



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G EM
EFLUENTES TÊXTEIS UTILIZANDO
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Andressa Colussi Honorato

Toledo – Paraná – Brasil

2015



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

BIOSSORÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G EM EFLUENTES TÊXTEIS UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Andressa Colussi Honorato

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientadora: Josiane Caetano Dragunski
Co-orientador: Douglas Cardoso Dragunski

JUNHO/2015

Toledo – PR

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida e por se fazer sempre presente e a todas as coisas maravilhosas que me foram concedidas.

Aos meus pais Neude e Cecilia, pelo amor, incentivo e apoio inquestionável em todos os momentos da minha vida.

Às minhas irmãs Ionara e Tainara pelo amor e carinho.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Josiane Caetano Dragunski pela orientação, paciência, dedicação e incentivo demonstrados durante todo este período e realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski pela co-orientação, paciência e incentivo demonstrado durante este período.

Aos professores da comissão examinadora da defesa e qualificação do mestrado, César Ricardo Teixeira Tarley, Mauricio Ferreira da Rosa, Roberto de Matos, Paulo Vanderlei Sanches, pela presença e sugestões que contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Ao Professor César Ricardo Teixeira Tarley da UEL – PR, pelos espectros de infravermelho, MEV e TGA.

Ao laboratório do GIPeFEA que me ofereceu toda estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

À Krindges Industrial pela doação do corante azul reativo 5G.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná, pela oportunidade concedida.

À CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
RESUMO GERAL.....	ix
ABSTRACT.....	x
INTRODUÇÃO GERAL.....	xi

CAPÍTULO I

Biossorção do corante azul reativo 5G utilizando biomassa de mandioca

RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. METÓDOS	19
2.1 Soluções e Reagentes.....	19
2.2. Preparo do adsorvente	19
2.3. Modificação química	19
2.4. Caracterização do adsorvente	19
2.5. Experimento de adsorção	20
2.6. Experimento de adsorção em efluente industrial	21
3. Resultados e Discussão	21
3.1. Caracterização do adsorvente	21
3.2. Estudo de adsorção	25
3.2.1. Influência do pH	25
3.2.2. Influência do tempo na adsorção	26
3.2.3. Isoterma de adsorção.....	28
3.2.4. Parâmetros termodinâmicos	30
3.2.5. Tratamento do efluente industrial bruto.....	31

4. CONCLUSÃO	32
5. AGRADECIMENTOS	32
6. REFERÊNCIAS.....	33

CAPÍTULO II

Biossorção do corante azul reativo 5G por subprodutos de palmito pupunha *in natura* e modificado

RESUMO.....	35
ABSTRACT.....	36
LISTA DE SÍMBOLOS.....	37
1. INTRODUÇÃO	38
2. MATERIAIS E MÉTODOS	39
2.1 Soluções e Reagentes.....	39
2.2. Preparo do adsorvente	39
2.3. Caracterização do adsorvente	40
2.4. Experimento de Adsorção.....	40
2.5. Experimento de adsorção em efluente industrial	41
3. Resultados e Discussão	42
3.1. Caracterização do adsorvente.....	42
3.2. Estudo de adsorção.....	46
3.2.1. Influência do pH	46
3.2.2. Influência do tempo na adsorção	47
3.2.3. Isoterma de adsorção.....	49
3.2.4. Parâmetros termodinâmicos	51
3.2.5. Tratamento do efluente industrial bruto.....	52
4. CONCLUSÃO	53
5. AGRADECIMENTOS.....	53

6. REFERÊNCIAS.....	54
CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
REFERÊNCIAS.....	58
ANEXOS	60
Anexo A – Normas da revista Water Science and Technology	61
Anexo B – Normas da revista Desalination and water treatment	68

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1. Estrutura química do corante azul reativo 5G	17
Figura 2. Espectro de infravermelho para os adsorventes de mandioca <i>in natura</i> e modificada	22
Figura 3. Micrografia dos adsorventes de mandioca <i>in natura</i> e modificada.....	23
Figura 4. Determinação do potencial de carga zero (pH_{pcz}) para os adsorventes de mandioca <i>in natura</i> e modificada.....	24
Figura 5. Análise termogravimétrica dos adsorventes de mandioca <i>in natura</i> e modificada.....	25
Figura 6. Influência do pH na adsorção do azul 5G pelos adsorventes de mandioca <i>in natura</i> e modificada	26
Figura 7. Influência do tempo na adsorção do azul reativo 5G pelos adsorventes de mandioca <i>in natura</i> e modificada.....	27
Figura 8. Isotermas da adsorção do azul 5G pelos adsorventes de mandioca <i>in natura</i> e modificada.....	29

CAPÍTULO II

Figura 1. Estrutura química do corante azul reativo 5G.....	38
Figura 2. Espectro de infravermelho para os adsorventes de palmito <i>in natura</i> e modificado.....	42
Figura 3. Micrografia dos adsorventes de palmito <i>in natura</i> e modificado.....	43
Figura 4. Determinação do potencial de carga zero (pH_{pcz}) para os adsorventes de palmito <i>in natura</i> e modificado.....	44
Figura 5. Análise termogravimétrica dos adsorventes de palmito <i>in natura</i> e modificado.....	45
Figura 6. Influência do pH na adsorção do azul reativo 5G pelos adsorventes de palmito <i>in natura</i> e modificado.....	46

Figura 7. Influência do tempo na adsorção do azul reativo 5G pelos adsorventes de palmito <i>in natura</i> e modificado.....	47
Figura 8. Isotherma de adsorção do azul reativo 5G pelos adsorventes de palmito <i>in natura</i> e modificado.....	49

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem, Elovich e difusão intra-partícula	28
Tabela 2. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinine ...	30
Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos.....	31

CAPÍTULO II

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem, Elovich e difusão intra-partícula.....	48
Tabela 2. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinine....	50
Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos.....	51
Tabela 4. Porcentagem de adsorção do corante azul reativo 5G utilizando o efluente industrial bruto.....	52

RESUMO

HONORATO, A.C. Biossorção do corante azul reativo 5G em efluentes têxteis utilizando resíduos agroindustriais. 31 de Julho de 2015. 69 f. Dissertação de Mestrado em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo 31/07/2015

A poluição por corantes sintéticos oriundos do processo de tingimento tem danificado seriamente a biota aquática dos corpos receptores, necessitando assim de alternativas eficientes e baratas que removam esses contaminantes antes que sejam lançados ao meio ambiente. Um processo alternativo é adsorção utilizando biomassas agroindustriais como adsorventes, que além de removerem os corantes do ambiente possuem como vantagem o reaproveitamento de resíduos que seriam descartados. Neste trabalho, a bainha do palmito pupunha e a casca de mandioca, ambos em sua forma *in natura* e quimicamente tratados, foram estudados quanto a sua capacidade de adsorção do corante azul reativo 5G. A caracterização dos materiais foi realizada utilizando MEV e espectroscopia na região do infravermelho a qual identificou a presença de grupos carboxílicos, hidroxila e carbonila em ambos materiais. Também foi avaliado a partir do TGA o comportamento térmico das amostras, o qual observou três estágios de degradação: remoção da umidade, decomposição da hemicelulose, celulose e lignina. O teste cinético apresentou um tempo de equilíbrio de 20 e 200 minutos para a biomassa de mandioca *in natura* e modificada, respectivamente. Para a biomassa do palmito pupunha o tempo de equilíbrio de adsorção foi a partir de 600 minutos para ambos adsorventes. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, entretanto, para o palmito *in natura* segue-se também uma cinética descrita pelo modelo de difusão intra-partícula. Os dados experimentais obtidos no teste de equilíbrio foram ajustados ao modelo isotérmico de Freundlich, sugerindo que a remoção do corante baseia-se em um processo de adsorção de multicamadas sobre a superfície dos adsorventes. A capacidade máxima de biossorção foi de 21.03 mg g⁻¹ para a biomassa de mandioca modificada e 21.43 mg g⁻¹ para a biomassa do palmito pupunha *in natura*. Todos os materiais quando aplicados ao efluente industrial bruto demonstraram boa eficiência na remoção do corante presente em meio aquoso. Assim, visando à aplicação industrial, torna-se viável trabalhar com as biomassas de palmito e mandioca em sua forma *in natura*, devido seu baixo custo na aplicação e não geração de novos resíduos oriundos da modificação. Desta forma, a utilização da bainha do palmito pupunha e da casca de mandioca mostrou ser uma alternativa promissora para a adsorção do corante azul reativo 5G em efluentes aquosos.

Palavras-chave: adsorção; indústria têxtil; casca de mandioca; palmito pupunha

Biosorption of reactive blue dye 5G in textile effluents using agro-industrial waste

ABSTRACT

The pollution by synthetic dyes from the dyeing process has seriously damaged the aquatic biota of receivers bodies, requiring thus, efficient and inexpensive alternatives to remove these contaminants before they are released to the environment. An alternative method is adsorption using agro industrial biomass as adsorbents, which besides removing of the environmental dyes have the advantage of the reuse of waste that would be discarded. In this work, the sheath peach palm and cassava peel, both in its form in nature and chemically treated, were studied as its adsorption capacity of reactive blue dye 5G. The characterization of the samples was realized using MEV and spectroscopy in infrared region which identified the presence of carboxylic groups, hydroxyl and carbonyl in both materials. Was also evaluated from the TGA the thermal behavior of the samples, it can noted three stages of degradation: Moisture removal, decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin. The kinetic test showed a equilibration time of 20 to 200 minute for cassava biomass of cassava in nature and modified, respectively. For biomass from peach palm the adsorption equilibrium time was from 600 minutes for both adsorbents. The model of pseudo-second order was the that best fit to the experimental data for both, however, the peach palm in nature also follows a kinetics described by intra-particle diffusion model. The experimental data obtained in equilibrium test were adjusted to Freundlich isotherm model, suggesting that the removal of the dye is based in a multilayer adsorption on the surface of the adsorbents. The maximum biosorption capacity was 21.3 mg g^{-1} for modified cassava biomass and 21.4 mg g^{-1} for biomass from peach palm in nature. Both adsorbents when applied in industrial effluent showed good efficiency in removal of this dye in aqueous medium. Thus, aiming at industrial application, it becomes feasible work with the biomass of peach palm and cassava in nature form, due to its low cost of implementation and not generate new waste resulting from the modification. Thus, the use of sheath of peach palm and cassava to be a alternative for the adsorption of the dye reactive blue 5G in aqueous effluents.

Key words: adsorption; textile industry; cassava peel; peach palm

INTRODUÇÃO GERAL

O constante crescimento das atividades industriais tem resultado em numerosos problemas ao meio ambiente, em virtude do grande volume de efluentes de composição química bastante variada (PASCHOAL; TREMILIOSI FILHO, 2005). Dentre os vários tipos de efluentes, os corantes sintéticos têm recebido atenção especial, uma vez que alguns deles são altamente tóxicos e cancerígenos, para uma grande variedade de organismos (NEAMTU Et al., 2002; KUNZ, 2002).

Outro problema associado aos corantes está relacionado à cor. Estes são altamente visíveis, afetando não só a estética, mas também limitando a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural causando sérios danos à fauna e à flora de seus corpos hídricos receptores (PASCHOAL; TREMILIOSI FILHO, 2005). Entre os corantes de maior aplicabilidade na indústria têxtil está o azul reativo 5G (Figura 1), este é um corante aniônico normalmente utilizado para o tingimento de fibras celulósicas, por conferir maior estabilidade na cor.

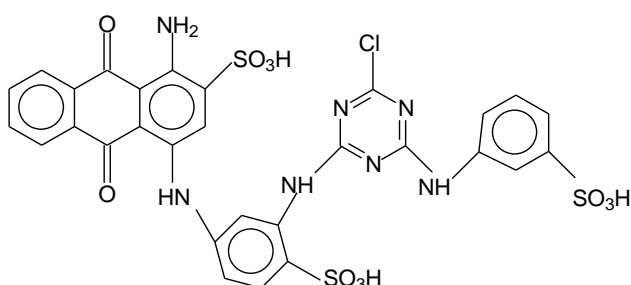


Figura 1. Estrutura química do corante azul reativo 5G

No Brasil, os corantes reativos constituem uma classe de corantes que vem sendo amplamente utilizados para o tingimento de algodão e são desenvolvidos com o objetivo de reagirem com aminas ou hidroxilas presentes nessas fibras, no entanto, esses grupos funcionais também estão presentes em todos os organismos vivos constituídos por proteínas, enzimas, etc. Assim, existe a preocupação de que os resíduos desse corante possam prejudicar os organismos vivos (SONAI, 2012).

Devido a estas implicações existem várias técnicas disponíveis na literatura para o tratamento de efluentes coloridos como floculação, coagulação, oxidação, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, entre outras (GUARATINI; ZANONI, 2000).

As técnicas de tratamentos fundamentadas em processos de coagulação/floculação seguidas de sedimentação, filtração e flotação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de corantes. A principal vantagem dessa técnica é a descoloração do fluxo de resíduos devido à remoção das moléculas de corantes do efluente e não a uma parcial decomposição dos corantes, que podem potencialmente levar ainda a compostos mais nocivos e tóxicos aromáticos. Entretanto, para se obter uma alta eficiência dessa técnica normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólitos e/ou floculantes (sais de ferro e alumínio) inorgânicos, que por sua vez irá produzir outro resíduo no efluente (GOLOB Et al., 2005).

Recentemente o processo de ozonização tem sido sugerido pela literatura como sendo bastante promissor, devido à sua capacidade de descoloração de efluentes. A descoloração do efluente ocorre pela clivagem oxidativa dos grupos cromóforos em processo catalítico ou radiação ultravioleta, seja via direta ou indireta. No entanto, um inconveniente desta técnica refere-se ao aumento da toxicidade de alguns intermediários de reação, sendo necessário o acompanhamento do processo por testes de toxicidade (KUNZ, 2002; ALMEIDA Et al., 2004).

A eletrólise do corante também tem sido empregada para a descoloração de efluentes têxteis, neste sistema a degradação da molécula é realizada eletroquimicamente por intermédio de corrente ou potencial controlado, ou de reagentes secundários gerados eletroliticamente. Contudo, o alto gasto com energia usada, produção de reações paralelas, tais como cloro, radicais hidroxila e outras reações indesejáveis tem diminuído a potencialidade desse método (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Outro processo de degradação é a fotocatalise heterogênea, a qual trata-se de um processo fotoquímico. De maneira simplificada o processo consiste na formação de sítios oxidantes e redutores na superfície do semicondutor, mediados pela luz. A maior dificuldade desta técnica para atingir níveis de comercialização está centrada na implantação de sistemas contínuos em grandes escalas (ZIOLLI; JARDIM, 1998; FREIRE Et al., 2000).

