45 e 60°C): biomassa *in natura*



(a)



(b)

FIGURA 25 – Parâmetros termodinâmicos obtidos para diferentes temperaturas (20, 30, 45 e 60°C): (a) pré-tratada com NaOH e (b) pré-tratada com H₃PO₄

A Tabela 14 apresenta as constantes dos parâmetros termodinâmicos para a biossorção do corante Azul 5G pela biomassa da *Salvinia* sp. *in natura* e pré-tratada, respectivamente.

TABELA 14 – Parâmetros termodinâmicos para a biossorção do corante Azul 5G pela biomassa *in natura*, pré-tratada com NaOH e pré-tratada com H₃PO₄

	T (°C)	K	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
<i>Salvinia</i> sp. <i>in natura</i>	20	16,24	- 6,794	20,569	0,094
	30	33,48	- 8,849		
	45	20,73	- 8,019		
	60	61,50	- 11,409		
	T (°C)	K	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
<i>Salvinia</i> sp. - NaOH	20	12,89	- 6,230	37,704	0,150
	30	26,03	- 8,214		
	45	42,48	- 9,916		
	60	89,91	- 12,461		
	T (°C)	K	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
<i>Salvinia</i> sp. - H ₃ PO ₄	20	17,52	- 6,98	28,068	0,122
	30	54,56	- 10,08		
	45	65,67	- 11,07		
	60	82,33	- 12,22		

Na Tabela 14 observa-se que a constante de equilíbrio, K, sofreu alteração com o aumento da temperatura. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) para o processo de biossorção utilizando corante reativo Azul 5G de soluções de concentrações que variaram de 0 a 28 mg/L e temperatura variando de 20 a 60°C, variou entre – 6,794 a – 11,409 (kJ/mol). Os valores negativos de ΔG° indicam que a reação é espontânea e confirmam a viabilidade do processo de adsorção (HONG *et al.*, 2009; HO *et al.*, 2005). A variação de entalpia (ΔH°) apresentou valor positivo de 20,569 kJ/mol, evidenciando que o processo de biossorção do corante reativo é uma reação de natureza endotérmica. O valor positivo da variação da entropia (0,094) reflete a afinidade da

Salvinia sp. *in natura* para o corante reativo Azul 5G, e demonstra um aumento na interface sólido/líquido durante a sorção do corante na biomassa da *Salvinia* sp. (BEKÇI *et al.*, 2009).

Os parâmetros termodinâmicos da biossorção do corante Azul 5G foram melhor representados para a biomassa pré-tratada com NaOH, que apresentou o maior valor do coeficiente de determinação ($R^2=0,985$). Essa biomassa também apresentou melhor linearidade dos valores da constante de equilíbrio (K), que aumentou à medida que houve um aumento da temperatura, fato este confirmado no teste para efeito da temperatura. Entre as três biomassas estudadas, a pré-tratada em meio básico apresentou o maior valor de ΔH° e ΔS° , com 37,704 kJ/mol de variação de entalpia, confirmando a natureza endotérmica da reação, e 0,150 kJ/mol de variação de entropia, que indica que a biomassa da *Salvinia* sp. pré-tratada com NaOH apresenta grande afinidade corante/biomassa, favorecendo o processo de biossorção.

A Tabela 15 apresenta a comparação dos parâmetros termodinâmicos entre a *Salvinia* sp. e outros adsorventes utilizados para a remoção de corantes.

TABELA 15 – Comparação dos parâmetros termodinâmicos entre a *Salvinia* sp.e outros adsorventes utilizados para a remoção de corante têxtil

