

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**ESTUDO DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO
5 UTILIZANDO A MACRÓFITA *LIMNOBIUM SPONGIA***

PEDRO YAHICO RAMOS SUZAKI

**TOLEDO – PR
Fevereiro de 2013**

PEDRO YAHICO RAMOS SUZAKI

**ESTUDO DO PROCESSO DE BIODSORÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO
5 UTILIZANDO A MACRÓFITA *LIMNOBIUM SPONGIA***

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

Orientadora: Prof^a. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen

Coorientadora: Prof^a. Dra. Márcia Teresinha Veit

Coorientadora: Dra. Sirlei Jaiana Kleinubing

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.

Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

S968e Suzaki, Pedro Yahico Ramos
Estudo do processo de biossorção do corante preto reativo 5 utilizando a macrófita *Limnobium spongia* / Pedro Yahico Ramos Suzaki. -- Toledo, PR : [s. n.], 2013.
xii, 81 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientadora: Prof. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen
Coorientadora: Profa. Dra. Márcia Teresinha Veit
Coorientadora: Dra. Sirlei Jaiana Kleinubing
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de
Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Biossorção de corante 2. Corante reativo preto 5 –
Biossorção 3. Águas residuais - Purificação 4. Corantes
têxteis reativos 6. Metais pesados - Remoção 7. Efluentes
industriais - Tratamento - Uso de macrófitas aquáticas 8.
Biomassa de *Limnobium spongia* 9. *Limnobium spongia* I.
Klen, Márcia Regina Fagundes, Orient. II. Veit, Márcia T.,
Orient. III. Kleinubing, Sirlei Jaiana, Orient. IV. T

CDD 20. ed. 660.28423
628.445

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

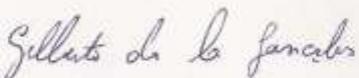
Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Pedro Yahico Ramos Suzaki a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 20 de fevereiro de 2013

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Márcia Regina Fagundes Klen
Orientadora


Prof. Dr. Márcia Teresinha Veit
Coorientadora


Prof. Dr. Elvio Antonio de Campos
Membro


Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves
Membro

AGRADECIMENTOS

Ao Deus Eterno, criador do universo e dos homens.

A meu pai Ricardo, fonte de inspiração e força para este árduo trabalho.

A minha mãe Tere, pelo amor e dedicação incondicionais, os mimos e agrados que em muito aliviaram as provações do Mestrado bem como a paciência por ter me suportado todos esses anos.

A minha avó Jaci e irmão Ricardo pelo incentivo, apoio e compreensão.

À professora Dra. Marcia Regina Fagundes-Klen, pela orientação e dedicação desde a Iniciação Científica no início de minha Graduação, incentivando e servindo como exemplo para o futuro pesquisador e professor que pretendo me tornar.

À professora Dra. Márcia Veit e a Dra. Sirlei Jaiana Kleinubing pelo valoroso auxílio prestado durante toda a realização deste trabalho.

Aos colegas e professores do programa do Mestrado, que possibilitaram a realização deste sonho.

À banda de rock Bacon Bomb and the Magic Spices e seus integrantes, Michel, Dinho, Leo, Kirri e Felipe, pelas horas de diversão proporcionadas por um rock'n' roll de qualidade, tempo essencial para esquecer por breve momento a elaboração dessa dissertação e recarregar as energias para o que estaria por vir.

À amada Paula pelo carinho, incentivo, paixão e compreensão.

Aos amigos, Silvia, Pri, Guga, Juliana, Jacqueline e Wilian, pelas incontáveis horas de convívio no laboratório, amizade, companherismo e auxílio mútuo na realização dos trabalhos de pesquisa.

À acadêmica Carina pela grande contribuição na realização da parte experimental deste trabalho.

Ao amigo Gustavo e ao laboratório da Unioeste campus Rondon pelo auxílio no preparo da biomassa utilizada na pesquisa.

À Juliana, Cleuza e Dirce pelo apoio, suporte e pronta atenção para ajudar quando necessário.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

“O que nos constriam não é a mocidade que se gasta numa paisagem mineral. É o pensamento de que, longe de nós, é o mundo que envelhece. As árvores formaram seus frutos, as terras deram seu trigo, as mulheres se fizeram belas. Mas a estação avança. Seria necessário voltar para lá depressa... Mas a estação avança – e estamos presos, à distância. E os bens da terra deslizam entre nossos dedos como a fina areia das dunas.”

(Antoine de Saint-Exupéry, Terra dos homens)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	20
2.1.1	Setor Têxtil	20
2.1.2	Processamento têxtil e efluentes	21
2.2	CORANTES TÊXTEIS E SUAS CLASSIFICAÇÕES.....	24
2.2.1	Corantes Reativos.....	25
2.3	IMPACTOS AO AMBIENTE E A SAÚDE CAUSADOS PELOS CORANTES	26
2.4	MÉTODOS DE TRATAMENTO	27
2.5	ADSORÇÃO	29
2.5.1	Biossorventes.....	31
2.5.2	Cinética de adsorção.....	34
2.5.3	Equilíbrio de adsorção (isotermas de equilíbrio)	36
3	METODOLOGIA	40
3.1	PREPARO DA BIOMASSA.....	40
3.2	PREPARO DO CORANTE	40
3.3	METODOLOGIA ANALÍTICA.....	41
3.3.1	Determinação do comprimento de onda	41
3.3.2	Curva de calibração	41
3.3	EFEITO DO PROCESSO DE MOAGEM DO ADSORVENTE	42
3.4	EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA.....	43
3.5	EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO E BÁSICO DO ADSORVENTE	43
3.6	EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO	44
3.7	ANÁLISE MULTIVARIÁVEL DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS pH E TEMPERATURA.....	44
3.8	ESTUDO DA CINÉTICA	45
3.9	ESTUDO DO EQUILÍBRIO (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO)	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	EFEITO DO PROCESSO DE MOAGEM DO ADSORVENTE	47
4.2	EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA.....	48

4.3 EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DA BIOMASSA.....	51
4.4 EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO	54
4.5 ANÁLISE MULTIVARIÁVEL DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA E pH.....	56
4.6 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	63
4.7 ESTUDO DO EQUILÍBRIO (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO)	67
5 CONCLUSÕES.....	73
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Processo produtivo da Indústria Têxtil (BASTIAN, 2009).....	21
Figura 2.2 – Representação das estruturas da macrófita <i>Limnobium spongia</i> . IFAS, Center for Aquatic and Invasive Plants, University of Florida, 1990.	33
Figura 2.3 – Esteiras flutuantes de <i>Limnobium spongia</i> . FAS, Center for Aquatic and Invasive Plants, University of Florida, Kerry Dressler, 2001.	34
Figura 2.4 – Classificação das isotermas de equilíbrio proposta por McCABE <i>et al.</i> (2001).	37
Figura 3.1 – Estrutura molecular do corante Preto Reativo 5 (CUNICO <i>et al.</i> , 2009).	40
Figura 4.1 - Quantidade média de corante adsorvido e seu desvio padrão para biomassa de <i>Limnobium spongia</i> moída e inteira ($m = 0,3$ g, $V = 50$ mL, $C_0 = 300$ mg g ⁻¹ , $T = 30^{\circ}\text{C}$, pH 2, 100 rpm, 48 h).	47
Figura 4.2 - Quantidade média de corante adsorvido e seu desvio padrão para biomassa de <i>Limnobium spongia</i> com diferentes tamanhos de partículas ($m = 0,3$ g, $V = 50$ mL, $C_0 = 300$ mg L ⁻¹ , $T = 30^{\circ}\text{C}$, pH 2,5, 100 rpm, 48 h).	49
Figura 4.3 - Quantidade média de corante adsorvido e seu desvio padrão para biomassa de <i>Limnobium spongia</i> pré-tratada ($d_m = 0,72$ mm, $m = 0,2$ g, $V = 50$ mL, $C_0 = 400$ mg L ⁻¹ , $T = 30^{\circ}\text{C}$, pH 2, 100 rpm, 48 h).	51
Figura 4.4 - Quantidade média de corante adsorvido e seu desvio padrão para diferentes velocidades de agitação ($d_m = 0,72$ mm, $m = 0,2$ g, $V = 50$ mL, $C_0 = 400$ mg L ⁻¹ , $T = 30^{\circ}\text{C}$, pH 1,5, 50 - 150 rpm, 48 h).	54
Figura 4.5 - Gráfico de Pareto obtido no planejamento DCCR para avaliação das variáveis temperatura e pH na adsorção de corante Preto Reativo 5 pela macrófita <i>Limnobium spongia</i>	60
Figura 4.6 - Superfície de resposta da quantidade de corante adsorvida em função do pH e temperatura ($d_m = 0,72$ mm, $m = 0,2$ g, $V = 50$ mL, $C_0 = 500$ mg g ⁻¹ , 100 rpm, 48 h).	62
Figura 4.7 - Dados experimentais de cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 pela biomassa de <i>Limnobium spongia</i> nas temperaturas de: 20 e 50°C ($d_m = 0,72$ mm, $m = 0,1$ g, $V = 50$ mL, $C_0 = 500$ mg g ⁻¹ , pH 1, 100 rpm).	63

Figura 4.8 - Dados experimentais e ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a cinética de adsorção nas temperaturas de: 20 e 50°C.	66
Figura 4.9 - Dados experimentais das isotermas de adsorção do corante Preto Reativo 5 pela biomassa de <i>Limnobium spongia</i> nas temperaturas de: 20, 30, 40 e 50°C (dm= 0,72 mm, m = 0,05 – 0,40 g, V= 50 mL, C ₀ = 500 mg L ⁻¹ , pH 1, 100 rpm, 24 h).	68
Figura 4.10 - Dados experimentais e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para as isotermas de adsorção nas temperaturas de: 20 (a), 30 (b), 40 (c) e 50°C (d).	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características principais de efluentes têxteis reais estudados por vários pesquisadores (VERMA, 2012). Adaptado.	23
Tabela 2.2 - Processos tradicionais e emergentes para remoção de corantes (CRINA, 2006). Adaptado.	28
Tabela 3.1 – Característica gerais do corante Preto Reativo 5 (CUNICO <i>et al.</i> , 2009).	41
Tabela 3.2 - Variáveis codificadas e reais para planejamento DCCR	45
Tabela 4.1 - Análise de Variância (ANOVA) para efeito da moagem do biossorvente na adsorção do corante com nível de confiança de 95%.	47
Tabela 4.2 - Análise de Variância (ANOVA) para efeito do tamanho do biossorvente na adsorção do corante com nível de confiança de 95%.	49
Tabela 4.3 - Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tamanhos de partículas empregados na adsorção com nível de significância de 95%.	50
Tabela 4.4 - Análise de variância para efeito do pré-tratamento do biossorvente na adsorção do corante com nível de significância de 95%.	52
Tabela 4.5 - Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes pré-tratamentos da biomassa com nível de significância de 95%.	52
Tabela 4.6 - Análise de Variância (ANOVA) para efeito da velocidade de agitação na adsorção do corante com nível de confiança de 95%.	55
Tabela 4.7 - Teste de Tukey para comparação entre as médias das diferentes velocidades de agitação utilizadas nos ensaios de adsorção com nível de confiança de 95%.	55
Tabela 4.8 - Matriz do planejamento DCCR com quadruplicata no ponto central em seus valores codificados e reais.	58
Tabela 4.9 – Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência da temperatura e pH na remoção do corante Preto Reativo 5 utilizando a macrófita <i>Limnobium spongia</i> com nível de confiança de 95%.	61

Tabela 4.10 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem e coeficiente de ajuste dos modelos aos dados experimentais obtidos nas temperaturas de 20 e 50°C.....	67
Tabela 4.11 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e coeficiente de ajuste dos modelos aos dados experimentais obtidos nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C.	72

SUZAKI, Pedro Y. R. Estudo do processo de biossorção do corante Preto Reativo 5 utilizando a macrófita *Limnobium spongia*. 80 p. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar a remoção do corante Preto Reativo 5 utilizando como biossorvente a macrófita *Limnobium spongia*. No estudo da biossorção do corante, foram investigadas a influência da moagem da biomassa, o tamanho da partícula, o pré-tratamento químico do adsorvente com soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, a velocidade de agitação e também a influência dos parâmetros temperatura e pH. Foram determinadas a cinética de adsorção e o equilíbrio. No estudo da influência da moagem, observou-se que a biomassa de *Limnobium spongia* moída obteve melhores resultados na adsorção do corante do que a biomassa inteira. As diferentes granulometrias e pré-tratamentos da biomassa testadas não influenciaram de forma significativa na remoção do corante. No estudo da velocidade de agitação observou-se que a partir de 100 rpm as resistências difusionais externas foram reduzidas ao seu valor mínimo. Os parâmetros pH e temperatura foram estudados de forma conjunta através do método de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e o resultado demonstrou que estes parâmetros são independentes e que a maior quantidade de corante removida aconteceu na temperatura máxima testada 49,8°C e no pH 0,8 (mínimo testado). O estudo cinético foi realizado nas temperaturas de 20 e 50°C, a quantidade máxima de corante removido e o tempo de equilíbrio foram de 81,97 mg g⁻¹ e 6 h para 20° e 105,6 mg g⁻¹ e 4 h para 50°C. Os dados cinéticos foram melhor representados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. As isotermas de equilíbrio foram avaliadas nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C. O maior valor de remoção de corante foi de 108,2 mg g⁻¹ na isoterma de 50°C, enquanto que a quantidade máxima removida foi de 86 mg g⁻¹ na isoterma de 20°C. Os dados de equilíbrio das isotermas apresentaram comportamento previsto pelo modelo de Langmuir.