Em geral, tais técnicas são caras e possuem eficiência limitada além de gerarem um resíduo que também necessita de tratamento. Neste sentido, o processo de adsorção apresenta-se como uma alternativa no tratamento desses efluentes corados, devido ao seu baixo custo e facilidade de operação. Essa técnica baseia-se na remoção desses contaminantes pela interação entre o corante com

algum material adsorvente. O carvão ativado é um material adsorvente que se destaca por apresentar excelentes características adsorptivas, no entanto, o alto custo limita seu uso (GONÇALVES Et al., 2007). Dessa forma, multiplicam-se esforços na escolha de diferentes biomassas como materiais biológicos e subprodutos agrícolas, visando à substituição do carvão ativado, além da vantagem econômica e o reaproveitamento de resíduos de fontes renováveis (OZSOY; KUMBUR, 2006).

Dentre os materiais adsorventes passíveis a se tornar uma alternativa viável encontram-se os resíduos proveniente do cultivo de mandioca. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2014 o Brasil ficou em quarto lugar como maior produtor mundial de raiz de mandioca, essa foi à quarta cultura mais produzida no país com 23 milhões de toneladas, atrás apenas, da cana-de-açúcar, soja e milho. Na região sul do Brasil o estado do Paraná lidera na produção de raiz de mandioca, sendo responsável por 70% da produção da região (IBGE, 2015).

Cultivadas em todas as regiões brasileiras, esta planta tem um importante papel na alimentação humana e animal, além de servir como matéria-prima para inúmeros produtos industriais, porém é responsável por grande quantidade de resíduos, os quais são constituídos por restos industriais como farinha de varredura, raiz e casca (EMBRAPA, 2003).

Outro material que vem despertando o interesse de pesquisadores é o resíduo proveniente do palmito pupunha. A pupunheira possui características desejáveis quanto ao seu cultivo o que tem lhe atribuído um potencial de crescimento em sua produção, e conseqüentemente o aumento de seu consumo acaba gerando grandes quantidades de resíduos como bainha e nervuras, propícias para a utilização nos processos de adsorção (RAMOS Et al., 2004).

Estes resíduos são constituídos por materiais lignocelulósicos, os quais são formados por polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e pela lignina, polímero complexo de grupos metoxi e fenilpropânicos, que mantém as células unidas, porém a quantidade pode variar de acordo com o tipo do material, a idade e o estágio vegetativo (RAJARATHNAM Et al., 1992; TAHERZADEH, 2007).

Destes materiais, a celulose com 28.5% e a hemicelulose com 31.3% são os componentes principais da bainha do palmito pupunha, sendo a lignina o componente de menor concentração com apenas 9.53%. Na casca de mandioca

esses teores são bem menores apresentando 5.4% de celulose, 4.65% de hemicelulose e 7.93% de lignina (DUPRAT, 2012; GUIMARÃES, 2012). Apesar de terem basicamente a mesma composição, os teores lignocelulósicos podem variar dependendo do resíduo, sendo que estes compostos podem favorecer o processo de adsorção.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a adsorção do corante azul reativo 5G em resíduos agroindustriais como a bainha do palmito pupunha e a casca de mandioca em efluente têxtil.

CAPÍTULO I

Biossorção do corante azul reativo 5G utilizando biomassa de mandioca [Preparado de acordo com as normas da revista Water Science and Technology]

Andressa Colussi Honorato¹; Josiane Caetano¹

¹Centro de Engenharias e Ciências Exatas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Rua da Faculdade, 2550, Toledo-PR, Brasil, CEP 85960-000.
E-mail: dressacolussi@hotmail.com

RESUMO

O presente trabalho avaliou a capacidade de biossorção da biomassa de mandioca *in natura* e quimicamente modificada na remoção do corante azul reativo 5G. As caracterizações morfológicas e espectroscópicas das amostras foram realizadas utilizando MEV e espectroscopia na região do infravermelho, a qual identificou a presença de grupos carboxílicos, hidroxila e carbonila em ambos adsorventes. Além dessas caracterizações, avaliou-se também o comportamento térmico das amostras utilizando TGA. O teste cinético apresentou um tempo de equilíbrio de 20 e 200 minutos para a biomassa *in natura* e modificada, respectivamente, seguindo uma cinética descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Os dados experimentais obtidos no teste de equilíbrio foram ajustados ao modelo isotérmico de Freundlich, apresentando capacidade máxima de adsorção de 5.00 mg g⁻¹ para a biomassa *in natura* e 21.03 mg g⁻¹ para a modificada. Os adsorventes quando aplicados ao efluente industrial apresentou pouca diferença na capacidade adsortiva, de modo que se torna viável trabalhar com a biomassa *in natura*. Desta forma, a utilização da casca de mandioca é uma alternativa promissora para a biossorção do corante azul reativo 5G em efluentes aquosos.

Palavras-Chave: adsorção; indústria têxtil; resíduo agroindustrial

Biosorption of reactive blue 5G dye using biomass cassava

ABSTRACT

This study evaluated the biosorption capacity of the biomass of cassava in nature and chemically modified in removal of reactive blue dye 5G. The morphological and spectroscopic characterization of the samples were performed using MEV and the spectroscopy in the infrared region, which identified the presence of carboxyl groups, hydroxyl and carbonyl on both adsorbents. In addition to these characterizations, was evaluated the thermal behavior of the sample using TGA. The kinetic test, showed an equilibrium time of 20 minutes and 200 for biomass in nature and modified, respectively, followed kinetics described by the pseudo-second order model. The experimental data obtained in the equilibrium test were adjusted to Freundlich isotherm model, with maximum adsorption capacity of 5.00 mg g^{-1} for biomass in nature and 21.03 mg g^{-1} for the modified. The adsorbents when applied to the industrial effluent showed little difference in adsorptive capacity so that it becomes feasible to work with the biomass in nature. Thus, the use of cassava hull is a promising alternative for the reactive blue dye biosorption 5G in aqueous effluents.

Key words: adsorption; textile industry; agro industrial residue

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a preocupação com a conservação dos recursos naturais vem aumentando, visto que os problemas ambientais estão se tornando cada vez mais críticos e frequentes. A água sem dúvida é um desses recursos que vêm sofrendo grandes impactos em razão ao seu desperdício e contaminação (Kunz et al. 2002; Boas et al. 2012).

Dentre as várias atividades econômicas que contribui para essa problemática, está a indústria têxtil, pois a mesma utiliza grandes quantidades de água durante seu processo produtivo (Paschoal e Tremiliosi Filho, 2005). Os despejos aquosos oriundo dessa atividade são resultantes do processo de preparação, tingimento e acabamento do produto, e geralmente se caracterizam por serem altamente coloridos.

Um dos corantes de maior aplicabilidade na indústria têxtil é o azul reativo 5G (Figura 1) que pertence à classe dos corantes reativos e é frequentemente usado para o tingimento de fibras celulósicas, devido sua reatividade e estabilidade da cor. A intensa coloração causada pela presença desses corantes em corpos d'água afeta diretamente a estética das águas, bem como a transparência e solubilização dos gases provocando alterações na biota aquática e originando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (Banat et al. 1996; Kunz et al. 2002; Neamtu et al. 2002).

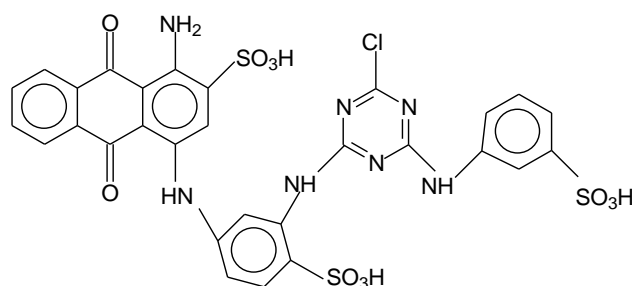


Figura 1. Estrutura química do corante azul reativo 5G

Dessa forma, torna-se necessário sua remoção das águas residuais antes que sejam lançados ao meio ambiente. Um processo alternativo para o tratamento desses efluentes corados é a adsorção, que consiste em um processo físico de

grande interesse por associar baixo custo a elevadas taxas de remoção. Para o emprego dessa técnica vem surgindo diversos materiais adsorventes entre os quais encontra-se as biomassas como materiais biológicos e subprodutos agrícolas, que além da vantagem econômica possibilita o reaproveitamento de resíduos de fontes renováveis (Ozsoy e Kumbur, 2006).

A utilização de resíduos agroindustriais como materiais adsorventes merece destaque uma vez que vem apresentando eficientes propriedades adsorventes, além da facilidade de obtenção. Outra vantagem é a reutilização desses materiais possibilitando a redução do seu descarte na natureza evitando possíveis contaminações (Silva e Oliveira, 2012).

Dentre os materiais adsorventes passíveis a se tornar uma alternativa viável encontra-se o resíduo proveniente do cultivo de mandioca. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2014 o Brasil ficou em quarto lugar como maior produtor mundial de raiz de mandioca, essa foi à quarta cultura mais produzida no país com 23 milhões de toneladas. Na região sul do Brasil o estado do Paraná lidera na produção de raiz de mandioca, sendo responsável por 70% da produção da região (IBGE, 2015).

Esta planta tem um importante papel na alimentação humana e animal, além de servir como matéria prima para inúmeros produtos industriais, gerando assim grandes quantidades de resíduos os quais são constituídos por farinha de varredura, raiz e casca (EMBRAPA, 2003).

Assim o presente trabalho tem como objetivo investigar a capacidade de biossorção do corante azul reativo 5G utilizando como adsorvente a biomassa da casca de mandioca *in natura* e modificada.

2. METÓDOS

2.1 Soluções e Reagentes

O efluente sintético foi preparado com o corante azul reativo 5G, produzido pela Texpal Chemical S. A. e fornecido pela empresa Krindges Industrial. Soluções de NaOH (F. Maia, 97%) 0.1 mol L^{-1} e HCl (F. Maia, 37%) 0.1 mol L^{-1} foram utilizadas para o ajuste do pH.

2.2. Preparo do adsorvente

A biomassa de mandioca utilizada neste trabalho foi obtida na região de Toledo-PR. Inicialmente o material foi seco em estufa com temperatura controlada a 85°C durante 24 horas. Após a secagem, o material foi triturado em moinho de facas e peneirado (peneira Bertel, 42 mesh) a fim de se obter uma maior superfície de contato e granulometria mais homogênea.

2.3. Modificação química

Para a modificação química adicionou-se em 9 g de amostra seca, 180 mL de formaldeído e 360 mL do ácido fórmico. Esta permaneceu em agitação por seis horas à temperatura ambiente. Em seguida o material foi filtrado, lavado e seco em estufa a 85°C por 24 horas (Gong et al. 2005).

2.4. Caracterização do adsorvente

A caracterização morfológica da superfície das amostras foi realizada utilizando um microscópio de varredura eletrônica (MEV) modelo FEI Quanta 200. As amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla fase de carbono e fixadas em um suporte. Posteriormente, foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm.

Também foram obtidos os espectros de infravermelho (FTIR) modelo MB-102 da BOMEM para identificar possíveis grupamentos químicos presentes nas amostras,

estas foram proporcionalmente maceradas juntamente com cristais de KBr (1 mg amostra / 100 mg de KBr) e colocadas em um pastilhador, em seguida, analisada na faixa espectral de 4000 e 400 cm^{-1} .

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TGA 4000 Perkin Elmer, com faixa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob fluxo contínuo de gás nitrogênio de 20 mL min^{-1} . A variação de massa foi registrada a uma temperatura que variou de 30 a 900°C .

Para avaliar a carga da superfície dos adsorventes realizou-se o potencial de carga zero (pH_{pzc}), seguindo a metodologia proposta por Boas et al. (2012).

2.5. Experimento de adsorção

As análises de adsorção em função do pH, tempo e temperatura, foram realizadas utilizando 0.5 g dos adsorventes *in natura* e modificado (separadamente), onde estes foram agitados em um agitador orbital com 50 mL de solução sintética do corante azul reativo 5G em concentração de 100 mg L^{-1} . Para avaliar a adsorção do corante em função do pH, foram realizadas medidas em uma faixa de pH variando de 3.0 à 11.0 sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. Os ensaios cinético, isotérmico e termodinâmico foram realizados com os pHs ajustados em 5.0 para a biomassa modificada e 7.0 *in natura*.

As medidas de cinética de adsorção foram realizadas em um intervalo de tempo de 10 a 1440 minutos. Para o ensaio isotérmico as concentrações das soluções sintéticas variaram de 20 a 1400 mg L^{-1} , utilizando 0.5 g dos adsorventes em 50 mL das diferentes soluções. As análises termodinâmicas foram realizadas em um banho termostatizado com a variação de temperatura entre 25 a 50°C . Nos dois últimos ensaios o tempo de agitação foi de 13 horas conforme estabelecido pelo ensaio cinético.

Para avaliar as concentrações obtidas antes e após cada análise, construiu-se uma curva de calibração para o azul reativo 5G variando a concentração das soluções de 2.5 a 60 mg L^{-1} . A equação da reta ($y=0.00367+0.01948x$) apresentou um R^2 de

0.99. Após obter as concentrações, foi determinada a quantidade de corante adsorvida por grama de material, utilizando-se a Equação (1).

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_f)}{M} * V \quad (1)$$

No qual, C_0 e C_f são as concentrações iniciais e finais do corante azul reativo 5G em solução (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume da solução (L) e M a massa seca do adsorvente em solução (g).

Todas as medidas foram realizadas em batelada e ao final de cada experimento o líquido sobrenadante foi filtrado, diluído e analisado utilizando um espectrofotômetro T80+ (PG Instruments). O comprimento de onda para o corante foi de 620nm.

2.6. Experimento de adsorção em efluente industrial

As condições para os testes em efluente industrial foram escolhidas de acordo com os melhores desempenhos encontrados para as soluções sintéticas apresentadas anteriormente. Os ensaios foram conduzidos utilizando 50 mL do efluente em 0.5 g dos adsorventes, a mistura permaneceu em agitação por 13 horas a temperatura ambiente e o pH ajustado em 5.0 para a biomassa modificada e 7.0 *in natura*.