Adsorvente	Corante	Temperatura	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)	Referências
Alga verde <i>Caulerpa</i> <i>scalpelliformis</i>	Básico amarelo	20°C	- 6,33	- 3,30	- 0,09	Aravindhan <i>et al.</i> 2007
		30°C	- 5,42			
		40°C	- 4,51			
		50°C	- 3,59			
		60°C	- 2,68			
Fibra de <i>Posidonia</i> <i>oceanica</i> (L.)	Reativo vermelho 228	15°C	- 7,08	67,34	- 129,81	Neibi <i>et al.</i> 2007
		30°C	- 6,88			
		45°C	- 6,30			
		60°C	- 5,69			
Fibra da folha do dendê	Azul de metileno	26°C	- 11,46	27,90	131,68	Ofomaja, 2007
		36°C	- 12,78			
		46°C	- 14,90			
		56°C	- 15,41			
		66°C	- 16,73			
Fibra da folha do dendê	(4-bromoaniline-1,8- dihydronaphthalene- 3,6- disodiumsulphate)	24°C	- 4,40	- 15,2	- 0,0363	Ofomaja e Ho, 2007
		33°C	- 4,04			
		44°C	- 3,66			
		55°C	- 3,27			
		37°C	- 12,19			
		47°C	- 12,74			
Resíduo da fermentação <i>Corynebacterium</i> <i>glutamicum</i>	Reativo Preto 5	25°C	- 26,1	7,4	0,11	Vijayaraghavan e Yun, 2007
		30°C	- 26,7			
		35°C	- 27,2			
		40°C	- 27,8			
Casca de café	Azul de metileno	30°C	- 8,06	17,693	- 0,0331	Oliveira <i>et al.</i> 2008
		40°C	-6,55			
		50°C	- 7,39			
Alga <i>Laminaria</i> sp.	Reativo Preto 5	25°C	- 25,1	12,3	0 125	Vijayaraghavan e Yun, 2008
		30°C	- 25,7			
		35°C	- 26,3			
		40°C	- 27,0			

Mix de <i>Agaricus bisporus</i> e <i>Thuja orientalis</i>	Reativo Azul 49	25°C	- 5,06	50,93	187,80	Akar et al. 2009
		35°C	- 6,94			
		45°C	- 8,82			
Alga <i>Caulerpa racemosa</i>	Verde malaquita	25°C	- 7,10	49,6	0,19	Bekçi et al. 2009
		35°C	- 9,80			
		45°C	- 10,90			
Bentonita	Azul de metileno	10°C	- 17,0	9,21	92,2	Hong et al. 2009
		20°C	- 17,7			
		30°C	- 18,5			
		35°C	- 19,4			
Resíduos de cervejaria	Ácido verde	30°C	- 8,84	- 54,87	29,0	Jaikumar e Ramamurthi 2009
		40°C	- 10,95			
		50°C	- 12,32			
<i>Delonix regia</i> (Flamboyant)	Azul de metileno	30°C	- 174,45	- 25,55	- 82,55	Owoyokun, 2009
		40°C	651,10			
		50°C	1476,66			
<i>Salvinia</i> sp. pré-tratada com NaOH	Reativo Azul 5G	20°C	- 6,23	37,70	0,150	Neste estudo
		30°C	- 8,21			
		45°C	- 9,91			
		60°C	- 12,46			

Observa-se na Tabela 17, resultados semelhantes foram reportados por Neibi *et al.* (2007) que analisaram a bioadsorção do corante reativo Vermelho 228 utilizando como biomassa a fibra de *Posidonia oceânica* (L.), em temperaturas de 15, 30, 45 e 60°C, apresentando resultados com valores negativos de ΔG , valor de ΔH positivo e igual à 67,34 kJ/mol, no entanto, com valor negativo de ΔS .

Bekçi *et al.* (2009) estudaram a remoção do corante catiônico Verde malaquita utilizando como adsorvente a alga *Caulerpa racemosa* em temperaturas de 25, 35 e 45°C, apresentando resultados com valores negativos de ΔG , valor positivo de ΔH (49,6 kJ/mol) e valor positivo de ΔS igual a 0,190, resultados semelhantes encontrados neste estudo, que indicam a afinidade do corante com a biomassa no processo de bioadsorção.

5 CONCLUSÕES

A biomassa da macrófita *Salvinia* sp. é um material regionalmente disponível e de baixo custo, que pode ser utilizado como biossorvente alternativo para a remoção do corante comercial reativo Azul 5G em soluções aquosas.

A adsorção do corante Azul 5G depende do tempo de contato, pH e temperatura. O equilíbrio cinético entre corante e biomassa foi alcançado em torno de 48 horas. O teste para efeito do pH e da temperatura sobre a biossorção do corante demonstrou que tais variáveis, principalmente a variável pH, afetam o processo de biossorção do corante Azul 5G. Os experimentos em batelada revelaram que em pH mais ácido (pH = 1) a biossorção do corante foi favorecida. A temperatura teve influência principalmente para a biomassa da *Salvinia* sp. *in natura*, onde a temperatura mais elevada (60°C) aumentou a taxa de biossorção do corante reativo, apresentando 98,35% de remoção. No entanto, o resultado mais significativo foi apresentado para a biomassa pré-tratada com NaOH, que apresentou 92,78% de remoção do corante à 30°C, resultado este aproximado do encontrado para a *Salvinia* sp. *in natura* e pré-tratada com H₃PO₄, ressaltando desta forma, que a biossorção do corante reativo pode ocorrer em temperatura ambiente, favorecendo a aplicação em escala industrial, onde os custos com o tratamento de efluentes líquidos é oneroso, e este processo contribuiria para a economia de recursos da empresa, como energia.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor a maioria dos dados experimentais cinéticos. Este modelo apresentou elevados valores dos coeficientes de determinação.