Palavras-chave: Biossorção, *Limnobium spongia*, corante Preto Reativo 5

SUZAKI, Pedro Y. R. Study of biosorption process of Reactive Black 5 dye using macrophyte *Limnobium spongia*. 80 p. 2013. Master Dissertation in Chemical Engineering. West Paraná State University.

ABSTRACT

This work aimed to study the removal of dye Reactive Black 5 using as biosorbent macrophyte *Limnobium spongia*. It was investigated the influence of milling the biomass, the particle size, the chemical pretreatment adsorbent with the solution of NaOH 0.1 mol L⁻¹ and H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹, the stirring speed and also the influence of temperature and pH parameters. It was also determined adsorption kinetics and equilibrium. In the study of the influence of grinding, it was observed that the biomass of ground *Limnobium spongia* showed better results in the adsorption of the dye than the entire biomass. The different particle sizes and pretreatment of biomass tested did not influence significantly the removal of the dye. In the study stirring rate was observed that from 100 rpm external diffusional resistances are reduced to a minimum. The parameters pH and temperature were studied jointly by the method Central Composite Rotatable Design (CCRD), behavior demonstrated that these parameters are independent and greater amount of dye removed occurred at the maximum temperature 49.8°C and at pH 0.8. The kinetic study was made at temperatures of 20 and 50° C, the maximum amount of dye removed and the equilibrium time was of 81.97 mg g⁻¹ and 6 h to 20°C and 105.6 mg g⁻¹ and 4 h to 50°C. The kinetic data were best represented by pseudo-second order model. The equilibrium isotherms were performed at temperatures of 20, 30, 40 and 50° C. The highest removal of dye was 108.17 mg g⁻¹ at 50°C and amount removed was 86 mg g⁻¹ at 20°C. The equilibrium data of isotherms at all temperatures were predicted by the Langmuir model.

Keywords: Biosorption, *Limnobium spongia*, Reactive Black 5 dye

1 INTRODUÇÃO

De acordo com HANJRA & QURESHI (2010) a demanda de água triplicou desde a década de 1950. Atualmente meio bilhão de pessoas vivem em situação de escassez de água, e as estimativas preveem que, devido ao aumento populacional, 3 bilhões de pessoas enfrentem a mesma situação no ano de 2025. Pela primeira vez na história a poluição hídrica atinge um nível em que limitará a produção de alimentos, funcionamento dos ecossistemas e fornecimento urbano de água potável (JURY & VAUX, 2007).

Desta forma, existe a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias que permitam o controle e prevenção da poluição, sobretudo da causada pelo lançamento de efluentes gerados nos processos das grandes indústrias, notáveis agentes poluidores dos recursos hídricos.

O setor têxtil se destaca no âmbito ambiental. Grandes volumes de água e diversos produtos químicos são utilizados no processo de tingimento. Os reagentes químicos usados apresentam ampla faixa de variação, desde compostos inorgânicos a polímeros e orgânicos (ROBINSON *et al.*, 2001). Corantes são utilizados para o tingimento dos produtos e o efluente proveniente do processo apresenta substâncias orgânicas e forte coloração. Durante o tingimento, 10% do corante aplicado é desperdiçado, devido ao fraco nível de fixação corante-fibra (PEARCE *et al.*, 2003). A presença de corantes em corpos aquáticos provoca a alteração da cor da água, dificultando a transmissão de luz solar e conseqüentemente a realização da fotossíntese pelas plantas aquáticas, levando ao desequilíbrio de todo o ecossistema. Além disso, os corantes são tóxicos e apresentam grandes riscos aos organismos aquáticos (SHEN *et al.*, 2011). Nos seres humanos os corantes podem causar: disfunções hepáticas, renais, no sistema reprodutor e nervoso (SALLEH, 2011).

Assim, muitos governos estabeleceram restrições exigindo a eliminação da cor dos efluentes antes da liberação em corpos aquáticos. A legislação brasileira, através da NBR 357/2005, estabelece que a coloração do efluente deve ser virtualmente ausente.

Efluentes contendo corantes são difíceis de tratar, pois os corantes são moléculas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbica e estáveis quanto à

exposição de agentes oxidantes. Outra dificuldade é o tratamento de efluentes contendo baixa concentração de moléculas de corantes, neste caso os tratamentos convencionais são economicamente inviáveis e/ou tecnicamente complicados (CRINI & BADOT, 2008).

Existem várias tecnologias disponíveis para a remoção de corantes de efluentes industriais como: coagulação e floculação (SHI *et al.*, 2007), osmose reversa (AL-BASTAKI, 2004), lodo ativado (JUNIOR *et al.*, 2005), ação bacteriológica (TONY *et al.*, 2009), ozonização (WANG *et al.*, 2003), filtração por membrana (AKBARI *et al.*, 2002), técnicas eletroquímicas (RAGHU & BASHA, 2007) e adsorção (GUPTA & SUHAS, 2009). A adsorção se consolida como um dos métodos mais eficientes para remoção de poluentes de águas residuais. Um sistema de adsorção projetado corretamente produzirá um efluente tratado de alta qualidade (CRINI, 2006). As principais vantagens deste processo são a simplicidade de operação, baixo custo em relação aos outros processos de separação e a não formação de lodo (SHEN, *et al.*, 2011).

A adsorção consiste em um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida (adsorvato) são transferidos para a superfície de um sólido (adsorvente), ou seja, o adsorvato é concentrado na superfície do sólido que se encontra envolto da fase fluida (McCABE *et al.*, 2001; GUPTA & SUHAS, 2009). A força motriz deste processo de transferência é o gradiente de concentração do soluto formado entre a fase fluida e a superfície do adsorvente (McCABE *et al.*, 2001).

Segundo MELO (2007), os processos de adsorção são desenvolvidos em batelada com agitação ou de forma contínua em leito poroso. Podem ser utilizados como tratamento terciário, no polimento do efluente para retirada final de coloração ou como tratamento primário em indústrias de pequeno porte para retirada de coloração do efluente com baixos investimentos.

Para a viabilidade econômica do processo de adsorção no tratamento de corantes, recomenda-se a utilização de adsorventes de baixo custo. Para BAILEY *et al.* (1999) e CRINI (2006) adsorventes podem ser considerados de baixo custo quando requerem pouco processamento, são encontrados em abundância na natureza, são subprodutos ou resíduos de processos industriais. Nessa busca por

adsorventes cada vez mais eficientes e pouco onerosos, as macrófitas têm recebido atenção especial.

As macrófitas, de acordo com COOK (1996) e CERVELIN (2010), são todas as plantas cujas partes fotossintéticas ativas estão permanentemente ou por alguns meses submersas em água ou flutuantes em sua superfície. Como estas plantas retiram os nutrientes diretamente da água, apresentam elevada área superficial, o que implica em uma enorme capacidade de acumulação de solutos, característica interessante para um possível material adsorvente.

De acordo com o apresentado, sobre os problemas ambientais causados pelos corantes e o potencial de aplicação de macrófitas no processo de biossorção para tratamento de efluentes, o objetivo geral do trabalho consiste na avaliação da remoção do corante têxtil Preto Reativo 5 de um efluente sintético através do processo de adsorção em sistema batelada com agitação utilizando como adsorvente alternativo de baixo custo a macrófita *Limnobium spongia*.

1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O estudo da remoção do corante Preto Reativo 5 pela macrófita *Limnobium spongia* será realizado através do cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

- a) Avaliação preliminar da influência do tamanho de partícula e pré-tratamento básico e ácido do adsorvente na remoção do corante;
- b) Avaliação da velocidade de agitação no processo de adsorção;
- c) Estudo multivariável do nível de significância das variáveis temperatura e pH, utilizando a metodologia de superfícies de resposta;
- d) Obtenção da cinética de adsorção do corante;
- e) Ajuste dos dados experimentais cinéticos utilizando modelos cinéticos disponíveis na literatura;
- f) Obtenção de isotermas de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas;
- g) Ajustes dos dados de equilíbrio aos modelos de isotermas disponíveis na literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

2.1.1 Setor Têxtil

Segundo (LUPATINI, 2004) a indústria têxtil se encontra disseminada por todo o mundo, constituindo importante fonte de geração de renda e emprego em muitos países. É um indicativo de nível de desenvolvimento, sendo que em muitos países o início da industrialização se confunde com a instalação e o desenvolvimento da indústria têxtil.

Esta indústria concentra 5,7% da produção manufatureira mundial (em dólares); 8,3% do valor dos produtos manufaturados comercializados no mundo e mais de 14% do emprego mundial (informação extraída de ATMI – *American Textile Manufacturers Institute*; LUPATINI, 2004).

No Brasil o setor têxtil apresenta grande importância econômica e se divide em três segmentos de fibras: tecidos de algodão, lã e sintéticos. As fibras de algodão são as mais utilizadas correspondendo a mais de 50%, dos 45 milhões de toneladas de fibras totais consumidas (SILVA, 2005).

O centro têxtil do Brasil se concentra nas regiões Sul e Sudeste correspondendo a 80% das indústrias instaladas. O Estado de São Paulo abriga cerca de 30% destas indústrias conforme estudo realizado pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior – MDICE (2006). Sua produção é de 4 milhões de peças por mês, com vendas entre R\$ 100 milhões e R\$ 120 milhões. São mais de 60 milhões de peças por ano e negócios da ordem de R\$ 1 bilhão (SCHIMMEL, 2008).

O setor têxtil e do vestuário paranaense tem mais de 5,5 mil indústrias em atividade, que respondem por 2,6% do PIB industrial paranaense e geram cerca de 95 mil postos de trabalho. O segmento é o segundo maior empregador industrial do Estado, sendo responsável por cerca de 15% das vagas (SINVEPAR, 2010).

LUPATINI (2004) explica toda a evolução da indústria têxtil, desde os primórdios da revolução industrial até as configurações atuais de mercado.

Demonstra também a importância política e econômica do setor têxtil em nível mundial e também nacional, estabelecendo-o como grande gerador de empregos, fomentador de pesquisas e produtor de riquezas.

Apesar dos benefícios trazidos pelo setor, a indústria têxtil apresenta elevado potencial de poluição. MORAES (1999) e SCHIMMEL (2008) citam cinco campos distintos de poluição: efluentes líquidos, emissões particuladas e gasosas, resíduos sólidos, odores e ruídos. Nesta indústria são gerados aproximadamente 40 a 65 L de efluente para cada quilograma do produto final (MANU & CHAUDHARI, 2002).

2.1.2 Processamento têxtil e efluentes

A indústria têxtil compreende grupos diversos e fragmentos de estabelecimentos, que produzem e/ou processam artigos relativos à produção têxtil (fibras, fios, tecidos) para, posteriormente, serem transformadas em vestuário, artigos domésticos e bens industriais (ABRAHÃO & SILVA, 2002; SCHIMMEL, 2008).

BASTIAN (2009) classifica as etapas do processo produtivo a partir da divisão das fibras têxteis como: Fiação, beneficiamento, tecelagem e/ou malharia, enobrecimento e confecção conforme a Figura 2.1.

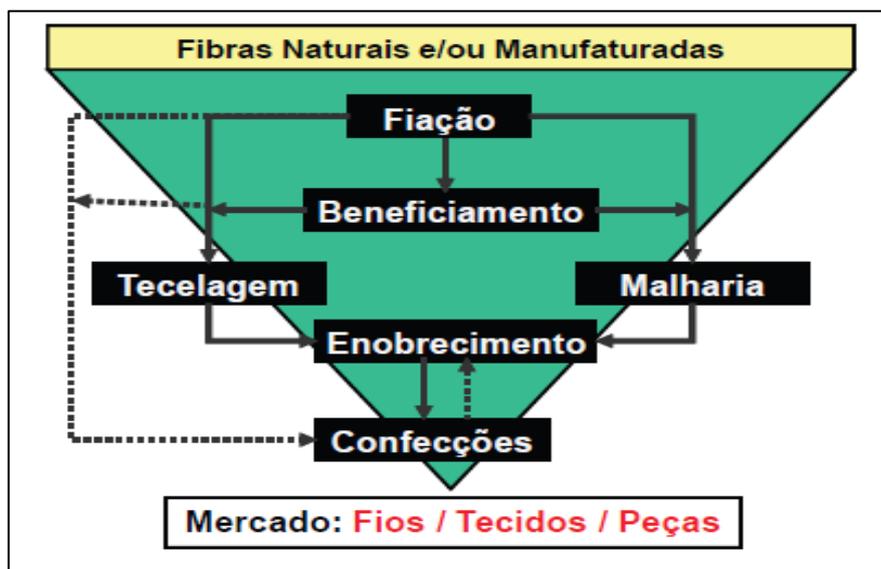


Figura 2.1 - Processo produtivo da Indústria Têxtil (BASTIAN, 2009).

BASTIAN (2009) descreve as etapas do processo da seguinte forma:

- a) Fiação: Etapa de obtenção do fio a partir das fibras têxteis que pode ser enviado para o beneficiamento ou diretamente para tecelagens e malharias.
- b) Beneficiamento: etapa de preparação dos fios para seu uso final ou não, envolvendo tingimento, engomagem, retorção (linhas, barbantes, fios especiais) e tratamento especiais.
- c) Tecelagem e/ou Malharia: etapas de elaboração de tecido plano, tecidos de malha circular ou retilínea, a partir dos fios têxteis.
- d) Enobrecimento: etapa de preparação, tingimento, estamparia e acabamento de tecidos, malhas ou artigos confeccionados.
- e) Confeções: nesta etapa o setor tem aplicação diversificada de tecnologias para os produtos têxteis, acrescida de acessórios incorporados nas peças, que atingem o estágio de produto final com valor agregado.