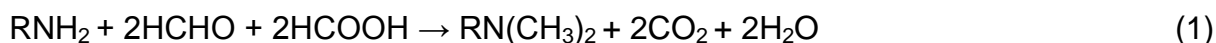
3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do adsorvente

Os espectros de infravermelho para a biomassa de mandioca *in natura* e modificada (Figura 2) confirmam a presença de uma banda larga e forte na região 3409 cm^{-1} indicando a existência de grupamentos O-H e N-H. As regiões 2922 e 2844 cm^{-1} correspondem ao alongamento vibracional da ligação C-H (sp^3). A forte banda em 1050 cm^{-1} indica a presença de lignina nestes materiais, devido ao grupo $-\text{OCH}_3$. A banda em 1246 cm^{-1} é geralmente atribuída ao alongamento vibracional da ligação

C-O que se estende aos éteres e alcoóis (Ozsoy e Kumbur, 2006; Garg et al. 2007; Silva e Oliveira, 2012).

Também foi observada para ambos materiais a presença de um pico em 1631 cm^{-1} que pode ser atribuído a deformação angular assimétrica do N-H de aminas primárias (Silverstein et al. 2006) provenientes das proteínas existentes neste material, entretanto para o material modificado houve uma diminuição da intensidade deste pico em relação ao pico em 1737 cm^{-1} , indicando a metilação do mesmo. A metilação deste grupo pode ser vista na reação 1.



Nesta reação de metilação, a amina primária (R-NH_2) foi metilada para amina terciária ($\text{R-N}(\text{CH}_3)_2$).

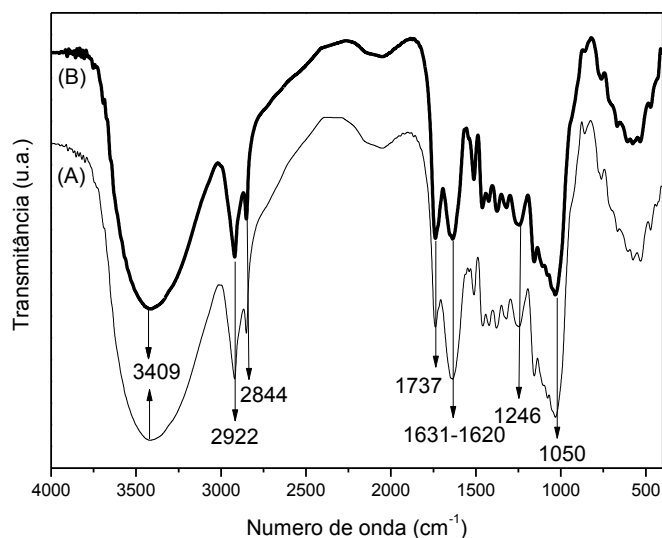
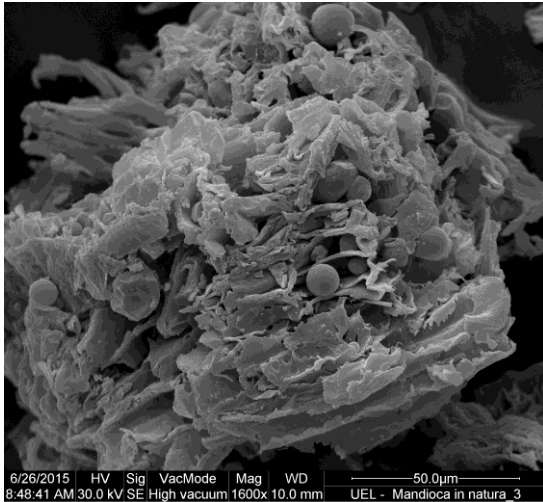


Figura 2. Espectro de infravermelho para os adsorventes de mandioca *in natura* (A) e modificada (B)

Ao analisar as imagens obtidas pelo MEV (Figura 3) observou-se que as amostras possuem características morfológicas semelhantes, apresentando natureza porosa e irregular, portanto pode-se afirmar que aparentemente não houve alteração na superfície da amostra. Nota-se também que com a modificação química houve o

desaparecimento de grânulos existente no material, esses provavelmente referentes ao amido, pois durante a lavagem do material a água apresentava-se viscosa.



(A)



(B)

Figura 3. Micrografia dos adsorventes de mandioca *in natura* (A) e modificada (B) ampliadas 1600 vezes

A carga superficial do adsorvente também é um fator determinante na adsorção, pois quando o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ o adsorvente apresentará predominância de carga superficial positiva, sendo favorecida a adsorção de ânions e em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ a carga superficial será negativa favorecendo a adsorção de cátions (Özacar e Sengil, 2003).

A Figura 4, mostra que o valor de pH_{pcz} encontrado para a concentração 0.5 mol L^{-1} de KCl foi 5.2 e 2.3 para a biomassa *in natura* e modificada, respectivamente. Esses valores foram semelhantes aos obtidos para as concentrações 0.01 mol L^{-1} e 0.1 mol L^{-1} .

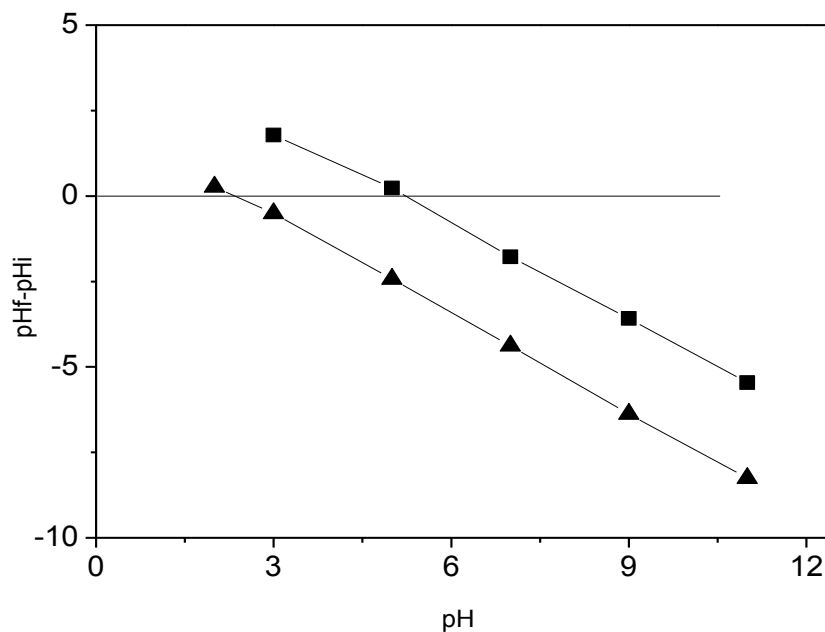


Figura 4. Determinação do potencial de carga zero (pH_{pcz}) para os adsorventes de mandioca (■) *in natura* e (▲) modificada. (KCl 0.5 mol L^{-1} ; 24 h. de agitação à 25°C)

Observa-se que após a modificação química, houve uma diminuição do pH_{pcz} em relação ao *in natura* comprovando a modificação na superfície do material, pois acredita-se que com a modificação a superfície do material tenha ficado mais positiva. Este resultado corrobora com a metilação do material.

Além das caracterizações realizadas acima, avaliou-se também a estabilidade térmica dos materiais (Figura 5).

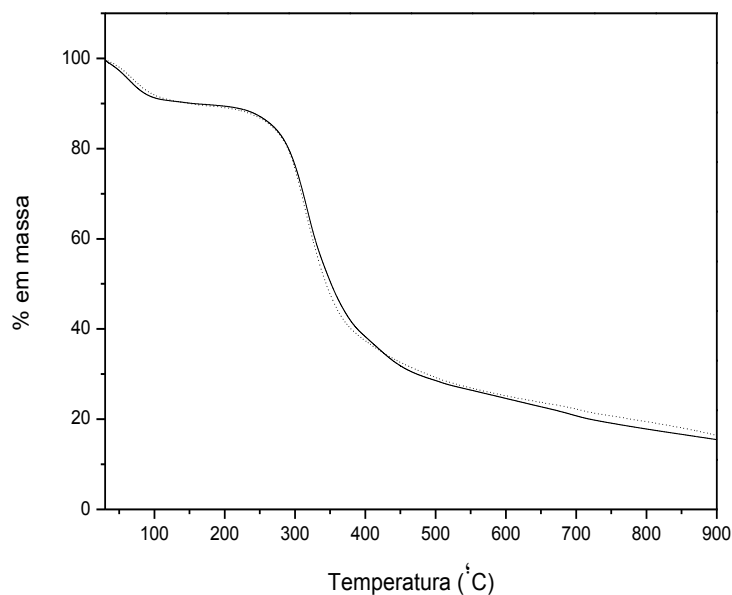


Figura 5. Análise termogravimétrica dos adsorventes de mandioca (···) *in natura* e (-) modificada

Observa-se na Figura 5 que as amostras apresentaram comportamento térmico semelhante, com três estágios principais de degradação. No primeiro evento, ocorreu perda de umidade até aproximadamente 70°C com perda de massa de 7%. Na segunda etapa a biomassa *in natura* e modificada teve a mesma estabilidade térmica, iniciando o processo de decomposição em 250°C com perda de massa de 54%. Nessa etapa ocorre a decomposição da hemicelulose, celulose e início da decomposição da lignina. Ainda para a biomassa modificada, foi observada uma terceira etapa a qual ocorre em 422°C com perda de 20%, essa etapa pode ser atribuída principalmente à decomposição da lignina (Riegel et al. 2008; De Souza et al. 2015).

3.2. Estudo de adsorção

3.2.1. Influência do pH

No gráfico de capacidade de adsorção pelo pH (Figura 6), pode-se observar que para a biomassa *in natura*, a quantidade de corante adsorvido não foi afetada com a variação do pH, permitindo uma maior faixa de trabalho. No entanto, para a biomassa modificada ocorreu variação da capacidade adsorptiva, apresentado maior

capacidade em pH 3.0, porém, a faixa permitida pela resolução nº 357 do CONAMA é de 5.0 a 9.0, desta forma, optou-se por trabalhar em pH 5.0 para a biomassa modificada e 7.0 *in natura*.

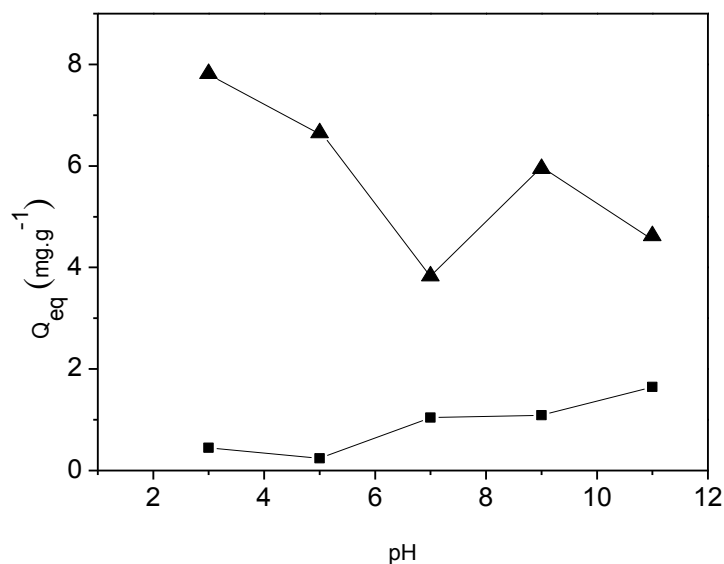


Figura 6. Influência do pH na adsorção do azul 5G pelos adsorventes de mandioca (■) *in natura* e (▲) modificada. (Concentração inicial 100 mg L⁻¹; 24 h. de agitação à 25°C)

Os valores de pH obtidos para os estudos posteriores, indicam ainda que a carga predominante dos adsorventes é negativa, pois esses valores são superiores aos de pH_{pzc} (Figura 4), desta forma, por se tratar de um corante aniônico o efeito da adsorção por interação entre as cargas não é favorecido, indicando outro tipo de mecanismo envolvido, podendo ser percolação.

3.2.2. Influência do tempo na adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que as moléculas de corante são adsorvidas pelo adsorvente, a partir desse estudo, pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (Martins et al. 2012). Na Figura 7 observa-se que o tempo de equilíbrio para a biomassa *in natura* foi alcançado rapidamente logo após os primeiros minutos, apresentando baixa capacidade de adsorção. Para a biomassa modificada o equilíbrio começou a ser atingido a partir

de 200 minutos, entretanto a capacidade de adsorção foi superior a biomassa *in natura* com o mesmo tempo de análise, mostrando maior eficiência deste material.

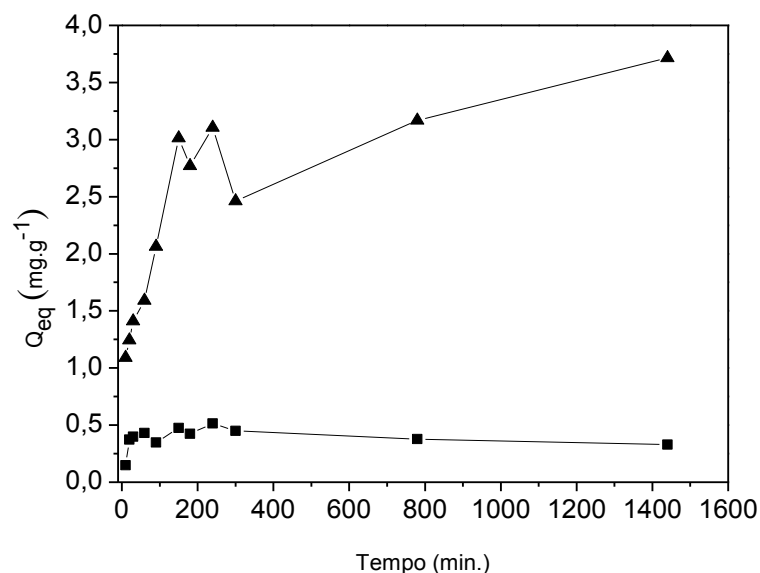


Figura 7. Influência do tempo na adsorção do azul reativo 5G pelos adsorventes de mandioca (■) *in natura* e (▲) modificada. (Concentração inicial 100 mg L⁻¹; 25°C)

A partir deste estudo, optou-se por realizar os ensaios posteriores há 780 minutos (13 horas) para ambos adsorventes a fim de se garantir o equilíbrio adequado em concentrações mais elevadas.