Os resultados de equilíbrio experimentais foram adequadamente descritos pelos modelos de isotermas de Langmuir e Sips, que apresentaram uma capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 24,269 mg/g e 24,837 mg/g, respectivamente, para a biomassa da *Salvinia* sp. pré-tratada em meio básico. O modelo de Freundlich não descreveu satisfatoriamente nenhum dos dados experimentais.

Avaliando os valores de entalpia de biossorção obtidos para as três biomassas estudadas, conclui-se que os processos de biossorção são de natureza endotérmica e

apresenta grande afinidade da biomassa da *Salvinia* sp. com o corante, principalmente para a *Salvinia* sp. pré-tratada em meio básico, que apresentou coeficientes de determinação mais elevados.

6 SUGESTÕES

Obter espectros de infravermelho da macrófita *Salvinia* sp. pré-tratada com NaOH e H₃PO₄, para avaliar os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa, e eletromicrografias de varredura, objetivando visualizar o efeito causado pelo tratamento químico nas características ultra-estruturais da biomassa.

Estudar a aplicação do processo de biossorção proposto para outros tipos de corantes, de diferentes classes e de diferentes massas moleculares.

Avaliar o biossorvente quanto à adsorção de corantes presentes em efluentes reais de indústrias têxteis, e realizar sua caracterização, comparando os resultados com o efluente sintético, caracterizando o efluente *in natura* e pós-tratamento quanto os sólidos totais, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, cor aparente, turbidez, pH, etc., para uma futura aplicação industrial.

Avaliar a possível reutilização da biomassa para o processo de biossorção.

7 REFERÊNCIAS

AKAR, S.T.; AKAR, T.; ÇABUK, A. **Decolorization of a textile dye, reactive Red 198 (RR 198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent.** Brazilian Journal of Chemical Engineering. Vol.26, n.02. 2009.

AKKAYA, G.; UZUN, I.; GUZEL, F. **Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin.** Dyes and Pigments, 2007.

AKSU, Z. **Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling.** Biochemical Engineering Journal, v.7, 2001.

AKSU, Z.; TEZER, S. **Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*.** Process biochemistry, 2005.

ALAM, Z. **Biosorption of basic dyes using sewage treatment plant biosolids.** Biotechnology, 3, 2004.

ALKAN, M. *et al.* **Removal of reactive Blue 221 and acid Blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite.** Dyes and Pigments, 2005.

ALMEIDA, E. *et al.* **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio.** Química Nova, Vol.27, 2004.

ALMEIDA, V.C. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação e extração de corantes têxteis em efluentes industriais.** Dissertação de Doutorado do curso de Química da Universidade Estadual de Maringá, Maringá -PR, 2006.

AL-QODAH, Z. **Adsorption of dyes using shale oil ash.** Water Research, 17, 2000.

ARAVINDHAN, R.; RAO, J.R.; NAIR, B.U. **Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*.** Journal of Hazardous Materials, 142, 2007.

BASTIAN, E.Y.O. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.

BEKÇI, Z.; SEKI, Y. CAVAS, L. **Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea***. Journal of Hazardous Materials, 161, 2009.

BHATTACHARYYA, K.G.; SHARMA, A. **Kinetics and thermodynamics of Methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachhta indica*) leaf powder**. Dyes and Pigments, 65, 2005.

BUMPUS, J.A. **Microbial degradation of azo dyes**. In: SINGH, V.P. Biotransformations: microbial degradation of health risk compounds. New York. Elsevier Science, 1995.

CARMO, D.L. **Tratamento de efluentes têxteis**. SENAI/CETIQT. Rio de Janeiro, RJ, 1991.

CHANDRA, T.C. *et al.* **Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics**. Chemical Engineering Journal, 2006.

CHAVES, K.O. *et al.* **Cinética de adsorção de corante índigo carmim em biomassa fúngica morta de *Aspergillus niger* tratado alternadamente com soluções ácida e alcalina**. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa, PB, 2007.

CLARKE, E.A.; STEINLE, D. **Health and environmental safety aspects of organic colourants**. Progress Colouration, 25, 1995.

COOK, C.D.K. **Aquatic Plant Book**. The Hague, SPB Academic Publ., 1996.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia Química**. V.3. 2ª edição. Oxford, 1979.