A etapa de fiação apresenta ausência de água, desta forma, não há a geração de efluentes líquidos, mas existe emissão atmosférica (materiais particulados) e resíduos sólidos (cascas, fibras e fios).

As etapas de tecelagem e/ou malharia, assim como o beneficiamento gera emissões atmosféricas (gases de combustão, vapores de solventes e substâncias odoríferas), efluentes líquidos (banho residual, águas de lavagem e resíduos sólidos (fibras, telas e embalagens).

O processo de tingimento é decisivo no sucesso dos produtos têxteis comerciais, pois o consumidor procura produtos com características padronizadas e beleza de cor, e espera a manutenção dessas características após o uso prolongado (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Segundo GUARATINI & ZANONI (2000) a escolha dos métodos usados no tingimento depende da natureza da fibra têxtil, características estruturais classificação e disponibilidade de corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis e fatores econômicos.

Do ponto de vista ambiental, os processos de tingimento constituem um dos principais problemas da indústria têxtil devido à variedade e complexidade das substâncias empregadas (corantes, agentes sequestrantes, taninos, transportadores de corantes, agentes de nivelamento, agentes dispersantes) (ARSLAN-ALATON, 2008). De acordo com VERMA (2012) os processos de

preparo, tingimento e acabamento são os principais responsáveis pela geração de efluentes com altos valores de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT) e presença de cor forte. A Tabela 2.1 demonstra as características reais de efluentes têxteis estudados por vários pesquisadores.

Tabela 2.1 – Características principais de efluentes têxteis reais estudados por vários pesquisadores (VERMA, 2012). Adaptado.

pH	DQO (mg.L ⁻¹)	DBO (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SDT (mg.L ⁻¹)	Cor	Turbididez (NTU)	Referências
5–10	1100– 4600	110–180	–	50	1450– 1475(ADMI)	–	DOS SANTOS ¹ <i>et al.</i> , 2007
13.56	2968	–	–	–	3586 (C.U)	120	JOO ² <i>et al.</i> , 2007
12–14	1500– 2000	–	–	–	Azul escuro	–	ZAFRILLA ³ <i>et al.</i> , 2008
10	1150	170	150	–	1,24 ^{436nm}	–	SELCUK ⁴ , 2005
2–10	50–5000	200–300	50–500	–	>300 (C. U)	–	LAU & ISMAIL ⁵ , 2009
7.8	810 ± 50,4	188 ± 15,2	64 ± 8,5	–	0,15 ^{669nm}	–	HAROUN ⁶ & IDRIS, 2009

¹ DOS SANTOS, A.B.; CERVANTES, F.J.; VAN LIER, J.B. **Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology.** *Bioresource Technology*.v.98, p.2369-2385, 2007.

² JOO, D.J.; SHIN, W.S.; CHOI, J.H.; CHOI, S.J.; KIM, M.C.; HAN, M.H.; HA, T.W.; KIM, Y.H. **Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer.** *Dyes and Pigments*. v.73, p. 59-64, 2007.

³ GOZÁLVEZ-ZAFRILLA, J.M.; SANZ-ESCRIBANO, D.; LORA-GARCÍA, J.; LEÓN HIDALGO, M.C. **Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry.** *Desalination*. v.222, p.272-279, 2008

⁴ SELCUK, H. **Decolourisation and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes.** *Dyes and Pigments*. v.64, p.217-222, 2008.

⁵ LAU, W.J.; ISMAIL, A.F. **Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control- a review.** *Desalination*. v.245, p.321-348, 2009.

⁶ HAROUN, M.; IDRIS, A. **Treatment of textile wastewater with an anaerobic fluidized bed reactor.** *Desalination*. v.237, p.357-366, 2009.

2.2 CORANTES TÊXTEIS E SUAS CLASSIFICAÇÕES

Corantes são compostos orgânicos que consistem de dois grupos principais: cromóforos (responsáveis pela cor do corante) e auxocromos (responsáveis pela intensidade dessa cor) (MAHMOUDI & MOUSSAVI, 2009). GUPTA & SUHAS (2009) destacam a importância do grupo auxocromo, que não apenas complementa a ação do grupo cromóforo, como também pode tornar a molécula de corante solúvel em água e aumentar a sua capacidade de fixação na fibra têxtil.

O uso de corantes sintéticos tem superado o de corantes naturais devido às características de menor custo, cor mais brilhante, maior resistência aos fatores ambientais e facilidade de aplicação (WAN NGAH, 2011).

Atualmente mais de 10^5 diferentes tipos de corante encontram-se disponíveis para uso (SHEN, 2009). De acordo com GUPTA & SUHAS (2009) anualmente são produzidos entre 7×10^5 e 1×10^6 toneladas de corantes.

Segundo MAHMOUDI & MOUSSAVI (2009) os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura química e tipo de aplicação. Baseado nos cromóforos, entre 20 e 30 grupos podem ser listados, com destaque para azo, antraquinona, ftalocianina e triaril metano. Azo (aproximadamente 70%) e antraquinona (aproximadamente 15%) compõem a maior parte das classes de corantes.

HUNGER⁷ (2003) e CHRISTIE⁸ (2007) citados por GUPTA E SUHAS (2009) discutem propriedades de corantes classificados de acordo com seu uso.

Corantes Ácidos: são usados em nylon, lã, seda, acrílicos modificados, e também em certa medida, para o papel, couro, jato de tinta de impressão, alimentos e cosméticos. Eles são geralmente solúveis em água. Os principais grupos químicos desta classe de corantes são: azo, antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso.

Corantes dispersos: usados principalmente em poliéster e, em certa medida em celulose, nylon, acetato de celulose e em fibras acrílicas. São

⁷ HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Wiley-VCH, Weinheim; [Cambridge]. 2003.

⁸ CHRISTIE, R.M. **Environmental Aspects of Textile Dyeing**. Woodhead, Boca Raton, Cambridge. 2007

substancialmente insolúveis em água, utilizados para fibras hidrofóbicas a partir de dispersão aquosa. Eles geralmente contêm azo, antraquinona, estirilo e nitro. Corantes diretos: usados no tingimento de algodão e rayon, papel, couro e nylon. São solúveis em água e formam ânions. Quando tingidos a partir de uma solução aquosa na presença de eletrólitos, apresentam elevada afinidade com as fibras celulósicas. Os grupos químicos preponderantes desta classe são os compostos poliazos, juntamente com alguns estilbenos, ftalocianinas e oxazinas.

Corantes Reativos: São utilizados no algodão e outros produtos celulósicos, e em menor quantidade na lã e nylon. Estes corantes formam ligações covalentes com a fibra e contêm como grupos cromofóricos: azo, antraquinona, triarilmetano, ftalocianina, formazan e oxazina. Suas estruturas químicas são simples, o espectro de absorção mostra bandas de absorção mais estreitas, e os produtos tingidos apresentam mais brilho, características que os tornam mais vantajosos do que os corantes diretos.

Corantes Solventes: usados em plásticos, gasolina, lubrificantes, óleos e ceras. Estes corantes são solúveis em solventes apolares, devido à falta de grupos polares, tais como: ácido sulfônico, ácido carboxílico, ou de amônio quaternário. Os principais grupos químicos são azo e antraquinona, mas ftalocianina e triarilmetano também são utilizados.

Corantes sulfurosos: são utilizados no tingimento de algodão e rayon e têm utilização limitada em fibras de poliamida, seda, couro, papel e madeira. Formam um grupo relativamente pequeno de corantes, mas o baixo custo e rapidez no processo de lavagem tornam esta classe importante do ponto de vista econômico.

Corantes Vat: Usados em fibras celulósicas. São insolúveis em água e apresentam como grupos químicos principais: antraquinona e indigóides.

2.2.1 Corantes Reativos

Corantes reativos, cuja remoção é estudada neste trabalho (Preto Reativo 5), são amplamente empregados para diversos usos na indústria devido ao intenso brilho característico que proporciona as fibras e também a rapidez e facilidade de aplicação (O'MAHONY *et al.*, 2002).

São tipicamente baseados em grupos cromóforos azo combinados com diferentes grupos reativos. Mais de 80.000 toneladas de corantes reativos são produzidas e consumidas anualmente, representando entre 20-30% do mercado total de corantes, demonstrando a magnitude do impacto ambiental de sua utilização (ALLEGRE *et al.*, 2006; AL-DEGS *et al.*, 2008).

Estes tipos de corantes diferem das outras classes, na forma em que se ligam à fibra têxtil, tal como no algodão, onde formam ligações covalentes, e desta forma, são extremamente recalcitrantes aos processos convencionais de tratamento de efluentes (AKSU & ÇAGATAY, 2006).

De acordo com TANYILDIZI (2011), os grupos reativos dos corantes são tóxicos para alguns organismos e podem causar destruição direta de organismos aquáticos.

2.3 IMPACTOS AO AMBIENTE E A SAÚDE CAUSADOS PELOS CORANTES

Corantes apresentam grande potencial poluidor e se encontram presentes nos efluentes das indústrias do setor: têxtil, alimentício, coureiro, cosmético e de síntese de corantes (SHEN *et al.*, 2011).

Dentre as fábricas que utilizam corantes, as plantas têxteis se destacam como grandes geradores de poluição, tanto em volume quanto complexidade do efluente lançado (ARSLAN-ALATON, 2008), pois aplicam ampla variedade de corantes orgânicos em algodão e fibras sintéticas durante os diferentes estágios de processamento (BAE & FREEMAN, 2007). FOO & AHMED (2010) caracterizam o problema do efluente têxtil sob 3 aspectos: dificuldade de tratamento, volumes elavados, composição tóxica e perigosa.

Do total de corantes utilizados nas indústrias têxteis e outras indústrias, entre 10 e 15% é descartado nos efluentes causando extensa poluição ambiental (ROBINSON *et al.*, 2001; KHAN & HUSAIN, 2007; GUPTA & SUHAS, 2009; FOO & AHMED, 2010).

A presença de despejo de efluentes têxteis em rios e lagos podem causar problemas estéticos como a presença de cor nos corpos hídricos, sendo intolerável para a população local (VERMA, 2012). Além do problema estético, a presença de cor no ambiente aquático prejudica a transmissão de luz solar através

da água, dificultando a realização da fotossíntese pelos organismos alterando de maneira drástica todo o ecossistema aquático (PEARCE *et al.*, 2003).

Além disso, vários corantes com seus grupos químicos característicos são comprovadamente tóxicos a vida aquática (plantas aquáticas, microorganismos, peixes e mamíferos) (ÜSTÜN *et al.*, 2007).

De acordo com WALSH⁹ *et al.*, (1980) citado por FOO & AHMED (2010) estudos revelam que a presença de corantes em corpos hídricos provocam eutrofização, exaurem o oxigênio, impedem sua renovação e têm a tendência de sequestrar íons metálicos acelerando o processo de toxicidade.

Em um sentido mais amplo, a exposição esporádica e excessiva a efluentes coloridos pode causar disfunções no sistema imunológico, respiratório, circulatório, distúrbios nervosos e neurocomportamentais, doenças auto-imunes, mieloma múltiplo, leucemia, vômitos, hiperventilação, insônia, diarreia profusa, salivação, cianose, icterícia, quadriplegia, necrose dos tecidos, do olho (ou pele) infecções, irritação e até mesmo edema pulmonar (ANLIKER¹⁰, 1986 citado por FOO & AHMED, 2010).

2.4 MÉTODOS DE TRATAMENTO

Poucas décadas atrás, o impacto ambiental não era um fator levado em conta para seleção de corantes. Até mesmo a composição química de metade dos corantes utilizados na indústria era um fator desconhecido (GUPTA & SUHAS, 2009).

Com o advento das informações, principalmente relacionadas com as graves consequências do descarte de efluentes têxteis sem o devido tratamento e também normas mais rígidas estabelecidas por governos de todo o mundo, o setor têxtil tem buscado novas tecnologias e também aperfeiçoamento das técnicas conhecidas para realização de um tratamento mais eficaz.

⁹ WALSH, G.E.; BAHNER, L.H.; HORNING, W.B. **Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes.** Environmental Pollution. v.28, p. 169-179, 1980

¹⁰ ANLIKER, R. **Toxic hazard assessment of chemicals.** M. Richardson (Ed.)The Royal Society of Chemistry, London (1986)

CRINI (2006) relaciona as vantagens e desvantagens de alguns métodos de tratamento, classificando-os como: métodos convencionais de tratamento, métodos estabelecidos de recuperação e métodos emergentes de tratamento conforme a Tabela 2.2.

GUPTA & HUSKAS (2009) classificam os métodos disponíveis para tratamento de efluente contendo corantes em quatro categorias: (i) físicos, (ii) químicos, (iii) biológicos, (iv) radiação, acústico e elétricos. Também informam que não existe uma metodologia padrão para o tratamento de todos os tipos de corantes.

Segundo VERMA (2012) não existe um único método viável do ponto de vista econômico e técnico capaz de solucionar a questão. Assim, geralmente dois ou três métodos precisam ser combinados para atingir adequado nível de remoção de corante.

A Tabela 2.2 apresenta alguns processos para tratabilidade de efluentes que contêm em sua composição presença de corantes, destacando suas vantagens e desvantagem de uso.