Com o intuito de compreender esse mecanismo os dados experimentais foram analisados sob as equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intra-partícula (Kalavathy et al. 2005; Gerola et al. 2013). Os valores calculados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem, Elovich e difusão intra-partícula

		Amostras		
		<i>In natura</i>	Modificado	
		q_{eq} Exp (mg g ⁻¹)	0.51	3.72
Pseudo 1ª Ordem $\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{K_1 \cdot t}{2,303}$	K_1 (min ⁻¹)	2.24E-4	1.967E-3	
	q_{eq} (mg g ⁻¹)	0.11	1.88	
	R^2	-0.09	0.50	
Pseudo 2ª Ordem $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$	K_2 (10 ⁻³) (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	-0.10	4.02E-3	
	q_{eq} (mg g ⁻¹)	0.33	3.74	
	R^2	0.99	0.99	
Elovich $Q_t = A + B \ln t$	A	0.26	-0.34	
	B	0.03	0.55	
	R^2	0.08	0.88	
Difusão Intra –Partícula $q_t = K_{id} t^{1/2} + C_i$	K_{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0.001	0.07	
	C_{i1} (mg g ⁻¹)	0.37	1.30	
	R^2	0.10	0.72	

q_{eq} e q_t = quantidade de adsorvato adsorvida em um determinado tempo (t), K_1 e K_2 = constante pseudo primeira e segunda ordem respectivamente, A e B = constantes de elovich, K_{id} = taxa constante de difusão intra-partícula, C = constante que indica o efeito da camada limite.

De acordo com os valores dos parâmetros obtidos para cada modelo apresentado na Tabela 1, verificou-se que os dados experimentais aplicam-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, apresentando valores de coeficiente de determinação linear (R^2) próximo a 1, além disso, os valores de q_{eq} calculado para este modelo estão bem próximos ao q_{eq} obtido experimentalmente. Este modelo tem base na suposição de que o passo limitante da velocidade pode ser sorção química ou quimissorção envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, ou seja, indica uma forte interação entre o corante e o adsorvente (Ho e McKay, 1999).

3.2.3. Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção expressa a quantidade de corante adsorvido (mg) por unidade de massa do adsorvente (g), em uma temperatura constante. De acordo com a classificação de Giles et al. (1974) ao analisar a Figura 8 observa-se um comportamento isotérmico tipo L, a qual prediz que à medida que a adsorção ocorre há uma distribuição uniforme das moléculas adsorvidas formando uma monocamada que recobre toda a superfície do adsorvente e após a sua saturação a adsorção

procede com a formação de múltiplas camadas pela interação entre adsorbato-adsorbato, característica do subgrupo 4.

A capacidade máxima de adsorção no equilíbrio foi 5.00 mg g^{-1} para a biomassa *in natura* e 21.03 mg g^{-1} para a biomassa modificada.

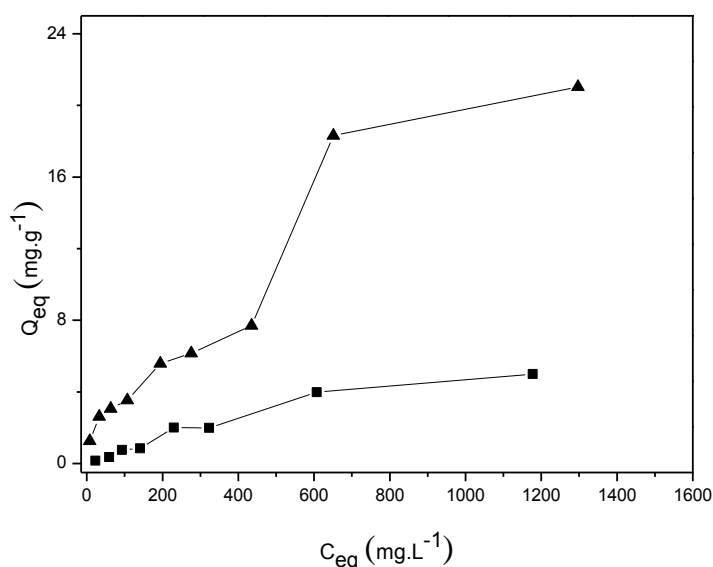


Figura 8. Isotermas da adsorção do azul 5G pelos adsorventes de mandioca (■) *in natura* e (▲) modificada. (13 h. de agitação à 25°C)

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos apresentados na Tabela 2 (Temkin e Pyzhev, 1940; Kalavathy et al. 2005; Massocatto et al. 2013), a qual indica que o modelo isotérmico de Freundlich descreve adequadamente esse sistema, pois apresenta coeficiente de determinação linear (R^2) 0.97 para a biomassa *in natura* e 0.93 para a modificada. Além disso, os valores de (n) foram maiores que 1 para ambos adsorventes indicando que a adsorção ocorreu de forma favorável para esses materiais. O modelo de Freundlich assume que as moléculas de adsorbato são dispostas na superfície do adsorbente em multicamadas indicando uma biomassa de superfície heterogênea (Kalavathy et al. 2005), este resultado corrobora com a classificação de Giles para o subgrupo 4. Os resultados obtidos concordam ainda com o modelo de pseudo-segunda ordem o qual indica uma forte adsorção entre o adsorbente e o adsorbato.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinine

	Amostras	Amostras	
		<i>In natura</i>	Modificada
	q_{eq} Exp ($mg\ g^{-1}$)	5.00	21.03
Constante de Langmuir $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	q_m ($mg.\ g^{-1}$)	13.48	28.37
	b ($L\ mg^{-1}$)	5.58E-4	1.63E-3
	R^2	0.54	0.55
Constante de Freundlich $\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	K_f ($mg.g^{-1}$)	0.01	0.34
	n	1.10	1.81
	R^2	0.97	0.93
Temkin $q = B_1 \ln K + B_1 \ln c$	k_t ($K.J.mg^{-1}$)	-3.71	-0.62
	B_1 ($dm^3.mg^{-1}$)	1.29	7.30
	R^2	0.85	0.85
Dubinini (DER) $\ln q_e = \ln q_d - B_d E^2$	q_d	3.48	77.03
	B_d	2.261E-4	1.86
	E	47.03	0.52
	R^2	0.50	0.30

b = constante de equilíbrio de adsorção, q_m = quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa do biossorvente, K_f e n = constantes de Freundlich, k = constante de equilíbrio de ligação, correspondente à energia de ligação máxima, B_1 = calor da adsorção, B_d = constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols do adsorvato, q_d = capacidade da saturação teórica.

A melhor resposta para o material modificado em efluente sintético indica que com a modificação os grupos amina terciária do adsorvente estariam disponíveis como locais de ligação para o azul reativo 5G, podendo ocasionar em uma ligeira mudança na capacidade de biossorção (Fu e Viraraghavan, 2002).

3.2.4. Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), que indicam se o processo de adsorção é espontâneo, endotérmico ou exotérmico, foram determinados de acordo com as Equações 2 e 3:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Onde, T é a temperatura expressa em Kelvin (K), R é a constante dos gases ($8,314\ J.Kmol^{-1}$) e K_d é coeficiente de distribuição do adsorvato (L/g), corresponde a razão entre q_{eq} e C_{eq} .

Para determinar os valores de ΔH e ΔS , utilizou-se o gráfico de $\ln(Kd)$ versus $1/T$. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos

Amostras	$\Delta G(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$
<i>In natura</i>	77.21	0.85	-251.00
Modificada	-40.33	-14.87	84.06

* Valores calculados a 35°C

Na Tabela 3 foi possível observar que após a modificação a adsorção tornou o processo espontâneo devido ao valor negativo da energia livre de Gibbs (ΔG). Este fato corrobora com a diferença de capacidade de adsorção observada entre a isoterma do adsorvente *in natura* e modificado. O valor positivo de entalpia (ΔH) para a biomassa *in natura* demonstra que a adsorção é de natureza endotérmica, no entanto, para a biomassa modificada o processo se mostrou exotérmico. Constatou-se ainda para a biomassa modificada um aumento na desordem do sistema devido ao valor positivo de (ΔS).

3.2.5. Tratamento do efluente industrial bruto

A eficiência obtida na remoção do corante em efluente têxtil foi de 35.66% para o adsorvente *in natura* e 38.21% para a modificada, estes resultados mostram que apesar do adsorvente modificado apresentar melhor resposta para o efluente sintético, quando colocado em contato com o efluente industrial, essa diferença foi reduzida, ou seja, houve uma diminuição da eficiência quando comparado com o adsorvente *in natura*, fazendo com que os resultados fiquem muito próximos. Isso pode ter ocorrido, pois com a modificação desse material, o mesmo pode estar mais susceptível a reagir com outras substâncias em solução, ocupando dessa forma os sítios de ligação que seriam ocupados pelas moléculas do corante e consequentemente diminuindo sua eficiência.

Desse modo, visando à aplicação industrial torna-se viável trabalhar com a biomassa *in natura*, especialmente devido à facilidade de operação, ao seu baixo custo e a não geração de novos resíduos oriundos da modificação.

4. CONCLUSÃO

A utilização da casca de mandioca para o tratamento de efluentes têxteis mostrou ser uma alternativa promissora na remoção do corante azul reativo 5G, apresentando maior capacidade de adsorção no efluente sintético para o adsorvente modificado, contudo, na aplicação desses adsorventes para o tratamento com o efluente industrial essa diferença tornou-se mínima na remoção da cor, sendo mais interessante industrialmente trabalhar com o adsorvente *in natura*.

5. AGRADECIMENTOS

A Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, pelo apoio financeiro. A Fundação Araucária e CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

6. REFERÊNCIAS

Banat I. M., Nigam P., Singh D. and Marchant R. 1996 Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. *Bioresource Technology*, **58**(3), 217-227.

Boas N. V., Casarin J., Caetano J., Gonçalves Jr A. C., Tarley C. R. T. and Dragunski D.C. 2012 Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados (Copper biosorption using the mesocarp and endocarp of natural and chemically treated macadamia). *Revista Brasileira Engenharia Agrícola e Ambiental*, **16**(12), 1359-1366.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357 de 17/03/2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acessado em: 24 set. 2014.

De Souza E. E., Vale R. S., Vieira J. G., Ribeiro S. D., Filho G. R., Marques F. A., de Assunção R. M. N., Meireles C. S. and Barud H. S. 2015 Preparação e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais para aplicação em processos de separação (Preparation and characterization of regenerated cellulose membrane from cellulose extracted organic residues for use in separation processes). *Química Nova*, **38**(2), 202-208.

EMBRAPA. Cultivo da mandioca na região centro sul do Brasil. Versão eletrônica Jan/2003 Disponível em: http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_centrosul/importancia.htm#3. Acesso em: 22 set. 2014.

Fu Y. and Viraraghavan T. 2002 Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, **82**(2), 139-145.

Garg U. K., Kaur M. P., Garg V. K. and Suda D. 2007 Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* 140(1-2) 60-68.

Gerola G. P., Boas N. V., Caetano J., Tarley T. C. R., Gonçalves Jr A. C. and Dragunski D. C. 2013 Utilization of Passion Fruit Skin By-Product as Lead (II) Ion Biosorbent. *Water, Air and Soil Pollution*, **224**(2), 1446-1457.

Giles C. H., Smith D. and Huitson A. 1974 "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical." *Journal of Colloid and Interface Science*, **47**(3), 755-765.

Gong R., Sun Y., Chen J., Liu H. and Yang C. 2005 Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. *Dyes and Pigments*, **67**(3), 175-181.

Ho Y. S. and McKay G. 1999 "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process biochemistry*, **34**(5), 451-465.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores IBGE:** Estatística da produção agrícola. Brasília, 2015.

Kalavathy M. H., Karthikeyan T., Rajgopal S. and Miranda L. R. 2005 Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood Sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science*, **292**(2), 354-362.

Kunz A., Zamora P. P., de Moraes S. G. and Durán N. 2002 Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, **25**(1), 78-82.

Massocatto C. L., Paschoal E. C., Buzinaro N., Oliveria T. F., Tarley C. R. T., Caetano J., Gonçalves Jr A. C., Dragunski D. C. and Diniz K. M. 2013 Preparation and evaluation of kinetics and thermodynamics studies of lead adsorption onto chemically modified banana peels. *Desalination Water Treatment*, **51**(28-30), 5682-5691.

Martins T. D., Schimmel D., dos Santos J. B.O. and da Silva E. A. 2012 Reactive Blue 5G Adsorption onto Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **58**(1), 106-114.

Neamtu M., Siminiceanu I. and Kettrup A. 2002 Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the uv/H₂O₂ oxidation. *Dyes and pigments*, **53**(2), 93-99.

Özacar M. and Sengil İ. A. 2003 Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, **98**(1-3), 211-224.

Ozsoy H. D. and Kumbur H. 2006 Adsorption of Cu (II) ions on cotton boll. *Journal of Hazardous Materials*, **136**(3), 911–916.

Paschoal F. M. M. and Filho G. T. 2005 Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante Azul Reativo 5G a partir de efluentes industriais (Eletrofloculação technology application in the recovery of the dye Reactive Blue 5G from industrial effluents). *Química Nova*, **28**(5), 766-772.

Riegel I., Moura A. B. D., Morisso F. D. P. and Mello F. de Souza. 2008 Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (acacia mearnsii de wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil (TGA pyrolysis of black wattle (Acacia mearnsii de wild.) Cultivated in Rio Grande do Sul, Brazil). *Revista Árvore*, **32**(3), 533-543.

Silva W. L. L. and Oliveira S. P. 2012 Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas (Modification of adsorption characteristics of sugarcane bagasse to remove methylene blue aqueous solutions). *Scientia Plena*, **8** (9), 1-9.

Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J. 2006 Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 7a ed, LTC, Rio de Janeiro, pp 530.

Temkin M. J. and Pyzhev V. 1940 *Recent modifications to Langmuir isotherms*. Acta Physiochim USSR, 12, 217-222.

CAPÍTULO II

Biossorção do corante azul reativo 5G por subprodutos de palmito pupunha *in natura* e modificado [Preparado de acordo com as normas da revista *Desalination and Water Treatment*]

Andressa Colussi Honorato¹; Josiane Caetano¹

¹Centro de Engenharias e Ciências Exatas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Rua da Faculdade, 2550, Toledo-PR, Brasil, CEP 85960-000.
E-mail: dressacolussi@hotmail.com

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o potencial de biossorção da biomassa de palmito pupunha *in natura* e quimicamente tratada na remoção do corante azul reativo 5G de efluentes industriais. As caracterizações morfológicas e espectroscópicas das amostras foram realizadas utilizando MEV e espectroscopia na região do infravermelho, a qual identificou a presença de grupos carboxílicos, hidroxila e carbonila em ambos adsorventes. Além dessas caracterizações, avaliou-se também comportamento térmico das amostras utilizando TGA. Os resultados obtidos pelo ensaio cinético demonstraram que ambos adsorventes atingiram o equilíbrio a partir de 600 minutos, sendo melhor representados quando aplicados aos modelos de pseudo segunda-ordem para o modificado e pseudo segunda-ordem e difusão intra-partícula para o *in natura*. No estudo de equilíbrio, verificou-se que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou, apresentando capacidade máxima de biossorção de 21.43 mg g⁻¹ para a biomassa *in natura* e 7.95 mg g⁻¹ para a modificada. A adsorção para o corante no efluente industrial utilizando a biomassa *in natura* e modificada foram 43.49% e 64.31%, respectivamente, mostrando boa eficiência destes materiais. Desta forma, a bainha do palmito pupunha tem potencial para ser utilizada na biossorção do corante azul reativo 5G.