DELLAMATRICE, P.M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes de estação de tratamento de águas residuárias de Americana, SP.** Tese de doutorado em Ecologia de Agroecossistemas da Universidade de São Paulo, USP, 2005.

DOLGAN, M.; ALKAN, M. **Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite.** Chemosphere, v.28, 2003.

EREN, Z.; ACAR, F.N. **Equilibrium and kinetic mechanism for Reactive Black 5 sorption onto high lime Soma fly ash.** Journal Hazardous Material 143. 2007.

FERREIRA, L.O. *et al.* **Aplicação das técnicas de eletrofloculação e adsorção química no tratamento do corante azul de metileno.** FAPEMIG, 2008.

FIORENTIN, L.D. *et al.* **Aplicação da membrana polimérica na remoção de um corante têxtil,** 2008.

GARDINER, K.D.; BORNE, B.J. **Textile waste Waters: treatment and environmental effects.** Stevenage, Water Research Centre, 1978.

GARG, V.K. *et al.* **Basic Dye (Methylene blue) Removal from Simulated Wastewater by Adsorption Using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste.** Dyes and Pigments, 2004.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. **Corantes têxteis.** Revista Química Nova, p. 71-78. 2000.

GUILARDUCI, V.V.S. **Estudo da Adsorção de Fenol em Carvão Ativado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São João Del Rei - UFSJ, São João Del Rei - MG, 2005.

GULNAZ,O.; KAYA,A.; DINCER,S. **The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye.** Journal of Hazardous Materials,v.134, 2006.

GUPTA, V.K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review.** Journal of Environmental Management, 2009.

HAN, M.H.; WON, S.W.; YUN, Y. **Broadening of the optimal Ph range for reactive dye biosorption by chemical modification of surface functional groups of *Corynebacterium glutamicum* biomass.** Studies in Surface Science and Catalysis, 2006.

HASSEMER, M.E.N.; SENS, M.L. **Tratamento do efluente de uma industria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação.** Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol. 7, 2002.

HO, Y.S.; McKAY, G. **A kinetic study of sorption by biosorbent waste product pith.** Resources, Conservation and Recycling, 1999.

HO, Y.S.; CHIANG, T.; HSUEH, Y. **Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent.** Process Biochemistry, 40, 2005.

HONG, S. *et al.* **Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite.** Journal of Hazardous Materials, 167, 2009.

JAIKUMAR, V.; RAMAMURTHI, V. **Effect of Biosorption Parameters Kinetics Isotherm and Thermodynamics for Acid green dye biosorption from aqueous solution by brewery waste.** International Journal of Biology, v 1, 2009.

JANOS, P.; MICHÁLEK, P.; TUREK, L. **Sorption of ionic dyes onto untreated low-rank coal – oximulite: A kinetic study.** Dyes and Pigments, vol. 74, 2007.

JOZWIAK, W.K. *et al.* **Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H_2O_2/Fe^{+2} and Ozone with GC/MS analysis.** Dyes and Pigments. vol. 74, 2007.

KOPRIVANAC, N., KUSIC, H., VUJEVI, D. **Influence of iron on degradation of organic dyes in corona.** Journal of Hazardous Materials, 117, 2005.

KUNZ, A. *et al.* **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Revista Química Nova. V 25, n. 1, 2002.

KUSVURAN, E. *et al.* **Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye.** Journal of Hazardous Materials, 2005.

LEAL, C.C.A. **Avaliação da remoção do corante Remazol Black B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde.** Dissertação de Mestrado do curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, PE, 2003.

LEDAKOWICZ, S., SOLECKA, M., ZYLLA, R. **Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes.** vol 89. Journal of Biotechnology, 2002.

LIN, S.H.; LIU, W.Y. **Treatment of textile wastewater by ozonation in a packed-bed reactor.** Environmental Technology. New York, 1994.

MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K. **Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses.** Dyes and Pigments, 69. 2006.

MISHRA, G.; TRIPATHY, M. **Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent.** Colourage, 1993.

NAIMAN, R.J.; DECAMPS, H. **The ecology of interfaces – Riparian zones.** Annual review of ecology and systematics, 28, 1997.

NEIBI, M.C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. **Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by Posidonia oceanica (L) fibres.** Journal Hazardous Materials, 2007.

OFOMAJA, A.E. **Sorption dynamics and isotherms studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre.** Chemical Engineering Journal, 126, 2007.

OFOMAJA, A.E.; HO, Y. **Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent.** Dyes and Pigments, 74, 2007.

OLIVEIRA, L.S. *et al.* **Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters.** Journal of Hazardous Materials, 155, 2008.