Tabela 2.2 - Processos tradicionais e emergentes para remoção de corantes (CRINA, 2006). Adaptado. (continua)

	Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Processos Convencionais de tratamento	Coagulação	Simples, economicamente viável	Alta produção de lodo, problemas de manejo e disposição
	Floculação		
	Biodegradação	Economicamente atrativo, tratamento publicamente aceito	Processo lento, necessidade de ambiente em condições ótimas, requer nutrientes e controle do ambiente
Processos estabelecidos de recuperação	Separação por membranas	Remove todos os tipos de corante, produz efluente tratado de alta qualidade	Altas pressões, caro, incapacibilidade de tratamento de grandes volumes
	Troca-iônica	Sem perdas de adsorvente na regeneração, efetivo	Restrições econômicas, não é efetivo em corantes dispersos
	Oxidação	Processo rápido e eficiente	Alto custo energético

	Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Processos Emergentes de recuperação	Processos de oxidação avançada	Sem produção de lodo, pouca ou sem consumo de substâncias químicas, eficiente para corantes recalcitrantes	Economicamente inviável, formação de subprodutos, restrições técnicas
	Biossorventes seletivos	Economicamente atrativo, regeneração não é necessária, alta seletividade	Requer modificação química, processo não-destrutivo
	Biomassa	Baixo custo operacional, boa eficiência e seletividade, sem efeito tóxico no microrganismo.	Processo lento, performance depende de fatores externos como pH

O processo de adsorção tem se mostrado um método excelente na remoção de corantes em soluções aquosas, apresentando como vantagens o baixo custo, facilidade técnica de aplicação e maior eficiência do ponto de vista econômico e ambiental em comparação com os métodos convencionais de tratamento.

2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias (adsorvatos) existentes em solução líquida, permitindo separá-las dos demais componentes dessa solução (FOUST *et al.*, 1980). A separação ocorre devido ao fato que diferenças de peso, forma e polaridade do soluto presentes em solução, fazem com que certas moléculas tenham maior afinidade que outras com o adsorvente (McCABE *et al.* 2001).

De acordo com McCABE *et al.* (2001), o soluto desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface sólido-líquido sendo a força motriz do processo a diferença de concentração entre a solução e a superfície do sólido. A seguir, o soluto difunde-se através dos microporos do adsorvente e alcança os sítios ativos, onde é adsorvido.

Segundo RUTHVEN (1984) a retenção do adsorvato pode ocorrer por dois mecanismos distintos:

Adsorção física: É um processo rápido e facilmente reversível que decorre da ação de forças de atração intermolecular fracas entre as moléculas da superfície do adsorvente e as moléculas adsorvidas. Essas interações podem ser do tipo van der Waals e eletrostáticas sendo mais intensas que as forças entre soluto e solvente. O calor de adsorção é pequeno, a energia liberada é ligeiramente maior que a entalpia de condensação da substância adsorvida. A adsorção física pode acontecer em várias camadas sendo sempre exotérmica.

Adsorção química: É resultado de uma interação muito mais intensa do que a adsorção física. São formadas ligações químicas entre as moléculas da superfície do adsorvente e adsorvato, ocorrendo transferência de elétrons. O processo é irreversível e monocamada podendo ser precedido de adsorção física, o calor envolvido é semelhante aos calores de reação. A variação de entalpia é positiva (reação endotérmica), desta forma temperaturas mais elevada favorecem a adsorção.

O desenvolvimento e a aplicação do processo de adsorção não podem ser considerados separadamente do desenvolvimento da tecnologia de fabricação e/ou escolha dos melhores adsorventes, tanto na escala de laboratório como industrial. Estes sorventes podem assumir uma ampla variedade química e diferentes estruturas geométricas de superfície. Essa grande variabilidade dos adsorventes reflete na variedade de suas aplicações industriais ou laboratoriais (DABROWSKI, 2001).

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para a remoção de muitos contaminantes, devido sua eficiência e versatilidade (TANYILDIZI, 2011). Carvão ativado é obtido de materiais que contêm altas quantidades de carbono, possuindo grande capacidade de adsorção, devido principalmente, a sua estrutura porosa (AKSU, 2005).

Embora o carvão ativado, na forma granular ou em pó, apresente boa capacidade de remoção de moléculas orgânicas, existem certas desvantagens que coíbem sua utilização. É muito caro, e quanto maior a qualidade do carvão produzido, maior o custo envolvido no processo. A regeneração do carvão já usado na adsorção, tanto química quanto térmica, envolve altos custos, sendo

impraticável em larga escala, causando consideráveis perdas na quantidade do carvão tratado e produzindo efluente adicional (AKSU, 2005). Desta forma, tem-se buscado novos materiais que apresentem alta capacidade de remoção com baixo custo de obtenção e preparo.

Materiais naturais que estão disponíveis em grandes quantidades, ou resíduos de certas operações industriais e agrícolas, podem possuir potencial adsorvente para diferentes poluentes (FERNANDEZ *et al.*, 2012). Esta classe de adsorventes é conhecida como biossorventes.

2.5.1 Biossorventes

VIJAYARAGHAVAN & YUN (2008) definem o processo de biossorção como remoção de contaminantes, via vários processos físico-químicos, incluindo troca-iônica, complexação, quelação, micro-precipitação entre outros, por materiais inativos/mortos biologicamente. O mecanismo de ligação depende do tipo da biomassa, natureza química do poluente e condições ambientais (pH, temperatura e força iônica).

O processo de remoção de contaminantes por materiais bioadsorvente apresenta-se mais eficiente utilizando biomassas inativas, devido principalmente à conservação dos sítios ativos presente na superfície do material, não havendo necessidade de nutrientes para as atividades metabólicas da célula, e também, a possibilidade de armazenamento por extensos períodos de tempo da biomassa (FAROOQ *et al.*, 2010).

Um dos grandes desafios do processo de biossorção é a escolha adequada do biossorvente. Para a viabilidade econômica do processo, além da capacidade de remoção adequada o biossorvente precisa ser de baixo custo. Para BAILEY *et al.* (1999) e CRINI (2006) biossorventes podem ser considerados de baixo custo quando requerem pouco processamento, são encontrados em abundância na natureza, são subprodutos ou resíduos de processos industriais. Nessa busca por biossorventes cada vez mais eficientes e pouco onerosos, as macrófitas têm recebido atenção especial.

De acordo com ESTEVES (1988) as macrófitas são plantas aquáticas muito flexíveis em relação às condições ambientais, crescendo desde a superfície aquática até ambientes submersos, o que torna sua ocorrência muito ampla.

Espécies dessas plantas, além de contribuírem para a caracterização de ambientes aquáticos, podem ser empregadas como bioindicadoras da qualidade da água, na despoluição de ambientes aquáticos, na alimentação animal, no controle da erosão hídrica, na produção de biomassa, podendo ser usadas ainda como adubo e como variável importante no controle de vetores de doenças de veiculação hídrica (REIDEL¹¹ et al., 2001 citado por CERVELIN, 2010).

Quando o meio aquático em que as macrófitas vivem recebe excesso de nutrientes de processos naturais, de atividades rurais ou mesmo do esgoto doméstico, elas apresentam uma prodigiosa capacidade de reprodução. Nessas situações, tais espécies são em geral consideradas infestantes e nocivas, pois obstruem rios, lagos e represas, impedindo a navegação e alterando o ecossistema aquático (RUBIO et al., 2004).

Como estas plantas aquáticas apresentam elevada área superficial, o que implica em uma enorme capacidade de acumulação de solutos, representa uma biomassa interessante para um possível material biossorvente de poluentes aquáticos (RUBIO et al., 2004).

Desta forma, a excelente capacidade de reprodução (muitas vezes nociva) de muitas espécies de macrófitas, que gera biomassa farta com baixo custo, aliada a característica de elevada área superficial destas plantas, fazem com que esse material desponte como um biossorvente alternativo promissor para o tratamento de efluentes têxteis.

2.5.1.1 *Limnobium spongia*

A *Limnobium spongia* (Figura 2.2), é uma macrófita nativa do sul dos Estados Unidos, sendo encontrada mais frequentemente nas lagoas e lagos da Flórida. É ocasionalmente encontrada crescendo nas águas rasas das lagoas, lagos, valas ou pântanos (MADSEN et al., 1998).

¹¹REIDEL, A. et al. Análise do aumento da biomassa e área ocupada na lâmina d'água por três espécies de macrófitas aquáticas flutuantes. Congresso Brasileiro de Ecologia 5. Porto Alegre, 2001.

Apresenta dois tipos de crescimento um flutuante e outro enraizado. As plantas mais jovens são flutuantes, com folhas em forma de coração na superfície da água. Tais folhas são engrossadas por um tecido esponjoso de ar na parte inferior. As mais antigas são geralmente enraizada na lama. Suas folhas são finas e longas. O caule pode ter até 15,24 cm na forma oval, longa lâmina ou subcircular, a base pode ser dentada ou não (IFAS, 2010).

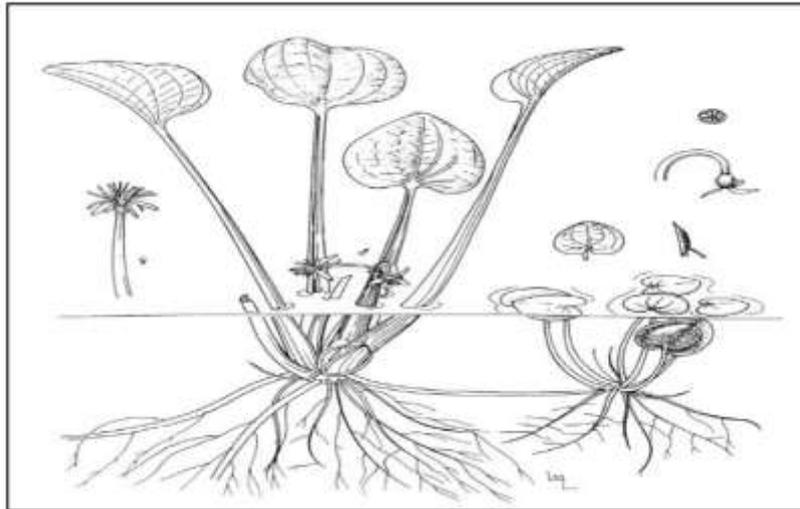


Figura 2.2 – Representação das estruturas da macrófita *Limnobium spongia*. IFAS, Center for Aquatic and Invasive Plants, University of Florida, 1990.

Apesar de ser uma planta nativa, a *Limnobium spongia* pode produzir extensas esteiras flutuantes e criar situações indesejadas em corpos hídricos, como o bloqueio da navegação e alteração da qualidade da água, prejudicando peixes, o habitat dos animais selvagens e o uso recreativo (Figura 2.3) (MADSEN et al.,1998).



Figura 2.3 – Esteiras flutuantes de *Limnobium spongia*. FAS, Center for Aquatic and Invasive Plants, University of Florida, Kerry Dressler, 2001.

2.5.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção representa a velocidade na qual as moléculas de adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente, ou seja, é obtida através da relação entre quantidade do adsorvato removida pelo adsorvente em função do tempo.

A cinética de adsorção depende da interação adsorvente-adsorvato e das condições do sistema e tem sido investigada para controle de poluição dos recursos hídricos (HO, 2004). A velocidade de adsorção de corantes pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração de sais, concentração inicial, agitação, tamanho das moléculas de adsorvato, distribuição do tamanho dos poros e da variabilidade do efluente (SUN & XIANGJING, 1997).

Segundo HO (2004), dois elementos vitais para avaliação de um processo adsortivo são o mecanismo e a velocidade. A taxa de remoção do soluto determina o tempo de residência requerido para a completa realização da adsorção e pode ser obtida através da análise da cinética.

Existem três etapas universalmente reconhecidas no processo de adsorção em superfície sólidas, (i) transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente, (ii) passagem através do filme líquido aderido na superfície e (iii)

interação com os átomos da superfície, seja através de interação química ou física (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), de pseudo-segunda ordem (HO, 2006) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato.

2.5.2.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

De acordo com HO (2004), o modelo cinético de pseudo-primeira ordem é representado pela Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{eq} - q_t) \quad (1)$$

Integrando e utilizando as condições ($t = 0 \rightarrow q = 0$ e $t = t \rightarrow q = q_t$) tem-se:

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

Em que:

q_{eq} - quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (base seca) no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t - quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (base seca) no tempo t (mg g^{-1})

t - tempo de adsorção (min)

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

2.5.2.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo de cinética de pseudo-segunda ordem é representado pela Equação 3 (HO, 2006).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (3)$$

Integrando e utilizando as condições ($t = 0 \rightarrow q = 0$ e $t = t \rightarrow q = q_t$) tem-se:

$$q_t = \frac{k_2 q_{eq}^2 t}{1 + k_2 q_{eq} t} \quad (4)$$

Em que:

q_{eq} - quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (base seca) no equilíbrio (mg.g^{-1})

q_t - quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (base seca) no tempo t (mg.g^{-1})

t - tempo de adsorção (min)

k_2 - constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

2.5.3 Equilíbrio de adsorção (isotermas de equilíbrio)

Equilíbrios de adsorção fornecem informações importantes sobre a variação da concentração da espécie química na fase fluida e a sua concentração no adsorvente a uma temperatura constante. Os dados de equilíbrio são usualmente descritos por equações isotérmicas, as quais possuem parâmetros que expressam as propriedades de superfície e afinidade da espécie química (HO *et al.*, 2002).

Segundo RUTHVEN (1984), a transferência do soluto entre a fase fluida e a superfície do adsorvente ocorre até o ponto em que as velocidades de adsorção e dessorção se tornem iguais. Neste ponto, ocorre o equilíbrio dinâmico, pois a quantidade de soluto que migra da superfície do adsorvente para a solução é a mesma que migra da solução para a superfície do adsorvente.