Palavras- Chave: biossorção; palmito pupunha; modificação química

Biosorption of reactive blue dye 5G by sbproduto of peach *palm in nature and modified*

ABSTRACT

This study evaluated the potential of biomass of the biosorption of peach palm in nature and chemically treated to remove the reactive blue dye 5G in industrial effluents. The morphological and spectroscopic characterization of the samples were performed using MEV and spectroscopy in the infrared region, which identified the presence of carboxyl groups, hydroxyl and carbonyl on both adsorbents. In addition to these characterizations, it is also evaluated thermal behavior of the samples using TGA. The results of the kinetic assay showed that for both adsorbents are in equilibrium at 600 minutes, being better represented when applied to models pseudo-second order for modified and pseudo-second order and intra-particle diffusion to the in nature. In the equilibrium study, the Freundlich model it was the best fit, with maximum biosorption capacity of 21.43 mg g^{-1} for biomass in nature and 7.95 mg g^{-1} for the modified. The adsorption of the dye to the industrial effluent using the biomasses in nature and modified were 43.49% and 64.31%, respectively, showing good efficiency of these materials. Thus, the sheath peach palm has potential for use in bioremediation of the reactive blue dye 5G.

Keywords: biosorption; peach palm; chemical modification

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{eq}	Concentração do adsorvente no equilíbrio (mg L^{-1})
C_0	Concentração inicial do corante em solução (mg L^{-1})
q_{eq}	Quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1})
V	Volume da solução (L)
M	Massa seca do adsorvente (g)
q_t	Quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1}) em um determinado tempo t (min.)
K_1	Constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
K_2	Constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
A	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
B	Extensão da cobertura da superfície e a energia de activação envolvido na quimissorção (mg g^{-1}) na quimissorção (g / mmol)
K_{id}	Taxa constante de difusão intra-partícula
C_i	Constante que indica o efeito da camada limite
T	Tempo de contato (min.)
B	Constante que indica a intensidade de adsorção (Lmg^{-1}) (10^{-2})
Q_m	Quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa do biossorvente (mg g^{-1})
K_f	Constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção (L g^{-1})
N	Constante de Freundlich que indica intensidade da adsorção
K	Constante de equilíbrio de ligação, correspondente à energia de ligação máxima
B_1	Calor da adsorção ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$)
B_d	Constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols do adsorvato ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) (10^{-6})
q_d	Capacidade da saturação teórica ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)
E	Potencial de Polanyi (kJmol^{-1})
R^2	Coeficiente de determinação linear

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas associados à sociedade moderna é a contaminação das águas naturais. Este decorre da má utilização por diversos setores da sociedade e principalmente devido à rápida industrialização, a qual utiliza a água em praticamente todos os seus processos, gerando grandes volumes de efluentes com diferentes tipos de contaminantes [1,2]. O setor têxtil em especial tem contribuição direta na contaminação das águas em razão ao elevado volume e variação de composição de seus efluentes. Os principais componentes dos efluentes têxteis são os corantes, que em sua maioria são compostos tóxicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente. A contaminação das águas pela presença deste composto pode causar efeitos indesejáveis ao meio ambiente tal como interferir na penetração da luz solar na água prejudicando o processo de fotossíntese [2,3]. Entre os corantes de maior aplicabilidade na indústria têxtil está o azul reativo 5G (Figura 1), este é um corante aniônico normalmente utilizado para o tingimento de tecido jeans.

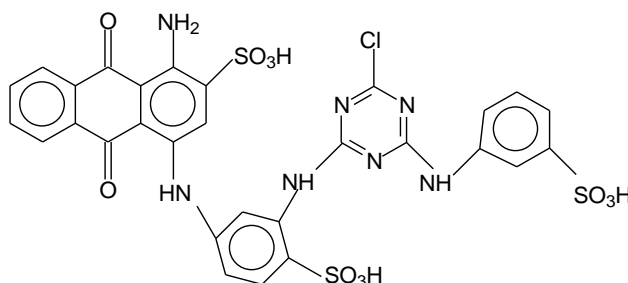


Figura 1. Estrutura química do corante azul reativo 5G

Os corantes reativos constituem uma classe de corantes que vem sendo utilizado em crescente escala pelo setor têxtil por conferir maior estabilidade da cor e reatividade com as fibras [3,4]. Atualmente a uma grande preocupação com a recuperação das águas contaminadas por este composto, assim, há uma busca incessante por novas tecnologias capazes de tratá-las de forma apropriada. A utilização de carvão ativado como adsorvente, demonstrou ser uma forma eficaz para a remoção de espécies orgânicas coloridas, devido à alta capacidade de adsorção deste material [5], entretanto, possui um custo elevado. Desta forma, é de grande interesse a busca por materiais adsorventes de baixo custo e grande capacidade adsorvente, assim os materiais biológicos e/ou subprodutos agrícolas

como bagaço de laranja [6], bagaço de cana de açúcar [7] e casca de laranja e banana [8] tem se tornado alvo de estudos.

Dentre os subprodutos agrícolas encontra-se o resíduo proveniente do cultivo do palmito pupunha. A pupunheira (*Bactris gasipaes*, Kunth) é uma espécie nativa da região da Amazônia que possui características desejáveis quanto ao seu cultivo tais como precocidade, perfilhamento, rendimento e qualidade do palmito produzido, o que atribui um potencial de crescimento em sua produção [9]. A produção do palmito pupunha gera uma grande quantidade de biomassa após a sua extração (bainha, folhas e partes dos caules) propícias para a utilização nos processos de adsorção [10].

Dessa forma, esse trabalho tem como objetivo investigar a capacidade de biossorção do corante azul reativo 5G utilizando como biomassa a bainha do palmito pupunha *in natura* e modificada quimicamente.

2. MATERIAIS E METÓDOS

2.1 Soluções e Reagentes

O efluente sintético foi preparado com o corante azul reativo 5G, produzido pela Texpal Chemical S. A. e fornecido pela empresa Krindges Industrial. Para o ajuste do pH das soluções utilizou-se NaOH (F. Maia 97%) 0.1 mol L^{-1} e HCl (F. Maia, 37%) 0.1 mol L^{-1} .

2.2. Preparo do adsorvente

A biomassa do palmito pupunha utilizada neste trabalho foi obtida na região de Umuarama-PR. Inicialmente o material foi seco em estufa com temperatura controlada a 85°C por um período de 24 horas. Após a secagem, o material foi triturado em moinho de facas e peneirado (peneira Bertel, 42 mesh) a fim de se obter uma maior superfície de contato e granulometria mais homogênea.

Para a modificação química adicionou-se em 9 g de amostra seca, 180 mL de formaldeído e 360 mL do ácido fórmico. Esta permaneceu em agitação por seis

horas à temperatura ambiente. Em seguida o material foi filtrado, lavado e seco em estufa a 85°C por 24 horas [11].

2.3. Caracterização do adsorvente

Os grupos funcionais presentes nos adsorventes foram caracterizados por um infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) modelo MB-102 da BOMEM. As amostras foram maceradas juntamente com cristais de KBr (1 mg amostra / 100 mg de KBr) e colocadas em um pastilhador, em seguida, analisada na faixa espectral de 4000 e 400 cm^{-1} .

A caracterização morfológica da superfície das amostras foi avaliada usando um microscópio de varredura eletrônica (MEV) modelo FEI Quanta 200. Inicialmente as amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla fase de carbono e fixadas em um suporte. Posteriormente, foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm.

Além das caracterizações citadas acima, avaliou-se também o efeito da temperatura sobre a estabilidade dos materiais, as análises térmicas foram realizadas em um analisador termogravimétrico TGA 4000 Perkin Elmer, com faixa de aquecimento de 10°C min^{-1} sob fluxo contínuo de gás nitrogênio de 20 mL min^{-1} . A variação de massa foi registrada a uma temperatura que variou de 30 a 900°C.

Para avaliar a carga da superfície dos adsorventes realizou-se o potencial de carga zero (pH_{pzc}), seguindo a metodologia proposta por Boas Et al. (2012) [12].

2.4. Experimento de Adsorção

Os ensaios de adsorção em função do pH, tempo e temperatura foram realizados utilizando 50 mL de solução sintética de 100 mg L^{-1} do corante azul reativo 5G em 0.5 g dos adsorventes *in natura* e modificado (separadamente). Para avaliar a adsorção em função do pH, foram feitas medidas em uma faixa de pH que variou de 3.0 à 11.0 sob agitação por 24 horas em agitador orbital a temperatura ambiente. Os ensaios posteriores foram realizados em pH 5.0. Para o estudo cinético os tempos variaram de 10 a 1440 minutos para ambos adsorventes.

Após definir o melhor tempo, foi construída a isoterma de adsorção utilizando 50 mL de solução com diferentes concentrações (entre 20 a 1400 mg L^{-1}), estas

foram agitadas com 0.5 g dos referidos materiais. Para estudar o efeito da temperatura, foi realizado um estudo termodinâmico utilizando um banho termostatizado com a variação de temperatura entre 25 a 50°C. Nos dois últimos ensaios o tempo de agitação foi de 13 horas, conforme estabelecido pelo ensaio cinético.

Para verificar as concentrações obtidas nos estudos de adsorção, foi construída uma curva analítica do corante reativo 5G no intervalo de concentração de 2.5 a 60 mg.L⁻¹. A equação da reta $y = 0.00367 + 0.01948x$ apresentou um R² igual a 0.99.

Todas as medidas foram realizadas em batelada e ao final de cada experimento o líquido sobrenadante foi filtrado, diluído e analisado utilizando um espectrofotômetro T80+ (PG Instruments). O comprimento de onda do corante reativo 5G foi 620 nm.

Para determinar a quantidade de corante adsorvida por grama de material, utilizou-se a Equação (1).

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_f) * V}{M} \quad (1)$$

No qual, C₀ e C_f são as concentrações iniciais e finais do corante azul reativo 5G em solução (mg L⁻¹), respectivamente, V é o volume da solução (L) e M a massa seca do adsorvente em solução (g).

2.5. Experimento de adsorção em efluente industrial

O estudo da adsorção em efluente industrial foi realizado utilizando 50 mL do efluente em 0.5 g dos adsorventes *in natura* e modificado, estas permaneceram em agitação por 13 horas a temperatura ambiente e pH ajustado em 5.0. Para o material *in natura*, foi realizado um segundo ciclo de aplicação, ou seja, a solução resultante do primeiro ciclo foi filtrada e colocada em agitação com adsorvente na proporção de 39 mL de solução para 0.39 g do material.

Vale ressaltar que as condições experimentais para o efluente industrial foram definidas levando-se em consideração os melhores resultados obtidos nos testes com as soluções sintéticas.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do adsorvente

A Figura 2 mostra o espectro de FTIR para os adsorventes de palmito *in natura* e modificado.

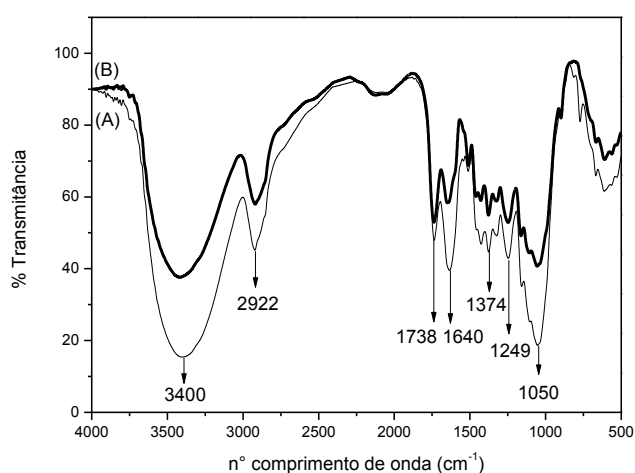
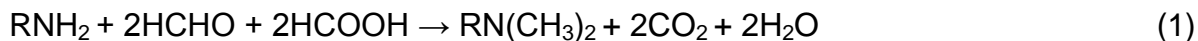


Figura 2. Espectro de infravermelho para os adsorventes de palmito *in natura* (A) e modificado (B)

Nota-se a presença de uma banda larga centrada em 3400 cm^{-1} a qual pode estar atribuída à existência de grupamentos O-H. Existe também uma contribuição de amina nesta região devido ao estiramento da ligação N-H. A banda observada na região 2922 cm^{-1} corresponde ao alongamento vibracional da ligação C-H (sp^3). Segundo a literatura, o número de onda da absorção de amidas aparece na região entre $1650\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$. O sinal em 1374 cm^{-1} é devido à vibração de flexão em álcool (O-H). O pico existente em 1249 cm^{-1} pode ser atribuído ao alongamento vibracional da ligação C-O. De acordo com a literatura, a forte banda de C-O na região próxima a 1050 cm^{-1} é devido ao grupo $-\text{OCH}_3$, indicando a presença de lignina na estrutura desses materiais. O pico adicional em 820 cm^{-1} pode estar atribuído a compostos aromáticos [13,14]. Também foi observada para ambos materiais a presença de um pico em 1640 cm^{-1} que pode ser atribuído a deformação angular assimétrica do N-H referente a aminas primárias provenientes das proteínas existentes no material, entretanto para o material modificado houve a diminuição da intensidade deste pico

em relação ao pico em 1738 cm^{-1} , podendo ser atribuída a metilação desta amina [15]. A reação 1 mostra o esquema geral da metilação.



Pode-se observar a formação de uma amina terciária com a inserção das metilas, permitindo que o par de elétrons do nitrogênio fique mais disponível para reagir [16].

Para avaliar a morfologia dos materiais, foram analisadas as imagens obtidas pelo MEV (Figura 3).