OWOYOKUN, T.O. **Biosorption of methylene blue dye aqueous solutions on *Delonix regia* (Flamboyant tree) pod biosorbent.** The Pacific Journal of Science and Technology, 10, 2009.

PEARCE, C. I., LLOYD, J. R., GUTHRIE, J. T. **The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells:a review.** Dyes Pigments 58, 2003.

PERIN, P. *et al.* **Remoção do corante reativo azul 5G pela adsorção em carvão ativado.** VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da industria têxtil emm colunas de leito fixo.** Dissertação de Mestrado do curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina – USFC, Florianópolis,SC, 2003.

PETERNELE, W.S.; COSTA, A.C.S.; SILVA SALLO, F. **Remoção do corante Azul 5G por adsorção em diferentes materiais lignocelulosicos.** Biomassa e energia. Revista Renabio, v 3, 2006.

RAJKUMAR, D.; SONG, B.J. ; KIM, J.G. **Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds.** Dyes and Pigments, 72, 2007.

RAMSAR CONVENTION OF WETLANDS. **What Are Wetlands?.** Ramsar Informtion Paper. 2001.

RAVIKUMAR, K. *et al.* **Application of response surface methodology to optimize the process variables for reactive red and acid brown dye removal using a novel adsorbent.** Dyes and Pigments, 2006.

REIDEL, A. *et al.* **Analise do aumento da biomassa e área ocupada na lamina d'agua por três espécies de macrófitas aquáticas flutuantes.** Congresso Brasileiro de Ecologia 5. Porto Alegre, 2001.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucária angustifolia* como biossorvente**. Dissertação de Mestrado do curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRS, 2008.

RUBIO, J. *et al.* **Plantas Aquáticas: Sorventes Naturais**. Revista Ciência Hoje. Vol. 35, 2004.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley and Sons. New York., 1984.

SANIN, L.B.B. **A indústria têxtil e o meio ambiente**. Trabalho apresentado no XIV Congresso da FLAQT – Caracas, 1997.

SANTOS, S.C.R.; VILAR, V.J.P.; BOAVENTURA, R.A.R. **Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye**. Journal Hazardous Materials, 153, 2008.

SARASA, J. *et al.* **Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with zone and chemical coagulation**. Water Research, 1998.

SCHIFTER, E.Z. e BASTOS, A.L. **Avaliação do desempenho ambiental em processos de lavanderia de uma indústria têxtil**. XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Florianópolis, SC, 2004.

SEKER, A. *et al.* **Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II), cadmium (II) and nickel (II) ions on *Spirulina platensis***. Journal of Hazardous Materials, 2008.

SENTHILKUMAAR, S. *et al.* **Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste**. Bioresource Technology, 97, 2006.

SILVA, J.P. *et al.* **Adsorption of acido range 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains**. Separation and Purification Technology, 2004.

SILVA, G.L. *et al.* **Avaliação da remoção de cor dos efluentes de indústrias têxteis em colunas empacotadas com argilas esmectitas da região do Araripe/PE**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitaria e Ambiental. Campo Grande, MS, 2005.

SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. **Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid Violet 17 (acid dye) from aqueous solutions.** Waste Management, 21, 2001.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Ativado Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis,SC, 1998.

UZUN, I.; GUZEL, F. **Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated(mcm)-chitosan from aqueous solution.** Journal Hazardous Materials, v.54, 2005.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo.** Dissertação de Mestrado do curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis,SC, 2008.

VIJAYARAGHAVAN, K., YUN, Y.-S. **Chemical modification and immobilization of *Corynebacterium glutamicum* for biosorption of reactive black 5 from aqueous solution.** Industrial e Engineering Chemistry Research, 46, 2007.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. **Biosorption of C.I. reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp.** Dyes and Pigments, 2008.

WANG, S.; *et al.* **The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 284, 2005.

WON, S.W.; CHOI, S.B.; YUN, Y.S. **Interaction between protonated waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* and anionic dye Reactive Red 4.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, v.80, 2005.

WON, S.W.; YUN, Y. **Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process.** Dyes and Pigments, 2008.

YAMAURA, M.; HORITA, A.S.; ODA, H.T.Y. **Eficiência das partículas magnéticas de quitosana na adsorção do corante reativo laranja 16**. 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Campina Grande, PB, 2008.

ZANONI, M. V. B. e CARNEIRO, P. A. **O descarte de corantes**. Revista Ciência Hoje 9, 174, 2001.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 2ª ed. VHC Publishes. New York, 1991.