As informações levantadas pelo estudo das isotermas de equilíbrio são de extrema importância para a seleção de um adsorvente adequado para o processo de interesse, pois revelam a capacidade de remoção do adsorvente para diferentes concentrações da solução que contem o soluto (AKSU, 2005).

McCABE *et al.* (2001) classifica as isothermas em cinco formas típicas, conforme representado na Figura 2.4.

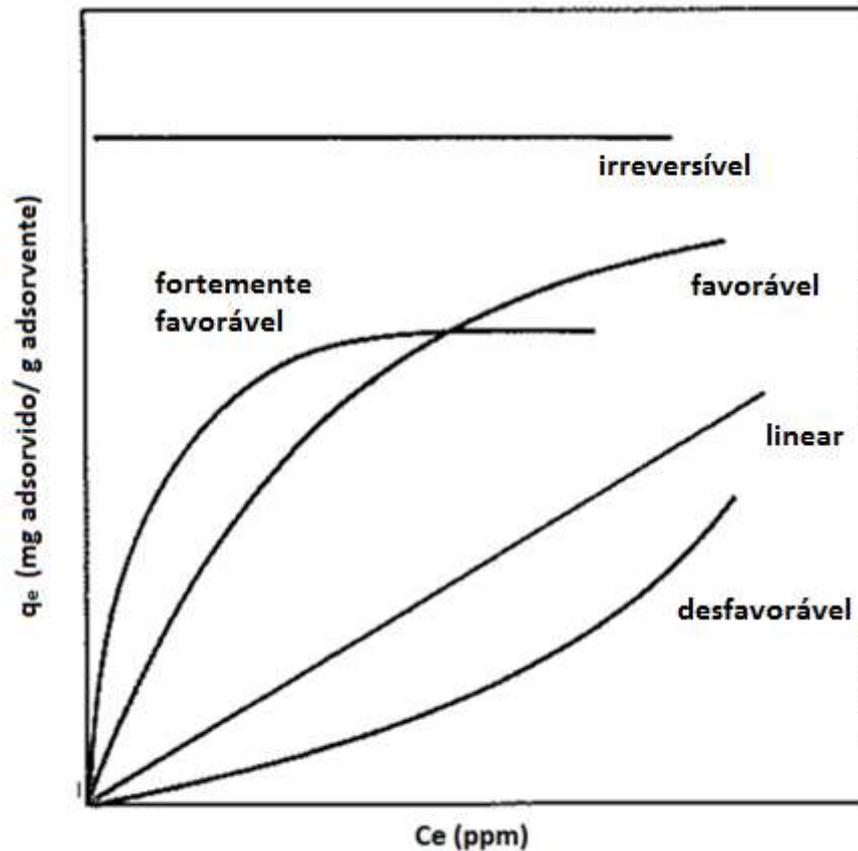


Figura 2.4 – Classificação das isothermas de equilíbrio proposta por McCABE *et al.* (2001).

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isothermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. As isothermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Isothermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável (McCABE *et al.*, 2001).

Muitos modelos são utilizados para representar os dados de equilíbrio experimentais, destes, os mais utilizados são os de Langmuir e Freundlich.

2.5.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por LANGMUIR (1918) demonstrado na Equação 5 supõe que a adsorção ocorre em sítios superficiais e que cada sítio adsorve uma única molécula, não existindo forças de interação entre as moléculas adsorvidas. O modelo possui duas constantes q_m e K . A capacidade máxima de adsorção (q_m) está relacionada à quantidade de sítios ativos. A constante K está relacionada com a energia de adsorção, sendo que elevados valores dessa indicam forte afinidade do íon pelos sítios ativos.

$$q_{eq} = \frac{q_m K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (5)$$

Em que:

C_{eq} - concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1});

q_{eq} - quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

K - constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1});

q_m - quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}).

2.5.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de *Freundlich* (1906) (Equação 6) admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos com energias diferentes. Nesse modelo o adsorvente possui uma cobertura superficial infinita, e a adsorção pode ocorrer em multicamadas. A isoterma de Freundlich é caracterizada por duas constantes K_F e n , relacionadas com a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (6)$$

Em que:

q_{eq} - quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

C_{eq} - concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1})

K_F - parâmetros empíricos de Freundlich

n - assume valores de 0 a 1

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARO DA BIOMASSA

Para estudo do processo de adsorção do corante Preto Reativo 5, foi utilizado como bioissorvente a macrófita *Limnobium spongia*, cultivada no Centro de Tecnologia em Aquicultura e Meio Ambiente/Engenharia de Pesca/Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste).

Após ser coletada, a macrófita foi lavada com sucessivos enxagues de água destilada e seca por 24 h em estufa com circulação de ar na temperatura de 55° C.

3.2 PREPARO DO CORANTE

O corante Preto Reativo 5 da Texpal Química, utilizado no estudo, foi fornecido por uma empresa têxtil local que o utiliza no tingimento de calças jeans. A estrutura química do corante e suas características gerais são apresentadas respectivamente na Figura 3.1 e Tabela 3.1.

Soluções sintéticas do corante foram preparadas em balões volumétricos com água destilada. O pH da solução foi medido e ajustado no pHmetro MPA-210, conforme a necessidade de cada teste. Para o ajuste, utilizou-se soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Durante todo o estudo, foram empregadas diferentes concentrações de corante e valores de pH, desta forma, em cada teste deste trabalho, encontra-se discriminado os valores destes parâmetros.

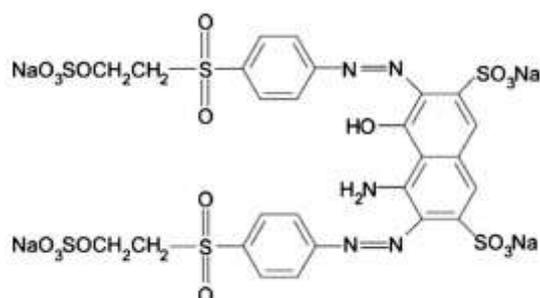


Figura 3.1 – Estrutura molecular do corante Preto Reativo 5 (CUNICO *et al.*, 2009).

Tabela 3.1 – Característica gerais do corante Preto Reativo 5 (CUNICO *et al.*, 2009).

Nome genérico	Reativo Preto 5
Grupo cromóforo	Azo
Comprimento de onda de absorbância máxima	597-599 nm
Massa molecular	991,8 mol g ⁻¹
Fórmula química	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ O ₁₉ S ₆ Na ₄
Classe	Reativo
Grupo reativo	Vinilsufona

3.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

Para determinação da concentração do corante em cada ensaio experimental, foi utilizada a técnica de espectroscopia no ultravioleta e no visível (UV/Vis), no equipamento *Shimadzu UV-1800*. O fundamento da técnica espectrofotométrica é a quantificação da absorção de radiação eletromagnética na região do visível por parte dos compostos coloridos de interesse (SCHIMMEL, 2009).

3.3.1 Determinação do comprimento de onda

Segundo SCHIMMEL (2009) é necessário determinar comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação. Desta forma, foi realizada a busca por esse comprimento de onda específico do corante Preto Reativo 5 na faixa espectral de 350 a 1000 nm utilizando o equipamento *Shimadzu UV-1800*. O valor encontrado foi de 598 nm.

3.3.2 Curva de calibração

Para a obtenção da curva de calibração do corante Preto Reativo 5 foram preparadas soluções com concentrações na faixa de 10 a 200 mg L⁻¹ a partir de uma solução padrão de 200 mg L⁻¹ e água destilada. A leitura foi realizada no comprimento de onda de 598 nm (máxima absorção). De acordo com a lei de

Beer-Lambert, existem faixas em que a relação entre absorvância e concentração é linear. Verificou-se que toda a faixa estudada apresentou esse comportamento. Desta forma foi possível determinar a concentração do corante na faixa entre 10 e 200 mg.L⁻¹ através de leituras das absorvâncias no espectrofotômetro *Shimadzu UV-1800*.

3.3 EFEITO DO PROCESSO DE MOAGEM DO ADSORVENTE

Parte da biomassa de *Limnobiun spongia* disponível, preparada conforme item 3.1, foi moída em Moinho de Facas Marconi. Desta forma, foi possível comparar o potencial de adsorção do corante Preto Reativo 5 pela biomassa inteira e moída.

Para realização do teste, 50 mL de solução de corante com concentração de 300 mg L⁻¹ e pH 3 (preparada de acordo com o item 3.2) foi colocada em contato com 0,3 g de biossorvente (biomassa inteira e moída) em frascos erlenmeyer. Os frascos foram colocados em agitador orbital (*shaker*) Tecnal TE-424 com temperatura controlada de 30° C e agitação de 100 rpm por 48 h.

Após este período, o conteúdo dos frascos erlenmeyer foi retirado e centrifugado (centrífuga Parsec CT-0603) durante 5 min a 3000 rpm. A centrifugação é fundamental para a determinação da concentração final do corante, pois proporciona a separação das partículas de biomassa em suspensão, que causariam erros na leitura de absorvância da solução.

A absorvância do sobrenadante, resultante do processo de centrifugação, foi determinada com o espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 no comprimento de onda de 598 nm. Através da curva de calibração (item 3.2.2), a absorvância foi convertida em concentração. O experimento foi realizado em quadruplicata.

A quantidade de corante removida pelo biossorvente foi calculada pela Equação 10.

$$q_{eq} = \frac{V (C_0 - C_e)}{m} \quad (7)$$

Em que:

q_{eq} - quantidade de corante adsorvida pelo biossorvente no equilíbrio (mg g⁻¹)

V - volume da solução de corante em contato com o biossorvente (L)

C_0 - concentração inicial da solução de corante (mg L^{-1})

C_e - concentração da solução de corante no equilíbrio (mg L^{-1})

m - massa do bioissorvente em base seca (g)

3.4 EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA

A biomassa de *Limnobium spongia* moída de acordo com o item 3.3 foi classificada granulometricamente utilizando sistema de peneiras Tyler de abertura 16, 20, 28 e 35 mesh acopladas no equipamento vibratório (Pavitest).

Neste teste, avaliou-se a influência do tamanho da partícula no processo de adsorção para partículas de diâmetro médio de 0,92 mm, 0,72 mm, 0,51 mm e também para a biomassa moída sem classificação granulométrica.

Em cada erlenmeyer, 50 ml de solução de corante (300 mg L^{-1} e pH 2,5) foi colocada em contato com 0,3 g de biomassa proveniente de cada um dos 4 grupos anteriormente citados.

As demais condições experimentais utilizadas e o método de determinação da quantidade de corante adsorvida pelo bioissorvente foram os mesmos do item 3.3. Os experimentos foram realizados em quadruplicata.

3.5 EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO E BÁSICO DO ADSORVENTE

O pré-tratamento da biomassa de *Limnobiun spongia* foi conduzido da seguinte maneira:

Pré-tratamento ácido: Foram colocadas 24 g de biomassa inteira em contato com 1L de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em béquer de 2 L. O sistema foi posto em agitação por 12 horas com auxílio de um agitador magnético. Após esse período, a biomassa foi retirada e lavada com água destilada para remoção de excesso da solução ácida. Prosseguiu-se com a secagem da biomassa pré-tratada a 60°C por 24 horas em estufa.

Pré-tratamento básico: Para o pré-tratamento básico, o mesmo procedimento foi realizado, apenas substituindo-se a utilização da solução de (H_2SO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Após os dois pré-tratamentos, cada biomassa foi moída e separada no diâmetro médio de 0,720 mm.

Desta forma, foi possível avaliar a influência do pré-tratamento ácido, básico e também a ausência de pré-tratamento no processo de biossorção do corante Preto Reativo 5.

Assim, colocou-se 0,2 g de biomassa com diâmetro médio de 0,720 mm provenientes de cada um dos três grupos acima citados em contato com solução de corante (400 mg L⁻¹ e pH 2,0). As demais condições experimentais utilizadas e o método de determinação da quantidade de corante adsorvida pelo biossorvente foram os mesmos do item 3.3. Os experimentos foram realizados em quadruplicata.

3.6 EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

Para avaliação da influência de velocidade de agitação, colocou-se 0,3 g de biomassa sem pré-tratamento e com diâmetro médio de 0,72 mm em contato com solução de corante (400 mg L⁻¹ e pH 1,5) em frascos erlenmeyer. As demais condições do experimento foram as mesmas do item 3.3, exceto pela variação na velocidade de agitação em cada um dos três grupos testados (50, 100 e 150 rpm). Os experimentos foram realizados em quadruplicata.

3.7 ANÁLISE MULTIVARIÁVEL DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS pH E TEMPERATURA

A metodologia de superfície de resposta foi usada para obtenção de um modelo matemático empírico que representasse a influência dos fatores pH e temperatura no processo de adsorção do corante Preto Reativo 5 pela biomassa *Limnobium spongia*.