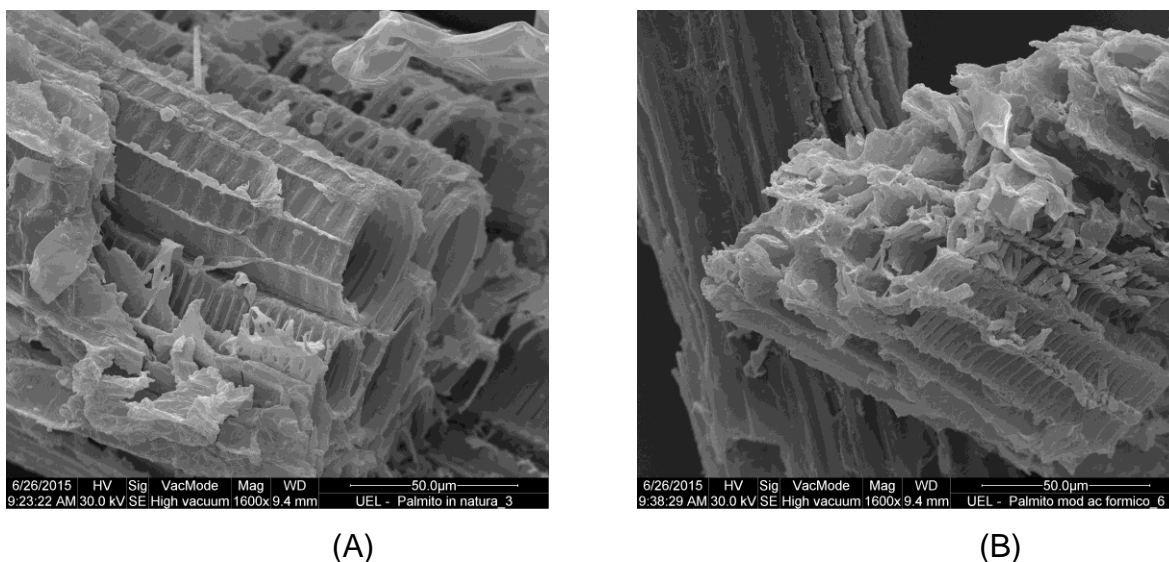


Figura 3. Micrografia dos adsorventes de palmito *in natura* e modificado ampliadas 1600 vezes

Pode-se observar na Figura 3 que as amostras possuem características morfológicas semelhantes, apresentando natureza irregular, sem alteração ou ruptura aparente da célula, resultado esse semelhante ao observado por Gerola Et al. (2013) [17].

No intuito de verificar a carga da superfície do adsorvente realizou-se o potencial de carga zero (pH_{pcz}), no qual, o valor do pH da solução indica a propensão da superfície em ser carregada positiva ou negativamente. Assim, quando o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ a superfície apresentará carga positiva, enquanto que a um $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ a carga será negativa [4].

Na Figura 4 observam-se os resultados do pH_{pcz} obtidos para ambos adsorventes em meio de KCl 0.5 mol L⁻¹, os valores encontrados foram 3.4 para a biomassa *in natura* e 2.3 para a modificada. Resultados semelhantes foram encontrados para as concentrações 0.01 mol L⁻¹ e 0.1 mol L⁻¹.

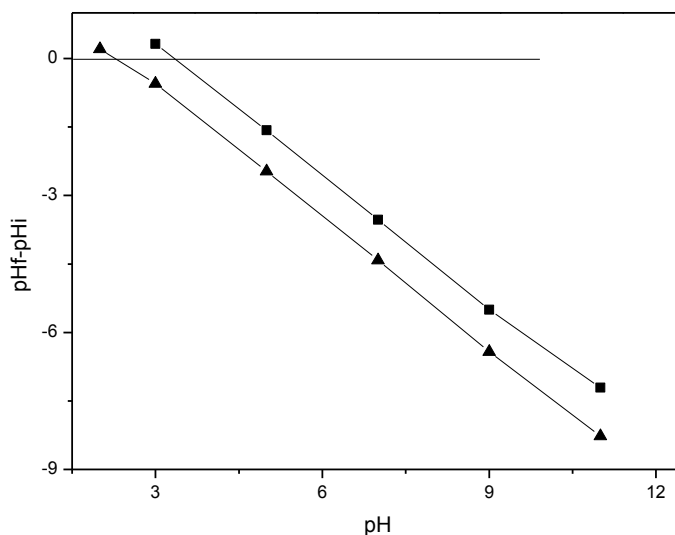


Figura 4. Determinação do potencial de carga zero (pH_{pcz}) para os adsorventes de palmito (■) *in natura* e (▲) modificado. (KCl 0.5 mol L⁻¹; 24 h. de agitação à 25°C)

Essa diferença de valores entre o modificado e o *in natura* indicam que realmente houve a modificação do material. Esse comportamento pode ser explicado, pois com a modificação química a superfície do material pode ter se tornado mais positiva, corroborando com a metilação do grupamento amina.

Outro estudo importante é o efeito do aumento da temperatura sobre a estabilidade dos materiais. Este estudo pode ser visto na Figura 5.

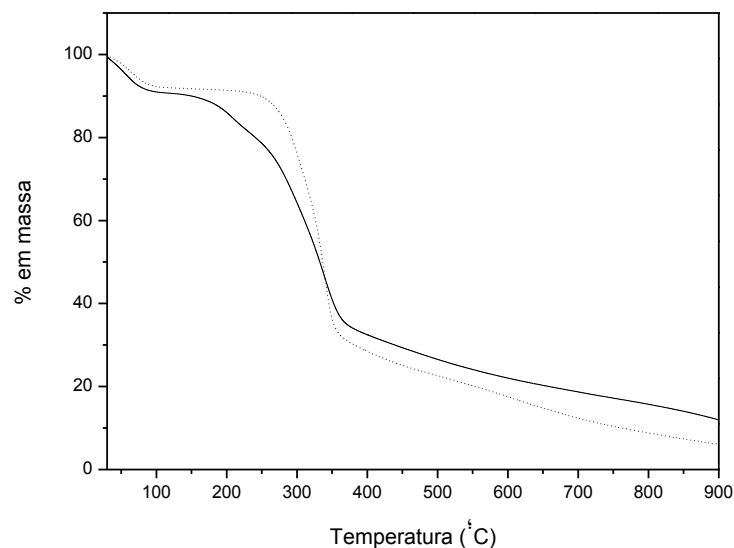


Figura 5. Análise termogravimétrica dos adsorventes de palmito (···) *in natura* e (-) modificado

Pode-se notar um primeiro evento térmico atribuído a perda de umidade em até 100°C com perda de massa de 9% para a biomassa modificada e 8% *in natura*. O segundo evento tem seu início em temperaturas diferentes sendo que a menor estabilidade térmica foi observada para a biomassa modificada, na qual o processo de decomposição inicia-se em 150°C, com perda de massa de 54%. Para a biomassa *in natura* o início da degradação foi em 250°C, sendo finalizado em 358°C com perda de massa de 58%. Este fato pode ter ocorrido, devido à modificação na estrutura da celulose e hemicelulose, pois nesse segundo evento ocorre a degradação dos principais componentes da biomassa, iniciando pela hemicelulose que é o componente mais reativo das amostras, a qual se decompõe em temperaturas mais baixas no intervalo de 230 a 260°C, seguida pela degradação da celulose que ocorre no intervalo de 240-400°C, acompanhada do início da decomposição da lignina. O último evento térmico observado para a biomassa *in natura* tem seu início em 358°C finalizado em 900°C, com perda de massa de 27%. Para a biomassa modificada o início do terceiro evento foi em 368°C com uma perda de massa de 23%. Nessa terceira e última etapa o processo dominante é a decomposição da lignina [18,19].

3.2. Estudo de adsorção

3.2.1. Influência do pH

Avaliando-se as curvas da Figura 6 percebe-se que a retenção do corante azul reativo 5G para os adsorventes *in natura* e modificado, manteve a capacidade de adsorção independente do pH da solução, com exceção do pH 11.0 para a biomassa modificada. Esse resultado foi satisfatório para o tratamento de efluentes industriais, visto que se pode trabalhar em diferentes pHs sem a necessidade de ajuste do mesmo no intervalo entre 5.0 a 9.0, além disso, está dentro da faixa permitida pela resolução nº 357 do CONAMA para descarte de efluentes, dessa forma, para os demais experimentos optou-se por trabalhar em pH 5.0.

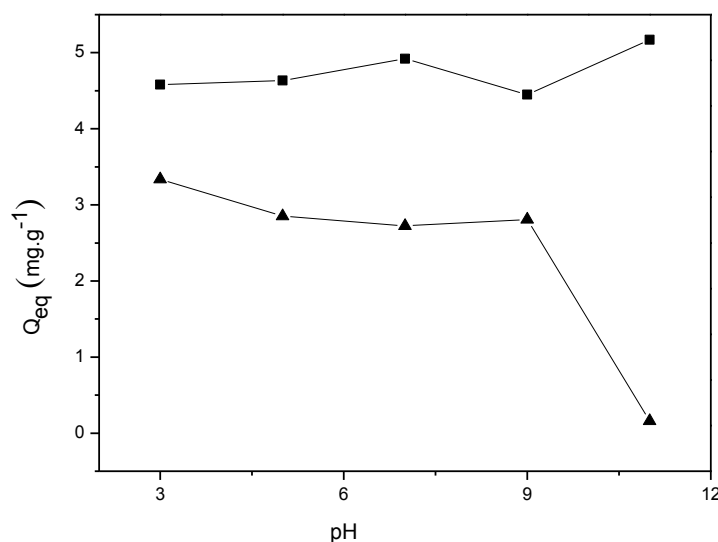


Figura 6. Influência do pH na adsorção do azul reativo 5G pelos adsorventes de palmito (■) *in natura* e (▲) modificado. (Concentração inicial 100 mg L⁻¹; 24 h. de agitação à 25°C)

Os valores de pH obtidos indicam ainda que a adsorção independe da natureza da carga superficial do adsorvente, uma vez que, com o aumento do pH o números de sítios carregados negativamente aumenta, causando um efeito desfavorável sobre a adsorção de corantes aniônicos o que não foi observado nesse estudo, exceto para a biomassa modificada no pH 11.0.

3.2.2. Influência do tempo na adsorção

O efeito do tempo de contato para a remoção do corante azul reativo 5G pode ser visto na Figura 7.

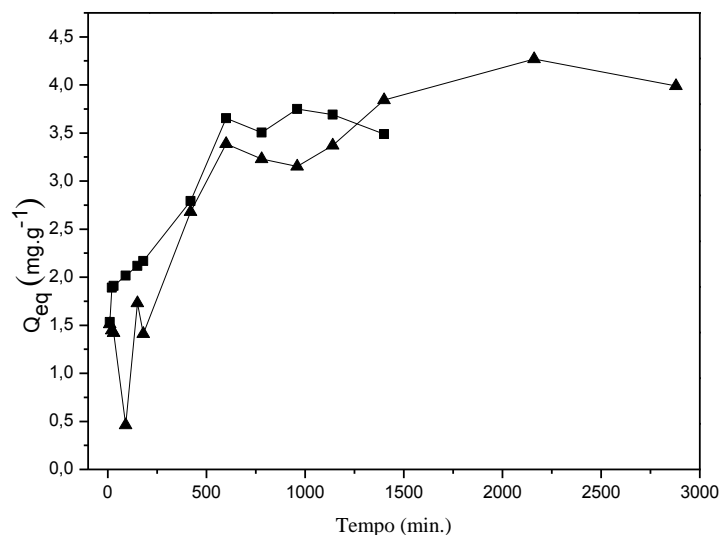


Figura 7. Influência do tempo na adsorção do azul reativo 5G pelos adsorventes de palmito (■) *in natura* e (▲) modificado. (Concentração inicial 100 mg L⁻¹; 25°C)

Observa-se que a capacidade de adsorção aconteceu inicialmente de forma rápida e crescente para ambos adsorventes atingindo o equilíbrio a partir de 600 minutos. Segundo Tan Et al. (2010) a rápida remoção está relacionada à abundância de sítios livres na biomassa, e após sua saturação a remoção tende a prosseguir lentamente até as fases finais [14].

Para elucidação do mecanismo de adsorção, foram aplicados as equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intra-partícula [16,20, 21]. Os valores calculados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem, Elovich e difusão intra-partícula

		Amostras		
		<i>In natura</i>	Modificado	
		q_{eq} (mg g ⁻¹)	3.75	4.27
Pseudo 1ª Ordem $\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{K_1 t}{2,303}$	K_1 (min ⁻¹)	2.30E-3	2.60 E-5	
	q_{eq} (mg g ⁻¹)	1.80	4.08	
	R ²	0.68	0.33	
Pseudo 2ª Ordem $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$	K_2 (10 ⁻³) (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	4.10 E-3	8.72E-4	
	q_{eq} (mg g ⁻¹)	3.77	4.43	
	R ²	0.99	0.95	
Elovich $Q_t = A + B \ln t$	A	0.23	-0.71	
	B	0.47	0.58	
	R ²	0.85	0.73	
Difusão Intra –Partícula $q_t = K_{id} t^{1/2} + C_i$	K_{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0.07	0.07	
	C_{i1} (mg g ⁻¹)	1.47	0.98	
	R ²	0.90	0.83	

q_{eq} e q_t = quantidade de adsorvato adsorvida em um determinado tempo (t), K_1 e K_2 = constante pseudo primeira e segunda ordem respectivamente, A e B = constantes de elovich, K_{id} = taxa constante de difusão intra-partícula, C = constante que indica o efeito da camada limite.

Comparando os valores da Tabela 1, pode-se observar que este sistema segue uma cinética descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, pois apresentou valores de R² próximo a 1. Ainda foi possível constatar que os valores de q_{eq} calculados para esse modelo estão bem próximos ao obtido experimentalmente, indicando uma forte interação entre o corante e o adsorvente, pois o modelo de pseudo-segunda ordem proposto por Ho e McKay (1996) tem base na suposição de que o passo limitante da velocidade pode ser sorção química ou quimissorção envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato [22].

Entretanto, para o adsorvente *in natura* segue-se também o modelo de difusão intra-partícula, devido à proximidade do valor de R² a 1. Este modelo caracteriza os diferentes estágios na adsorção líquido-sólido, onde inicialmente ocorre a transferência de massa externa seguida por difusão intra-partícula no macro, meso e microporo, ou seja, inicialmente o transporte do adsorbato ocorre na superfície externa do adsorvente, seguida de uma etapa onde acontece a transferência do adsorbato dentro dos poros do adsorvente (difusão das partículas). Nesta última etapa a difusão dentro da partícula começa a diminuir devido a baixa concentração do adsorbato na solução [20].

3.2.3. Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção desempenha um papel importante para a compreensão do mecanismo de adsorção e representa a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido (q_{eq}) e a concentração na fase líquida a uma temperatura constante. De acordo com a classificação de Giles Et al. (1974), ao analisar a Figura 8 observa-se um comportamento isotérmico tipo L e subgrupo 4 apresentando curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Neste tipo de isoterma à medida que a adsorção ocorre há uma distribuição uniforme das moléculas adsorvidas formando uma monocamada que recobre toda a superfície do adsorvente e após a sua saturação a adsorção procede com a formação de múltiplas camadas pela interação entre adsorbato-adsorbato, característica do subgrupo 4 [23]. Constatou-se ainda que a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio foi 21.43 e 7.95 mg g^{-1} para a biomassa *in natura* e modificada, respectivamente.