Para determinação da superfície de resposta pelo método de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), 5 níveis das variáveis temperatura e pH foram testados. As condições experimentais utilizadas foram as seguintes: solução de corante com concentração de 500 mg L⁻¹, 0,2 g de biomassa sem pré-tratamento com diâmetro de 0,72 mm, agitação de 100 rpm. A temperatura do

processo e pH da solução assumiram os valores apresentados na Tabela 3.1. Os procedimentos para determinação da concentração de corante removida em cada ensaio são os mesmos do item 3.3

Tabela 3.2 - Variáveis codificadas e reais para planejamento DCCR

Variáveis	Níveis				
	(-1,414)	(-1)	0	(+1)	(+1,414)
T (°C)	20,9	25	35	45	49,1
pH	0,8	1,2	2,2	3,2	3,6

3.8 ESTUDO DA CINÉTICA

As cinéticas de adsorção do corante Preto Reativo 5 pela biomassa de *Limnobium spongia* foram determinadas para as temperaturas de 20 e 50°C. Em cada ensaio, 0,10 g de biomassa foram colocadas em contato com 50 mL de solução de corante (500 mg L⁻¹ e pH 1) em frascos erlenmeyer. Em intervalos de tempo pré-determinados, amostras foram retiradas e centrifugadas. Os experimentos foram realizados em duplicata. A quantidade de corante removida de corante pelo adsorvente em cada intervalo de tempo foi calculada pela Equação 8.

$$q_t = \frac{V (C_0 - C_t)}{m} \quad (8)$$

Em que:

q_t - quantidade de corante adsorvida pelo bioissorvente no tempo t (mg g⁻¹)

V - volume da solução de corante em contato com o bioissorvente (L)

C_0 - concentração inicial da solução de corante (mg L⁻¹)

C_t - concentração da solução de corante no tempo t (mg L⁻¹)

m - massa do bioissorvente em base seca (g)

Os dados cinéticos foram ajustados de acordo com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, equações (2) e (4) respectivamente, utilizando ajuste não-linear dos parâmetros através do método dos mínimos quadrados no software *OriginPro 8*.

3.9 ESTUDO DO EQUILÍBRIO (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO)

As isotermas de equilíbrio foram obtidas através da variação da quantidade de biomassa utilizada nos ensaios de adsorção (variação de 0,05 a 0,40 g). Em cada ensaio, a biomassa foi colada em contato com 50 mL de solução de corante (500 mg L^{-1} e pH 1) em frascos erlenmeyer. As isotermas foram determinadas nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C , com agitação de 100 rpm em um período de 24 h. Os demais procedimentos foram realizados conforme o item 3.3. Cada isoterma foi obtida em duplicata.

Os dados de equilíbrio foram ajustados de acordo com os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, equações (5) e (6) respectivamente. Para determinação dos parâmetros destes modelos, foi utilizado o método de ajuste não-linear dos mínimos quadrados no software *OriginPro 8*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EFEITO DO PROCESSO DE MOAGEM DO ADSORVENTE

A comparação da capacidade de biossorção do corante Preto Reativo 5 com biomassa inteira e moída da macrófita *Limnobium spongia* é apresentada na Figura 4.1.

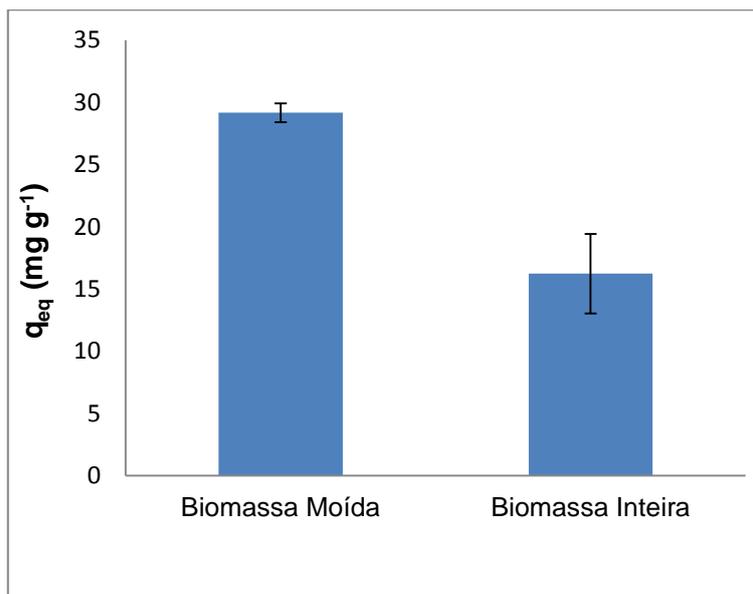


Figura 4.1 - Quantidade média de corante adsorvido e seu desvio padrão para biomassa de *Limnobium spongia* moída e inteira ($m = 0,3\ g$, $V = 50\ mL$, $C_0 = 300\ mg\ g^{-1}$, $T = 30^{\circ}C$, $pH\ 2$, $100\ rpm$, $48\ h$).

Para avaliação estatística da influência de cada um dos grupos testados (biomassa inteira e moída), realizou-se a Análise de Variância (ANOVA) dos valores obtidos no experimento através do *Software Statistica 8.0*. A Tabela 4.1 apresenta essa análise.

Tabela 4.1 - Análise de Variância (ANOVA) para efeito da moagem do biossorvente na adsorção do corante com nível de confiança de 95%.

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	$F_{tratamento}$	$F_{tabelado}$
Tratamento	334,111	1	334,111	61,99	5,99
Resíduos	32,338	6	5,390		
Total	366,449	7			

O valor do parâmetro estatístico $F_{\text{tratamento}}$ (61,99) foi maior do que o F_{tabelado} (5,99), a hipótese que afirma que os grupos testados (biomassa inteira e moída) não influenciam na quantidade de corante adsorvida é rejeitada, ou seja, a quantidade de corante Preto Reativo 5 removida pela biomassa moída é diferente e maior do que a quantidade removida pela biomassa inteira da macrófita *Limnobium spongia*.

Desta forma, pode-se afirmar estatisticamente que no intervalo de confiança de 95%, a moagem influencia significativamente o processo de adsorção.

Este efeito pode ser explicado pelo fato de que moída, a biomassa tem sua área superficial aumentada em relação à biomassa inteira. Como a área superficial constitui fator determinante no processo de bioadsorção (AKSU, 2005), a biomassa moída apresentou melhores resultados do que a biomassa inteira.

Observa-se também que o desvio padrão da adsorção com biomassa inteira é maior do que a moída. A biomassa inteira apresenta maior heterogeneidade e para mesmas quantidades de massa pesadas, devido a forma variável da macrófita (RUBIO *et al.*, 2004), diferentes áreas superficiais podem ser encontradas, explicando assim a maior variação da quantidade de corante removida na biomassa inteira em relação a biomassa moída.

Assim, como a biomassa moída apresentou melhores resultados do que a biomassa de *Limnobium spongia* inteira, toda a biomassa disponível para estudos foi moída.

4.2 EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA

Como foi observado no item 4.1, a macrófita de *Limnobium spongia* apresenta maior potencial de remoção do corante Preto Reativo 5 moída do que inteira. Desta forma, deseja-se avaliar se diferentes frações granulométricas classificadas, provenientes do grupo moído da macrófita, apresentam diferenças significativas de remoção do corante.

Os resultados de corante adsorvido em função da granulometria da biomassa moída encontram-se na Figura 4.2

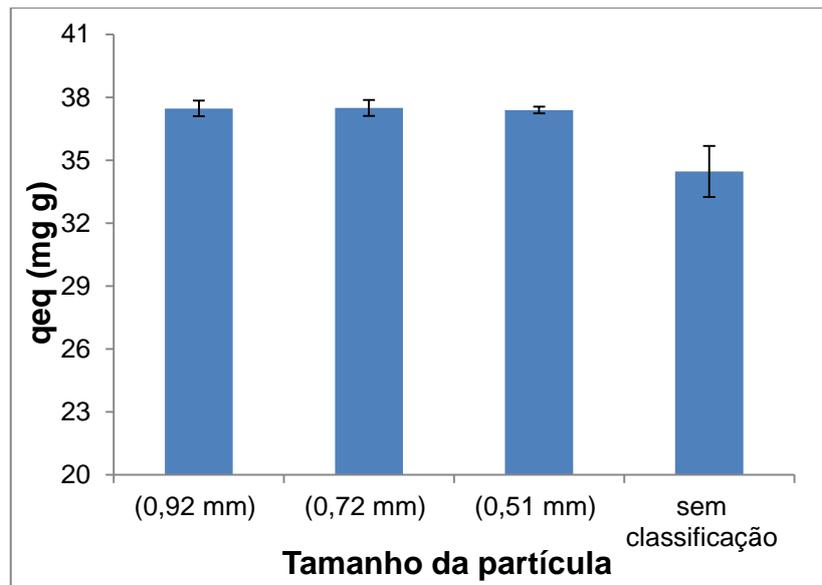


Figura 4.2 - Quantidade média de corante adsorvido e seu desvio padrão para biomassa de *Limnobium spongia* com diferentes tamanhos de partículas ($m = 0,3 \text{ g}$, $V = 50 \text{ mL}$, $C_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH } 2,5$, 100 rpm , 48 h).

Para avaliação estatística da influência de cada um dos grupos testados (diferentes diâmetros médios de partículas), realizou-se a análise de variância (ANOVA) dos valores obtidos no experimento através do Software Statistica 8.0 com nível de significância de 95%. A Tabela 4.2 apresenta essa análise.

Tabela 4.2 - Análise de Variância (ANOVA) para efeito do tamanho do biossorvente na adsorção do corante com nível de confiança de 95%.

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	$F_{\text{tratamento}}$	F_{tabelado}^*
Tratamento	26,72	3	8,91	19,74	3,49
Resíduos	5,42	12	0,45		
Total	366,449	15			

*Obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos, (BARROS et al., 2010).

Como $F_{\text{tratamento}}$ (19,74) é maior do que o F_{tabelado} (3,49), a hipótese que afirma que os grupos testados (diferentes tamanhos de partículas) não influencia na quantidade de corante adsorvida é rejeitada, ou seja, existem diferenças na quantidade de corante Preto Reativo 5 removida pelos diferentes grupos testados.

Como existem mais de dois grupos testados, faz-se necessário comparar todos os grupos para determinar quais apresentam diferenças significativas entre si.

Para este procedimento, foi utilizado o Teste de Tukey com nível de confiança de 95% no *Software Statistica 8.0*[®]. O resultado se encontra da Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tamanhos de partículas empregados na adsorção com nível de significância de 95%.

	A (37,48)*	B (37,50)	C (37,40)	D (34,48)
A (37,48)		9,999.10 ⁻¹	9,986.10 ⁻¹	3,675.10⁻³
B (37,50)	(9,999.10 ⁻¹)**		9,966.10 ⁻¹	3,541.10⁻³
C (37,40)	9,986.10 ⁻¹	9,966.10 ⁻¹		4,154.10⁻⁴
D (34,48)	3,675.10⁻³	3,541.10⁻³	4,154.10⁻⁴	

A: Grupo estatístico que representa o diâmetro de partícula de 0,92 mm

B: Grupo estatístico que representa o diâmetro de partícula de 0,72 mm

C: Grupo estatístico que representa o diâmetro de partícula de 0,51 mm

D: Grupo estatístico que representa a biomassa moída sem classificação granulométrica

* Os valores ao lado dos grupos indicam a média de remoção do corante para cada tratamento, em mg g⁻¹

** Os valores na intersecção dos grupos representam os p-valores para comparação das médias

Os valores nas intersecções dos grupos que se encontram em negrito demonstram que, existem diferenças significativas entre os respectivos grupos (p-valor < 0,05).

Observa-se que os grupos: A (diâmetro médio de 0,92 mm), B (diâmetro médio de 0,72 mm) e C (diâmetro médio de 0,51 mm) não apresentam diferenças significativas entre si, porém apresentam diferenças significativas com o grupo da biomassa apenas moída (não separada granulometricamente).

CHU & CHEN (2002) estudando o processo de adsorção do corante Amarelo Básico 24 usando loto ativado, nas faixas granulométricas de 75-150, 150-300, 300-600, 600-1180 µm, observaram que a quantidade de remoção do corante aumentava com o decréscimo do tamanho das partículas. Este comportamento foi atribuído ao fato de que partículas menores apresentam maior área superficial. Desta forma, pode-se concluir que as diferenças entre as áreas superficiais dos grupos avaliados (A, B e C) não são suficientes para provocarem alterações na capacidade de adsorção e a homogeneidade do tamanho da

partícula em cada grupo torna os desvios padrões desses grupos pequenos. No caso do grupo D, não ocorre essa homogeneidade, pois a biomassa apenas moída apresenta uma grande variação no tamanho das partículas, algumas passam pelo processo de moagem com grandes granulometrias. Isto explica o menor valor de remoção e também o maior desvio padrão em relação à média.

Conforme o exposto, para continuação dos experimentos, foi utilizada a biomassa de *Limnobium spongia* moída e classificada com tamanho médio de partícula de 0,72 mm.

4.3 EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DA BIOMASSA

Tratamentos químicos da biomassa podem aumentar a capacidade de biossorção da mesma (AKSU, 2005). Desta forma, decidiu-se testar o pré-tratamento da biomassa de duas formas distintas: com solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e solução de $NaOH$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 4.3 representa a remoção de corante para os diferentes pré-tratamentos químicos da biomassa de *Limnobium spongia* testados.