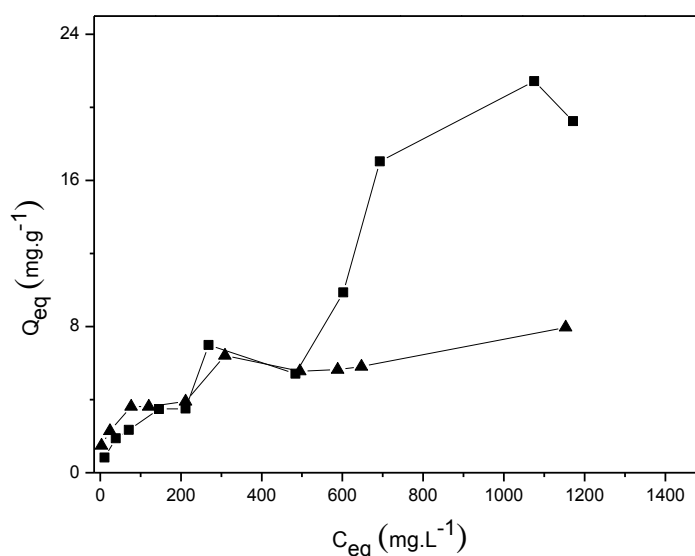


Figura 8. Isotermas de adsorção do azul reativo 5G pelos adsorventes de palmito (■) *in natura* e (▲) modificada. (13 h. de agitação à 25°C)

Pode-se observar ainda um aumento súbito na capacidade de adsorção após 500 mg L^{-1} para o adsorvente *in natura*, este fato pode ter ocorrido, pois o corante apresenta em sua estrutura uma amina primária (NH_2), que pode ficar carregado positivamente (NH^{3+}) na solução, desta forma, seria de se esperar que esse grupo

se ligaria aos grupos carboxílicos do adsorvente que são carregados negativamente, mas segundo Fu e Viraraghavan (2002) com a modificação os prótons existentes nos grupos carboxílicos dos adsorventes, podem ser substituídos por formaldeído, assim, até 500 mg L⁻¹ o corante pode estar interagindo mais com os grupamentos amina dos adsorventes e após essa concentração a substituição dos prótons dos grupos carboxílicos por formaldeído no material modificado, prejudique a adsorção do mesmo, o que não ocorre com o *in natura* [16].

No intuito de investigar a isoterma de adsorção, os dados experimentais apresentados na Figura 8 foram ajustados aos modelos matemáticos: Langmuir, Freundlich, Dubinine Radushkevich (DER) e Temkin. Os valores obtidos para cada modelo encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinine

		Amostras		
		<i>In natura</i>	Modificado	
		q_{eq} (mg g ⁻¹)	21.43	7.95
Constante de Langmuir $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$		q_m (mg g ⁻¹)	36.66	9.63
		b (L mg ⁻¹)	7.97 E-4	4.90E-3
		R ²	0.19	0.84
Constante de Freundlich $\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$		K_f (mg g ⁻¹)	0.14	0.98
		n	1.47	3.44
		R ²	0.92	0.93
Temkin $q = B_1 \ln K + B_1 \ln c$		k_t (KJ mg ⁻¹)	-3.39	-0.88
		B_1 (dm ³ mg ⁻¹)	4.15	1.15
		R ²	0.64	0.72
Dubinini (DER) $\ln q_e = \ln q_d - B_d E^2$		Q_d	82.15	37.56
		B_d	4.58 E-5	2.42E-6
		E	104.45	1.43E-6
		R ²	0.33	0.41

b = constante de equilíbrio de adsorção, q_m = quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa do biossorvente, K_f e n = constantes de Freundlich, k = constante de equilíbrio de ligação, correspondente à energia de ligação máxima, B_1 = calor da adsorção, B_d = constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols do adsorvato, q_d = capacidade da saturação teórica.

Analisando os valores da Tabela 2, observa-se que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou a esse sistema, apresentando valores de coeficiente de determinação linear (R^2) igual a 0.92 para a biomassa *in natura* e 0.93 para a modificada. Além disso, os valores de (n) foram maiores que 1 em ambos adsorventes indicando que a adsorção ocorreu de forma favorável. Esse modelo assume que a adsorção ocorre em multicamadas na superfície do adsorvente,

sendo esse sistema muito utilizado em superfície heterogênea [20]. O resultado obtido para este modelo corrobora ao observado pela Figura 8, no qual indica a formação de múltiplas camadas de adsorbato adsorvido, conforme a classificação de Giles do subgrupo 4.

3.2.4. Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, entalpia(ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), que evidenciam a espontaneidade e calor envolvido no processo de adsorção, foram determinados de acordo com a Equações 2 e 3:

A energia livre de Gibbs do processo de adsorção foi avaliada conforme a equação 2:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2)$$

Onde, ΔG é a mudança de energia livre padrão (J mol^{-1}), T é a temperatura expressa em Kelvin (K), R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J.Kmol}^{-1}$) e K_d é coeficiente de distribuição do adsorbato (L/g), corresponde a razão entre q_{eq} e C_{eq} .

De acordo com a termodinâmica, a mudança de energia livre de Gibbs é também relacionada com a mudança de entropia e de calor de adsorção em constante temperatura pela seguinte equação [24]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Onde, ΔH é a mudança de entalpia (J mol^{-1}), ΔS mudança de entropia ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). Para determinar os valores de ΔH e ΔS , utilizou-se o gráfico de $\ln(KD)$ versus $1/T$. Os parâmetros termodinâmicos calculados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos

Amostras	$\Delta G(\text{kJ mol}^{-1})^*$	$\Delta H(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$
<i>In natura</i>	-10.95	-29.79	-63.22
Modificado	-10.43	-6.87	11.95

* Valores calculados a 25°C

Os valores negativos encontrados para a energia livre de Gibbs (ΔG) e de entalpia (ΔH) (Tabela 3) indicaram que a adsorção do corante azul reativo 5G foi espontânea e de natureza exotérmica para ambos adsorventes, entretanto, pode-se notar que para a biomassa *in natura* o sistema foi favorecido pela liberação de calor e para a biomassa modificada pela desordem na interface sólido/líquido durante a adsorção [25].

Os valores obtidos pelos parâmetros termodinâmicos corroboram com os resultados da isoterma até 500mg L^{-1} , que indicam pouca diferença de adsorção entre os adsorventes *in natura* e modificado.

3.2.5. Tratamento do efluente industrial bruto

Para avaliar a adsorção destes adsorventes em amostras reais, realizou-se medidas com efluente industrial. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Porcentagem de adsorção do corante azul reativo 5G utilizando o efluente industrial bruto

Amostras	pH	Ciclo I (%)	Ciclo II (%)
<i>In natura</i>	5	43.49	66.92
Modificado	5	64.31	-

Analisando os valores da Tabela 4, observou-se que a biomassa modificada apresentou melhor desempenho na adsorção logo no primeiro ciclo de aplicação, removendo 64.31% do corante presente em solução. Entretanto, para a biomassa *in natura* foi necessário um segundo ciclo para a remoção de aproximadamente a mesma quantidade. Este resultado é controverso ao apresentado para o material sintético, que mostra melhor desempenho do material *in natura* em relação ao modificado. Isso pode ter ocorrido, pois o maior número dos sítios do adsorvente *in natura* pode ter reagido preferencialmente com outras substâncias existentes no efluente industrial. Embora a biomassa modificada apresente melhor desempenho na adsorção, ainda se torna viável trabalhar com o material *in natura*, visto o baixo custo na aplicação e não geração de novos resíduos oriundos do processo da modificação.

4. CONCLUSÃO

A baina do palmito pupunha mostrou ser uma alternativa promissora na remoção do corante azul reativo 5G em efluentes têxteis, com uma capacidade máxima de adsorção no efluente sintético de 21.43 mg g^{-1} para a biomassa *in natura* e 7.95 mg g^{-1} para a modificada. Contudo, esse resultado foi controverso quando aplicado ao efluente industrial bruto, pois o mesmo apresentou melhor desempenho para a biomassa modificada (64,31%), entretanto, quando realizado um segundo ciclo de adsorção para o material *in natura*, obteve-se um resultado semelhante (66,92%), desta forma, torna-se mais viável trabalhar com a baina do palmito *in natura*, pois além de reduzir os custos com a modificação, minimiza problemas ambientais.

5. AGRADECIMENTOS

A Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, pelo apoio financeiro. A Fundação Araucária e CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

6. REFERÊNCIAS

- [1] A. Kunz, P.P. Zamora, S.G. de Moraes and N. Durán, Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 25 (2002) 78-82.
- [2] M.R. Klen-Fagundes, P.C. Cervelin, M.T. Veit, , G.C. Gonçalves, R. Bergamasco and F.V. da Silva, Adsorption Kinetics of Blue 5G Dye from Aqueous Solution on Dead Floating Aquatic Macrophyte: Effect of pH, Temperature, and Pretreatment. *Water Air Soil Pollut*, 223 (2012) 4369-4381.
- [3] I.Y. Kimura, A.C. Gonçalves Jr, J. Stolberg, M.C.M. Laranjeira and V.T. Fávere, Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 3 (1999) 51-57.
- [4] T.D. Martins, D. Schimmel, J.B.O, dos Santos and E.A. da Silva, Reactive Blue 5G Adsorption onto Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 58 (2012) 106-114.
- [5] A. Gürses, Ç. Doğar, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayrak and S. Karaca, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of hazardous materials*, 131 (2006) 217-228.
- [6] L.D. Fiorentin, D.E. Trigueros, A.N. Módenes, F.R. Espinoza-Quiñones, N.C. Pereira, S.T. Barros and O.A Santos, Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, 163 (2010) 68-77.
- [7] W.L.L. Silva and S.P. Oliveira, Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. *Scientia Plena*, 8 (2012)1-9.
- [8] G. Annadurai, R.S. Juang and D.J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 92 (2002) 263-274.
- [9] A. Ramos, M.L.A. Bovi, M.V. Folegatti e A.V. Diotto, Efeitos da fertirrigação sobre a produção de palmito da pupunheira. *Horticultura Brasileira*, Brasília, 22, (2004) 734-739.
- [10] A.J.R. Neto, A.F. Bergamaschine, O.L. Isepon, J.B. Alves, F.B.T.Hernandez, M.P. Macedo, Efeito de Aditivos no Valor Nutritivo de Silagens feitas com Subproduto da Extração do Palmito de Pupunha (*Bactris gasipaes* H.B.K.). *Revista Brasileira Zootecnia*, 30 (2001) 1367-1375.
- [11] R. Gong, Y. Sun, J. Chen, H. Liu and C. Yang, Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. *Dyes and Pigments*, 67 (2005) 175-181.
- [12] N.V. Boas, J. Casarin, J. Caetano, A.C. Gonçalves Jr, C.R.T. Tarley and D.C. Dragunski, Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da

macadâmia natural e quimicamente tratados. *Revista Brasileira Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16 (2012) 1359-1366.

[13] U.K. Garg, M.P. Kaur, V.K. Garg and D. Sud, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* 140 (2007) 60-68.

[14] G. Tan, H. Yuan, Y. Liu and D. Xiao, Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 740-745.

[15] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Editora LTC, 7 (2006) 530.

[16] Y. Fu and T. Viraraghavan. Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 82 (2002) 139-145.

[17] G.P. Gerola, N.V. Boas, J. Caetano, T.C.R. Tarley, A.C. Gonçalves Jr and D.C. Dragunski, Utilization of Passion Fruit Skin By-Product as Lead (II) Ion Biosorbent. *Water, Air and Soil Pollution*, 224 (2013) 1446-1457.

[18] I. Riegel, A.B.D. Moura, F.D.P. Morisso and F.S. Mello, Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*acacia mearnsii* de wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. *Revista Árvore*, 32 (2008) 533-543.

[19] E.E. de Souza, R.S. Vale, J.G. Vieira, S.D. Ribeiro, G.R. Filho, F.A. Marques, R.M.N. de Assunção, C.S. Meireles and H.S. Barud, Preparação e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais para aplicação em processos de separação. *Química Nova*, 38 (2015) 202-208.

[20] M.H. Kalavathy, T. Karthikeyan, S. Rajgopal and L.R. Miranda, Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood Sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292 (2005), 354-362.

[21] A.B. Pérez-Marín, V.M. Zapata, J.F. Ortuño, M. Aguilar, J. Sáez and M. Lloréns, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2007) 122-131.

[22] Y.S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process biochemistry*, 34 (1999) 451-465.

[23] C.H. Giles, D. Smith and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical." *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974) 755-765.

[24] Z.Y. Yao, J.H. Qi and L.H. Wang. "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut shell." *Journal of hazardous materials*, 174 (2010) 137-143.

[25] S. Wang and Z.H. Zhu, Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments* 75 (2007) 306 -314.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram realizadas modificações químicas na bainha do palmito pupunha e casca de mandioca, com a finalidade de melhorar a capacidade de adsorção. Estas modificações foram confirmadas utilizando a espectroscopia na região do infravermelho, indicando a metilação dos grupamentos amina. Os resultados para o efluente sintético mostraram que a biomassa de mandioca modificada foi mais eficiente que a *in natura* para a remoção do corante, porém para o palmito, a modificação não melhorou a adsorção. Entretanto para a aplicação no efluente industrial, a biomassa de palmito modificada adsorveu o dobro do *in natura*, sendo necessários dois ciclos de adsorção para a biomassa *in natura* obter o mesmo resultado da modificada, já para a mandioca, mesmo a adsorção da biomassa modificada tendo apresentado valor superior para o efluente sintético, quando aplicada no efluente industrial, ambas apresentaram porcentagem de adsorção similar. Desta forma, as biomassas estudadas apresentaram-se promissoras para a adsorção do corante azul reativo 5G, entretanto, a mais promissora foi a de palmito *in natura*, pois apresenta maior adsorção, não sendo necessária a modificação do material.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n.5, p. 818-824, set/out. 2004.
- DUPRAT, M. F. L. B. **Estudo da produção de *pleurotus ostreatus* em resíduos de *bactris gasipaes* (pupunheira)**. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2012.
- EMBRAPA. **Cultivo da mandioca na região centro sul do Brasil. Versão eletrônica** Jan/2003 Disponível em: http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_centrosul/importancia.htm#3. Acesso em: 22 set. 2014.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.4, p. 504-511, jul/ago. 2000.
- GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIČ, M. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. **Dyes and pigments**, Maribor, v. 67, n.2, p. 93-97, nov. 2005.
- GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de ervamate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, set./out. 2007.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. "Corantes têxteis." **Química nova**, São Paulo, v. 23. n.1, p. 71-78, jan/fev. 2000.
- GUIMARÃES, G. S. **Casca de mandioca na dieta de cordeiros confinados: desempenho e composição da carne**. 2012. 55 f. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Zootecnia) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2012.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores IBGE: Estatística da produção agrícola**. Brasília, 2015.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.
- NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. **Dyes and Pigments**, Rio de Janeiro, v. 53, n. 2, p. 93-99, maio. 2002.
- PASCHOAL, F. M. M.; FILHO, G. T. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante Azul Reativo 5G a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 766-772, set./out. 2005.