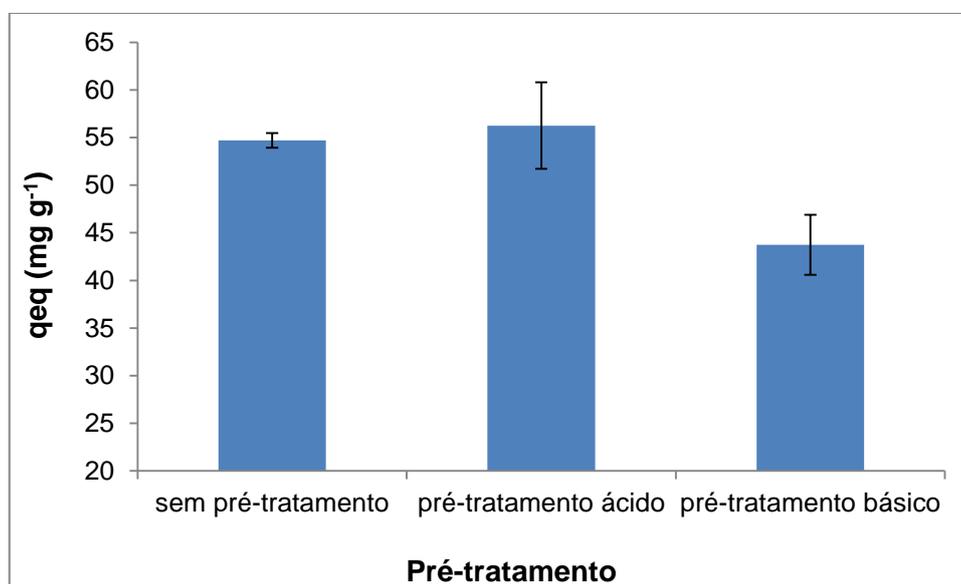


Figura 4.3 - Quantidade média de corante adsorvido e seu desvio padrão para biomassa de *Limnobium spongia* pré-tratada ($d_m = 0,72 \text{ mm}$, $m = 0,2 \text{ g}$, $V = 50 \text{ mL}$, $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH } 2$, 100 rpm , 48 h).

Para avaliação estatística da influência dos diferentes pré-tratamentos e também da ausência dos mesmos, efetuou-se a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 95% dos valores obtidos no experimento através do Software Statistica 8.0. Os resultados se encontram na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Análise de variância para efeito do pré-tratamento do bioissorvente na adsorção do corante com nível de significância de 95%.

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	F_{tratamento}	F_{tabelado}*
Tratamento	371,41	2	185,70	17,89	4,26
Resíduos	93,40	9	10,38		
Total	464,81	11			

*Obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos, (BARROS et al., 2010).

Como o valor de $F_{\text{tratamento}}$ (17,89) é maior do que o F_{tabelado} (4,26), a hipótese que afirma que os grupos testados (pré-tratamentos da biomassa) não influenciam na quantidade de corante adsorvida é rejeitada, ou seja, existem diferenças na quantidade de corante Preto Reativo 5 removida de acordo com o pré-tratamento avaliado.

Desta forma, necessita-se comparar os respectivos grupos para determinar quais apresentam diferenças significativas entre si. Para este procedimento, foi utilizado o Teste de Tukey com nível de confiança de 95% no Software Statistica 8.0. O resultado se encontra da Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes pré-tratamentos da biomassa com nível de significância de 95%.

	A (54,70)*	B (56,25)	C (43,75)
A (54,70)		(7,80.10 ⁻¹)	(2,62.10 ⁻³)
B (56,25)	(7,80.10 ⁻¹)**		(1,15*10 ⁻³)
C (43,75)	(2,62.10 ⁻³)	(1,15.10 ⁻³)	

A: Grupo estatístico que representa a biomassa sem pré-tratamento

B: Grupo estatístico que representa a biomassa pré-tratada com ácido

C: Grupo estatístico que representa a biomassa pré-tratada com base

* Os valores ao lado dos grupos indicam a média de remoção do corante para cada tratamento, em mg g⁻¹

** Os valores na intersecção dos grupos representam os p-valores da comparação das médias

Os valores em negrito nas intersecções dos grupos (p -valor $< 0,05$) indicam que existem diferenças significativas entre os respectivos pré-tratamentos.

Observa-se que o pré-tratamento com o ácido e a ausência de pré-tratamento apresentaram resultados de remoção equivalentes estatisticamente, sendo ambos superiores ao pré-tratamento básico.

A superfície dos materiais adsorventes apresentam diversos grupos químicos que são responsáveis pelas interações eletrostáticas e/ou químicas que permitem que o fenômeno de adsorção ocorra (DABROWSKI, 2001). Substâncias como H_2SO_4 ou NaOH podem provocar alterações nesses grupos, melhorando ou prejudicando a adsorção da substância de interesse (FU & VIRARAGHAVAN, 2002).

FU & VIRARAGHAVAN (2002) utilizaram soluções de várias substâncias químicas (entre elas NaOH, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) no pré-tratamento da biomassa do fungo *A. niger* para remoção de corante aniônico Vermelho Congo. Os resultados mostraram que o pré-tratamento com H_2SO_4 aumentou de forma sutil a capacidade de bioadsorção enquanto que o pré-tratamento com NaOH diminuiu de forma mais intensa a capacidade de bioadsorção. Eles explicaram esse decréscimo de remoção pelo fato que o pré-tratamento com NaOH gera sítios aniônicos na superfície do bioadsorvente aumentando assim a repulsão entre a superfície e o corante. De forma análoga, o aumento da remoção com o pré-tratamento com H_2SO_4 seria causado pelo aumento dos sítios de carga positiva na superfície.

O comportamento de adsorção do corante Preto Reativo 5 pela macrófita *Limnobium spongia* foi semelhante. Por ser um corante de carga negativa, o pré-tratamento da biomassa com NaOH diminuiu significativamente a remoção do corante, todavia, o pré-tratamento com H_2SO_4 que aumenta o número de sítios positivos na superfície do adsorvente não aumentou significativamente a capacidade de bioadsorção do processo.

Como nenhum pré-tratamento avaliado aumenta a capacidade de remoção do corante Preto Reativo 5 pela macrofita *Limnobium spongia*, não há justificativa para efetuação desses pré-tratamentos. Assim os experimentos subsequentes foram conduzidos com biomassa sem pré-tratamento.

4.4 EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

Segundo AKSU (2005), no processo de adsorção em batelada, a escolha de uma velocidade de agitação adequada é importante para superar a resistência externa de transferência de massa, aumentando assim a eficiência do processo. Desta forma, a agitação é um parâmetro relevante que deve ser estudado.

Os resultados da remoção do corante Preto Reativo 5 pela biomassa de *Limnobium spongia* nas diferentes velocidades de agitação testadas são apresentados na Figura 4.4.

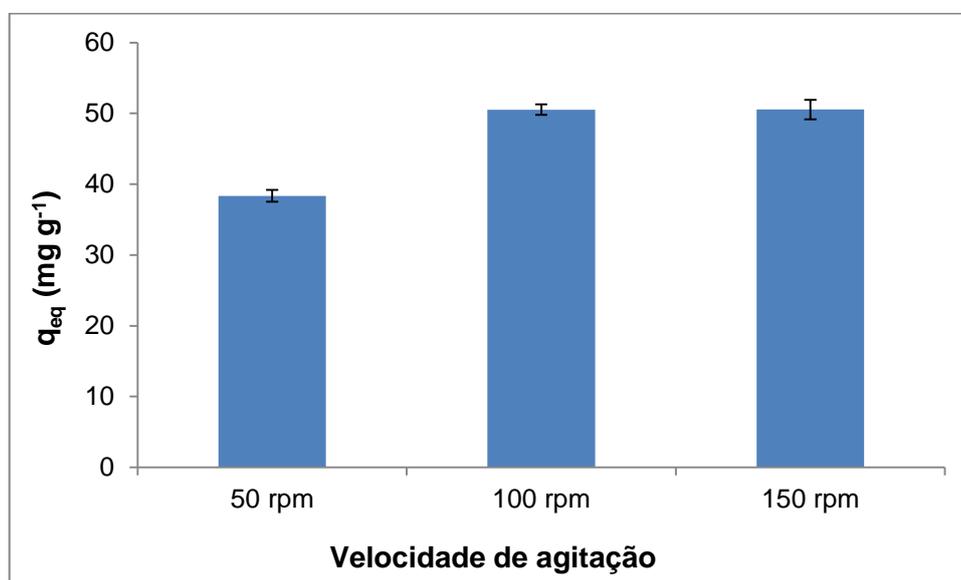


Figura 4.4 - Quantidade média de corante adsorvido e seu desvio padrão para diferentes velocidades de agitação ($d_m = 0,72\ mm$, $m = 0,2\ g$, $V = 50\ mL$, $C_0 = 400\ mg\ L^{-1}$, $T = 30^\circ C$, $pH\ 1,5$, $50 - 150\ rpm$, $48\ h$).

Para avaliação estatística da influência da velocidade de agitação na remoção do corante Preto Reativo 5, foi realizada a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 95% dos valores obtidos no experimento através do Software Statistica 8.0. A Análise de Variância se encontra disponível na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Análise de Variância (ANOVA) para efeito da velocidade de agitação na adsorção do corante com nível de confiança de 95%.

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	$F_{\text{tratamento}}$	F_{tabelado}^*
Tratamento	396,09	2	198,05	189,07	4,26
Resíduos	9,43	9	1,05		
Total	405,52	11			

*Obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos, (BARROS et al., 2010).

Como o valor de $F_{\text{tratamento}}$ (189,07) é maior do que o F_{tabelado} (4,26), a hipótese que afirma que os grupos testados (diferentes velocidades de agitação) não influencia na quantidade de corante adsorvida é rejeitada, ou seja, existem diferenças na quantidade de corante Preto Reativo 5 removida de acordo com o velocidade de agitação avaliada.

Como existem mais de dois grupos testados, faz-se necessário comparar todos os grupos para determinar quais apresentam diferenças significativas entre si.

Para este procedimento, foi utilizado o Teste de Tukey com nível de confiança de 95% no *Software Statistica 8.0*[®]. O resultado se encontra da Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Teste de Tukey para comparação entre as médias das diferentes velocidades de agitação utilizadas nos ensaios de adsorção com nível de confiança de 95%.

	A (38,35)*	B (50,53)	C (50,55)
A (38,35)		$1,83 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-4}$
B (50,53)	$(1,83 \cdot 10^{-4})^{**}$		$9,99 \cdot 10^{-1}$
C (50,55)	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$9,99 \cdot 10^{-1}$	

A: Grupo estatístico que representa o processo de agitação em 50 rpm

B: Grupo estatístico que representa o processo de agitação em 100 rpm

C: Grupo estatístico que representa o processo de agitação em 150 rpm

* Os valores ao lado dos grupos indicam a média de remoção do corante para cada tratamento, em mg g^{-1}

** Os valores na intersecção dos grupos representam os p-valores para comparação das médias

Os valores em negrito nas intersecções dos grupos ($p\text{-valor} < 0,05$) indicam que existem diferenças significativas entre as respectivas velocidades de agitação

empregadas. De acordo com o Teste de Tukey a velocidade de agitação de 100 rpm é equivalente a agitação de 150 rpm na eficiência de remoção do corante. Na velocidade de 50 rpm, a quantidade de corante removida é significativamente menor.

CHU & CHEN (1992) investigando o efeito da velocidade de agitação na bioadsorção de corante Amarelo Básico 24 com lodo ativado observaram um aumento de 18 para 53 mg g⁻¹ com um aumento de velocidade de agitação de 40 para 160 rpm. Estes resultados mostraram que existe uma camada limite que cerca as partículas de biomassa e que diminui com o aumento da velocidade de agitação.

Observou-se que o aumento da velocidade de agitação de 50 rpm para 100 rpm provocou um aumento na quantidade de corante Preto Reativo 5 removido pela biomassa de *Limnobium spongia* de 38 mg g⁻¹ para 50 mg g⁻¹. O aumento para 150 rpm não alterou significativamente a quantidade de corante removida em relação a velocidade de agitação de 100 rpm.

Este resultado indica que, na velocidade de agitação de 100 rpm, a camada limite formada pelo filme de fluido estagnado foi reduzida ao máximo, encerrando a limitação de transferência de massa externa ao fluido.

Para diminuição de gastos energéticos, a menor velocidade testada que minimizou a transferência de massa por difusão externa (100 rpm), foi empregada nos testes seguintes.

4.5 ANÁLISE MULTIVARIÁVEL DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA E pH

A temperatura e o pH são fatores que podem apresentar grande influência em boa parte dos processos de adsorção, não somente na remoção de corantes, mas também na remoção de metais pesados e outros solutos de interesse .

Desta forma, devido à importância destes dois parâmetros no processo de adsorção, realizou-se o estudo em conjunto (estudo multivariável). Testes de temperatura e pH univariáveis não seriam capazes de determinar as possíveis interações entre os parâmetros citados.

Para estudo da temperatura e pH, foi utilizado o planejamento DCCR, Delineamento Central de Composto Rotacional que permite determinar a influência de cada uma das variáveis e a possível interação entre elas, gerando um modelo matemático empírico, quadrático, com validade na faixa testada experimentalmente (BARROS et al., 2010).

A temperatura foi avaliada no intervalo de 20 a 50°C enquanto que o pH foi avaliado no intervalo 0,8 a 3,6.

Procurou-se estudar valores de temperatura próximos à temperatura ambiente que possibilitassem a viabilidade econômica do processo de bioadsorção do ponto de vista de gastos energéticos.

HU (2002) demonstrou que o pH ideal de bioadsorção para 11 diferentes corantes reativos usando células de *Aeromonas sp.* é ácido. Foi observado que a remoção dos corantes decaía com o aumento do pH das soluções de corantes, sugerindo uma maior interação entre os ânions do corante com a superfície positivamente carregada das bactérias no meio ácido. VIJAYARAGHAVAN & YUN (2008) sugerem que condições extremamente ácidas favorecem a bioadsorção de corantes reativos.

Desta forma, para estudo de bioadsorção do corante Preto Reativo 5 pela macrófita *Limnobium spongia*, foram testados valores baixos de pH.