RAJARATHNAM, S. SHASHIREKHA, M. N. J.; BANO, Z. Biopotentialities of the basidiomacromycetes. **Advances in applied microbiology**, v. 37, p. 233-361, California: Academic Press, Inc, 1992.

RAMOS, A.; BOVI, M. L. A.; FOLEGATTI, M. V.; DIOTTO, A.V. Efeitos da fertirrigação sobre a produção de palmito da pupunheira. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 22, n. 4, p. 734-739, out./dez. 2004.

SONAI, G. G. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis**. 2012. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

OZSOY, H. D.; KUMBUR, H. Adsorption of Cu (II) ions on cotton boll. **Journal of Hazardous Materials**, Mersin, v. 136, n. 3, p. 911-916, ago. 2006.

TAHERZADEH, M.; KARIMI, K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. **BioResources**, v. 2, n. 3, p. 472-499, ago. 2007.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 3, p. 319-325, maio/jun.1998.

ANEXOS

Anexo A – Normas da revista Water Science and Technology

Anexo B – Normas da revista Desalination and water treatment

Anexo A – Normas da revista Water Science and Technology

INSTRUCTIONS TO AUTHORS

These notes are to help authors prepare papers that may be selected following peer review for publication in *Water Science and Technology*. It is your responsibility as author to follow the instructions below.

1. Authors' responsibilities

1.1. Papers must be in good, grammatically correct English, and if your paper cannot be understood it will be rejected. If English is not your native language you should seek the help of a colleague or professional translator.

1.2. Have your typescript read by at least two other persons to avoid typing errors.

1.3. Major corrections cannot be undertaken by either the editor or the publishers; if your paper is not prepared in accordance with these instructions it may not be considered further. Where requested to do so in the course of the peer review process, authors must revise their papers within one month of the request; otherwise the contribution will be considered withdrawn.

1.4. Proofs will be sent by e-mail to the listed corresponding author. Any corrections must be returned within one week of receipt and should only cover typesetting errors.

1.5. If your paper is selected for publication you will be expected to sign our copyright transfer form. Where necessary you must obtain permission to publish material and for using any other material protected by copyright. Provision is made on the form for work performed for the United States Government (for which Copyright cannot be assigned) and other extenuating circumstances.

2. Preparation of electronic versions

Articles should be provided in electronic form (uploaded to our online submission site <http://www.editorialmanager.com/wst/>) and comply with the following basic instructions.

2.1. **File formats.** The preferred format for electronic versions is Microsoft Word, though we can accept most other word-processing packages in PC or Macintosh formats; however, **please do not supply your typescript as a PDF.** Authors should not add their own macros. Please supply only the final version of your file (with no hidden text) so as to avoid any risk of old versions of the text being used in error.

2.2. **Graphics.** All figures should be embedded correctly positioned within your Word files; however it is most helpful if you can also supply them as separate graphics files in their original formats. EPS, TIFF or PSD formats are preferred. The journal is printed in black-and-white, with colour graphics in the online version. Authors can have figures printed in colour at a cost of £350 per figure.

3. Types of submission

3.1. Research Papers: the maximum acceptable length of a Research Paper is 5000 words (less 350 words for each normal-sized figure or table you include): please do not exceed this limit or your paper may be rejected.

3.2. Review Papers: these are critical and comprehensive reviews that provide new insights or interpretation of a subject through thorough and systematic evaluation of available evidence. They should not normally exceed 8000 words. Manuscripts exceeding 10,000 words will not be accepted for review.

4. Preparation of the typescript

4.1. Text should be typed single-spaced on one side of the paper only. Do not exceed the dimensions given above. Please use a 12pt Times justified typeface. The main body text should be typed flush left with no indents. Insert one line space between paragraphs, and two line spaces between paper title, authors' names, and addresses on the first page.

4.2. The title of the paper, author's name(s), affiliation(s), author's full postal address(es) and e-mail, abstract and keywords should be clearly set out on the first page of the article.

4.3. If any figures or tables are not already fixed in their correct position in the text, insert a brief note specifying which figure should be placed there.

5. Content

Papers should be well structured: i.e. they must comprise:

(1) **Title**, author name(s), full postal addresses for each author. Include the e-mail address for the corresponding author only.

(2) **Abstract**: no more than 200 words briefly specifying the aims of the work, the main results obtained, and the conclusions drawn.

(3) **Keywords**: 3-6 keywords (in alphabetical order) which will enable subsequent abstracting or information retrieval systems to locate the paper.

(4) **Main text**: for clarity this should be subdivided into:

(i) Introduction - describing the background of the work and its aims.

(ii) Methods - a brief description of the methods/techniques used (the principles of these methods should not be described if readers can be directed to easily accessible references or standard texts).

(iii) Results and Discussion - a clear presentation of experimental results obtained, highlighting any trends or points of interest.

Do not number or letter section headings.

(5) **Conclusions**: a brief explanation of the significance and implications of the work reported.

(6) **References**: these should be to accessible sources. Please ensure that all work cited in the text is included in the reference list, and that the dates and authors given in the text match those in the reference list. References must always be given in sufficient detail for the reader to locate the work cited (see below for formats). Note that your paper is at risk of rejection if there are too few (<10) or too many (>25) references, or if a disproportionate share of the references cited are your own.

(7) **Supplementary Material**: Appendices and other Supplementary Material are permitted, and will be published online only, hosted on <http://www.iwaponline.com>.

6. Nomenclature and Units

6.1. Please take care that all terminology and notation used will be widely understood. Abbreviations and acronyms should be spelled out in full at their first

occurrence in the text. In describing wastewater treatment processes authors should consult "Notation for use in the description of wastewater treatment processes". *Water Research* **21**, 135-139 (1987).

6.2. SI units are strongly recommended. If non-SI units must be used, SI equivalents (or conversion factors) must also be given. Please use the spellings 'litre' and 'metre' (a 'meter' is a measuring instrument).

6.3. Please use a decimal point rather than a comma in numbers (i.e. 3.142 not 3,142).

6.4. Write equations in dimensionless form or in metric units. Please use italic letters to denote variables (in text or in displayed equations).

7. Figures and Tables

7.1. Figures and tables should appear in numerical order, be described in the body of the text and be positioned close to where they are first cited.

7.2. Make sure all figures and tables will fit inside the text area.

7.3. Because figures may be resized in the course of production please use scale bars and not magnification factors.

8. References: citations in text

8.1. Use surname of author and year of publication: Jones (2002) or (Jones 2002).

8.2. Insert initials only if there are two different authors with the same surname and same year of publication.

8.3. Two or more years in parentheses following an author's name are cited in ascending order of year, and two or more references published in the same year by the same author are differentiated by letters a, b, c, etc. For example: Brown (1999, 2002, 2003a, b).

8.4. Different references cited together should be in date order, for example: (Smith, 1959; Thomson and Jones, 1992; Green, 1999).

8.5. If a paper has been accepted for publication but has not been published the term "(in press)" should be used instead of a date.

8.6. If a paper has been submitted but not definitely accepted the term "(submitted)" should be used. If the paper is still being prepared the term "(in preparation)" should be used.

8.7. The abbreviation "et al." should be used in the text when there are more than two co-authors of a cited paper.

8.8. *Please double-check: every citation in the text **must** match up to an entry in the reference list and vice-versa.*

9. List of references

9.1. References should be listed alphabetically at the end of the paper. Although "et al." is preferable in the text, in the list of references all authors should be given.

9.2. Journal reference style:

Zeng R. J., Lemaire R., Yuan Z. and Keller J. 2004 A novel wastewater treatment process: simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal. *Water Science and Technology*, **50**(10), 163-170.

Note that to unambiguously identify articles published in *Water Science and Technology* before 2008 the issue number as well as the volume number is needed.

9.3. Book reference styles - (i) article in compilation; (ii) multi-author work; (iii) standard reference; (iv) report; (v) thesis: (i) McInerney M. J. 1999 Anaerobic metabolism and its regulation. In: *Biotechnology*, J. Winter (ed.), 2nd edn, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, pp. 455-478. (ii) Henze M., Harremoës P., LaCour Jansen J. and Arvin E. 1995 *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. Springer, Heidelberg. (iii) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 1998 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA. (iv) Sobsey M. D. and Pfaender F. K. 2002 *Evaluation of the H₂S method for Detection of Fecal Contamination of Drinking Water*, Report WHO/SDE/WSH/02.08,

Water Sanitation and Health Programme, WHO, Geneva, Switzerland. (v) Bell J. 2002 *Treatment of Dye Wastewaters in the Anaerobic Baffled Reactor and Characterisation of the Associated Microbial Populations*. PhD thesis, Pollution Research Group, University of Natal, Durban, South Africa.

9.4. Online references: these should specify the full URL for the reference and give the date on which it was consulted. Please check again to confirm that the work you are citing is still accessible: Alcock S. J. and Branston L. 2000 SENS POL: Sensors for Monitoring Water Pollution from Contaminated Land, Landfills and Sediment. <http://www.cranfield.ac.uk/biotech/senspol/> (accessed 22 July 2005)

9.5. References in languages other than English should be accompanied by an English translation of the article title

Barjenbruch M., Eler C and Steinke M. 2003 *Untersuchungen an Abwasserteichanlagen in Sachsen-Anhalt im Jahr 2003 (Investigation on wastewater lagoons in Saxony-Anhalt in 2003)*, Report for the Environment Ministry of Saxony-Anhalt, Magdeburg, Germany

10. Recommendation of new IWA Notation system for wastewater modelling

Water Science & Technology is encouraging its authors to use the new IWA Notation System for wastewater modeling by Corominas *et al.* (2010). To further the widespread use of this notation, IWA Publishing has decided to make this paper open access.

The notation was developed by a group of distinguished modelers out of a WWTmod2008 workshop and is supported by the IWA Task Groups on Good Modelling Practice (GMP), Benchmarking of Control Strategies (BSM), and the Water Environment Federation (WEF) Modeling Expert Group of the Americas (MEGA). It has also received a wide endorsement within the modeling community.

The new notation will help the community to assist in model communication, allow for direct model comparisons, and facilitate understanding of newly developed models. The paper by Corominas *et al.* (2010) aims at standardizing naming rules and provides examples for already published models.

We understand that changing notation is difficult when one has become used to represent concepts in a certain way, but the old notation methods had several shortcomings as a result of the much larger body of knowledge that is now available in comparison to the situation when the original notation was developed (Grau *et al.*, 1987).

The Good Modelling Practice (GMP) Task Group will take on the task to provide assistance with any question that you may have. Please contact the journal office.

Open access link to Corominas et al. (2010) paper:

<http://www.iwaponline.com/wst/06104/wst061040841.htm>

Corominas, L., Rieger, L., Takács, I., Ekama, G., Hauduc, H., Vanrolleghem, P.A., Oehmen, A., Gernaey, K.V., van Loosdrecht, M.C.M. and Comeau, Y. (2010). New framework for standardized notation in wastewater treatment modelling. *Water Science & Technology*, 61(4), 841-857.

Grau, P., Sutton, P. M., Henze, M., Elmaleh, S., Grady, C. P. L., Gujer, W. and Koller, J. (1987). Notation for the use in the description of wastewater treatment processes. *Water Research*, 21(2), 135-139. For further advice please contact: Journals Manager, IWA Publishing, Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H 0QS, UK. Tel: +44 (0)207 654 5500; Fax: +44 (0)207 654 5555; E-mail: wst@iwap.co.uk

Anexo B – Normas da revista Desalination and water treatment

INSTRUCTIONS TO AUTHORS

Manuscripts: Please submit papers electronically to <http://mc.manuscriptcentral.com/tdwt>

Presentation: Pages should be numbered consecutively. The full title of the paper should be followed by the full name of all authors, the names and addresses of their institutions, telephones, faxes and email addresses.

Figures: Either incorporate the figures into the text or indicate their place in the text. Figures should be clear and the lettering legible and proportional to the size of the figure so that reduction is possible if necessary. Figures will appear in color online and in the final PDF once the paper has been accepted.

However, if you wish them to appear in color in print, there will be a charge. Otherwise they will appear in black and white. Please make sure to supply a high resolution copy also in black and white. Figures, photos, illustrations and graphs should be referred to in the text as figures and numbered consecutively throughout the paper by Arabic numerals.

Abstract and keywords: An abstract of about 200 words should be included and appropriate keywords listed.

References: References must be identified by Arabic numerals (e.g. 1, 2 etc.), numbered consecutively in the order in which they are first mentioned in the text (between square brackets) and listed at the end of paper.

For example:

Articles in journals: J.D. Jacobson, M.D. Kennedy, G. Amy and J.C. Schippers, Phosphate limitation in reverse osmosis: An option to control biofouling?, *Desal. Wat. Treat.*, 5 (2009) 198–206. Please make sure to include titles of articles.

Chapters in books: M. Mickley, In: M. Wilf, *Guidebook to Membrane Desalination Technology*, Balaban Desalination Publications, L'Aquila 2007, pp. 375–389.

Books: R. Sheikholeslami, Fouling of Membrane and Thermal Units. A Unified Approach to its Principles, Assessment, Control, and Mitigation, Balaban Desalination Publications, L'Aquila, 2007.

To ensure that papers receive proper citations in the Web of Science please make sure you cite relevant papers appearing in *Desalination and Water Treatment* <http://www.deswater.com/contentsdwt.php> or www.tandfonline.com/tdwt (all abstracts are free of charge to view). When citing a paper appearing in a proceedings volume, make sure you refer to the journal (not to the proceedings). This is significant for the impact factor of the journal and for your own papers as well.

Tables: Tables should be cited in numerical order in the text using Arabic numbers. The table headings should be as follows: Table 1, 2, 3. Each table should have a descriptive title.

List of symbols: A list of symbols is required if equations are used.

English: We are pleased to receive papers from all regions of the world where English is not the native language. Please ensure that your paper is well presented in logic and good English. If necessary, please have your paper edited by a colleague who is a native speaker before you submit it.

A clear and concise language will help editors and reviewers concentrate on the scientific content of your paper and thus help in the peer review process.

If required, a list of professional language editing services can be found on the Taylor & Francis Author Services website at: <http://journalauthors.tandf.co.uk/benefits/resources.asp>.