A Tabela 4.8 demonstra a matriz do planejamento DCCR, apresentando os valores codificados e reais das variáveis temperatura e pH e a quantidade de corante Preto Reativo 5 removida para cada configuração T *versus* pH testada.

Tabela 4.8 - Matriz do planejamento DCCR com quadruplicata no ponto central em seus valores codificados e reais.

Ensaio	Variáveis			Respostas	
	x1	T (°C)	x2	pH	q _{eq} (mg g ⁻¹)
1	-1	25	-1	1,2	62,1
2	1	45	-1	1,2	70,3
3	-1	25	1	3,2	16,7
4	1	45	1	3,2	23,4
5	0	35	0	2,2	44,1
6	0	35	0	2,2	43,5
7	0	35	0	2,2	45,0
8	0	35	0	2,2	44,3
9	-1,41	20,9	0	2,2	35,2
10	0	35	1,41	3,6	4,90
11	1,41	49,1	0	2,2	51,3
12	0	35	-1,41	0,8	88,9

Na Tabela 4.8 verifica-se que os resultados demonstraram que ambas as variáveis estudadas afetam a capacidade de remoção do Corante Preto Reativo 5 pela macrófita *Limnobium spongia*.

Na temperatura de 35°C, a diminuição do valor de pH de 3,6 para 0,8 provoca um aumento na quantidade de corante removida de 4,9 para 88,9 mg g⁻¹, e de forma geral, em todas as temperaturas estudadas, o remoção aumenta de forma intensa com a diminuição de pH.

Observou-se na Tabela 4.8 que as maiores quantidades de corante removidas aconteceram nos ensaios em que faixa de pH utilizada era extremamente ácida, concordando com os resultados obtidos por VIJAYARAGHAVAN & YUN (2008) na remoção do mesmo corante utilizando como bioissorvente a alga *Laminaria sp.*

CERVELIN *et. al* (2011) estudando a bioissorção do corante reativo Azul 5G pela biomassa da macrófita *Salvinia sp.* verificaram que a melhor condição de remoção do corante ocorreu em pH 1.

No processo de bioissorção do corante reativo Laranja 16, a biomassa seca de *Rhizopus arrhizuss* apresentou capacidade máxima de remoção em pH 2

devido ao fato de estar positivamente carregada em pH ácido e a natureza aniônica do corante reativo (O'MAHONY *et al.*, 2002).

MALL *et al.*, (2006) argumenta que o pH altera o processo adsorptivo por meio de dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente. Com o aumento do pH do sistema, o número de sítios carregados positivamente na superfície do adsorvente diminui e o número de sítios carregados negativamente aumenta, existindo a competição entre OH⁻ e o ânion do corante pelos sítios positivos do adsorvente. Além disso, para valores altos de pH, existe repulsão elétrica entre a superfície do adsorvente negativamente carregada com os íons negativos do corante.

Conforme a Tabela 4.8 os resultados mostraram que o aumento de temperatura favorece a remoção do corante Preto Reativo 5 pela biomassa da macrófita *Limnobium spongia*. Para pH 1,2, a quantidade de corante removida aumentou de 62,1 para 70,3 mg g⁻¹ com o aumento de temperatura de 25 para 45°C e em pH 3,2 a quantidade de corante removida aumentou de 16,7 para 23,4 mg g⁻¹. Nota-se que a intensidade do aumento de remoção do corante pelo aumento da temperatura é muito inferior ao aumento pela diminuição do pH.

CERVELIN (2010) concluiu que o aumento da temperatura melhorou de forma discreta a capacidade de remoção do corante Azul 5G pela macrófita *Salvinia sp.* WANG & ZHU (2006) observaram que o aumento na temperatura proporcionou um aumento da quantidade de corantes básicos e reativos adsorvidos em carvão.

Este comportamento de melhora na adsorção com aumento de temperatura é característica de processos endotérmicos (WANG & ZHU, 2006).

Processos endotérmicos têm como justificativa a barreira energética necessária para a formação do complexo ativado adsorvente/adsorvato (HAMEED *et al.*, 2007). Processos exotérmicos são menos comuns e ocorrem quando há a diminuição da interação adsorvente/adsorvato (IQBAL & ASHIQ 2007).

Para confirmação estatística da influência das variáveis temperatura e pH no processo de biossorção do corante Preto Reativo 5 utilizou-se do Gráfico de Pareto, obtido através do software Statistica 8.0 com nível de confiança de 95%. O Gráfico de Pareto representa a razão entre o valor estimado e o respectivo

desvio padrão para cada parâmetro avaliado. As letras maiúsculas entre parênteses (L) e (Q) denotam respectivamente a relação linear e quadrática do modelo. Para ser estatisticamente significativo, a coluna que representa o parâmetro deve estar à direita da linha pontilhada que denota o p-valor (0,05).

A Figura 4.5 apresenta o gráfico de Pareto obtido no planejamento DCCR para avaliação das variáveis estudadas.

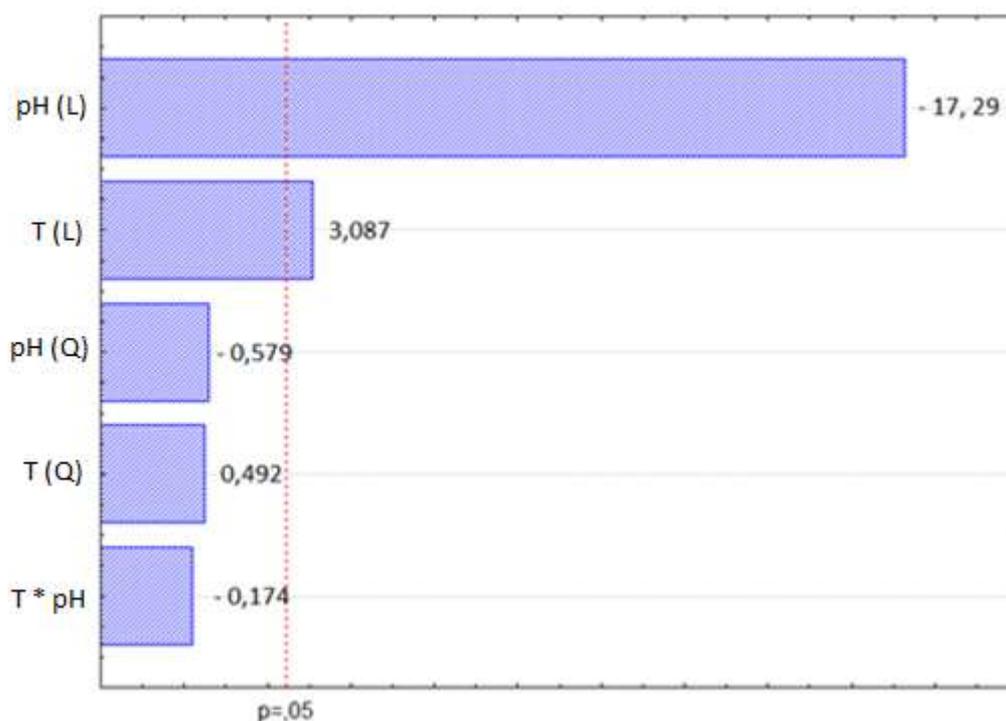


Figura 4.5 - Gráfico de Pareto obtido no planejamento DCCR para avaliação das variáveis temperatura e pH na adsorção de corante Preto Reativo 5 pela macrófita *Limnobium spongia*

Observa-se que a dependência funcional da remoção do corante Preto Reativo 5 pela macrófita *Limnobium spongia* é linear com relação ao pH e temperatura. Os termos quadráticos e também a interação entre os parâmetros pH e temperatura não são significativos estatisticamente.

Comprova-se que as variáveis temperatura e pH são independentes, ou seja, não existe interação entre as mesmas. Isto implica que, se os testes para influência de pH e temperatura fossem realizados isoladamente (univariável), os resultados obtidos seriam os mesmos.

De acordo com o Gráfico de Pareto, conclui-se que a influência do pH na remoção do corante é muito maior do que a da temperatura na faixa estudada. O

valor negativo para pH denota que o aumento do mesmo provoca a diminuição da quantidade de corante removida.

A metodologia DCCR permite a geração de um modelo matemático quadrático que representa a remoção de corante em função das variáveis pH e temperatura. Para a validação estatística do modelo, é necessária a realização da Análise de Variância (ANOVA) da equação do modelo ajustado aos dados. A Tabela 4.9 apresenta este estudo.

Tabela 4.9 – Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência da temperatura e pH na remoção do corante Preto Reativo 5 utilizando a macrófita *Limnobium spongia* com nível de confiança de 95%.

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	F _{tratamento}	F _{tabelado} *
Regressão	5753,98	5	1150,80	61,84	4,39
Resíduos	111,63	6	18,61		
Total	5865,61	11			

*Obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos, (BARROS et al., 2010).

Como estatisticamente F_{tratamento} (61,4) é maior do que o F_{tabelado} (4,39), a hipótese que afirma que o modelo matemático ajustado para representar a quantidade de corante adsorvida em função do pH e temperatura não se adequa aos dados experimentais é rejeitada, ou seja, no intervalo de confiança de 95% o modelo gerado representa o processo de biossorção do corante Preto Reativo 5 pela macrófita *Limnobium spongia* em função do pH e temperatura de forma adequada. A Equação 9 representa o modelo matemático ajustado aos dados do planejamento.

$$q_{eq} = (44,24 \pm 2,16) + (4,71 \pm 1,53) * T - (26,50 \pm 1,53) * pH \quad (9)$$

A superfície de resposta da Equação (9) nos intervalos de temperatura e pH válidos para o modelo ajustado se encontra na Figura 4.6.

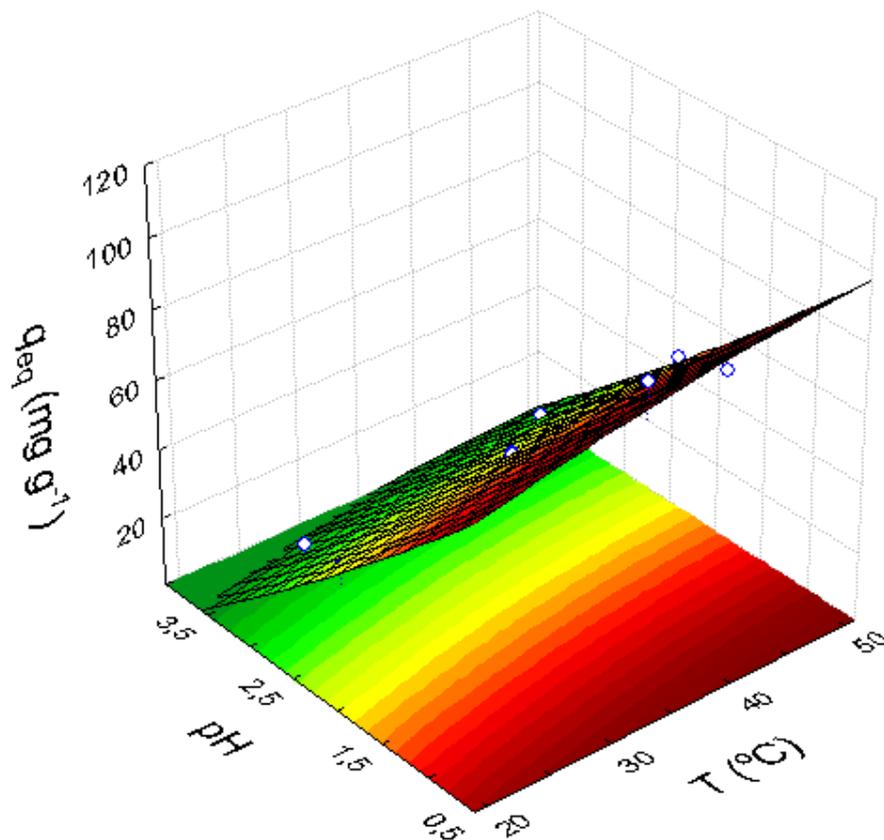


Figura 4.6 - Superfície de resposta da quantidade de corante adsorvida em função do pH e temperatura ($d_m = 0,72$ mm, $m = 0,2$ g, $V = 50$ mL, $C_0 = 500$ mg g⁻¹, 100 rpm, 48 h).

A superfície de resposta do modelo demonstra que a quantidade de corante adsorvida aumenta na direção da diminuição do pH e aumento da temperatura. Para valores de pH próximos de 4, a quantidade de corante Preto Reativo 5 removida é praticamente nula. Para temperatura próxima de 50°C e pH 0,5 a quantidade de corante removida é máxima na região estudada, estando próxima de 100 mg g⁻¹. Desta forma, não existe ponto ótimo na região estudada, mas sim uma indicação do caminho. Do ponto de vista prático, isto não altera a aplicabilidade dos resultados, pois para valores de pH menores que 1 e temperaturas maiores que 50°C, os custos e/ou dificuldades técnicas poderiam não justificar o estudo daquela região.

A inclinação acentuada da superfície em relação ao eixo do pH demonstra a grande influência deste parâmetro no processo de biossorção, que de fato, é muito maior que o da temperatura, na qual, a inclinação se apresenta de forma sutil.

Para prosseguimento dos experimentos, o pH utilizado foi o de valor 1, a temperatura ainda foi avaliada nos estudos cinéticos e de equilíbrio conforme discriminado nos itens seguintes.

4.6 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para avaliação da cinética de biossorção do corante Preto Reativo 5 pela biomassa da macrófia *Limnobium spongia* foram empregadas duas temperaturas: 20 e 50°C. Os resultados são apresentados na Figura 4.7.

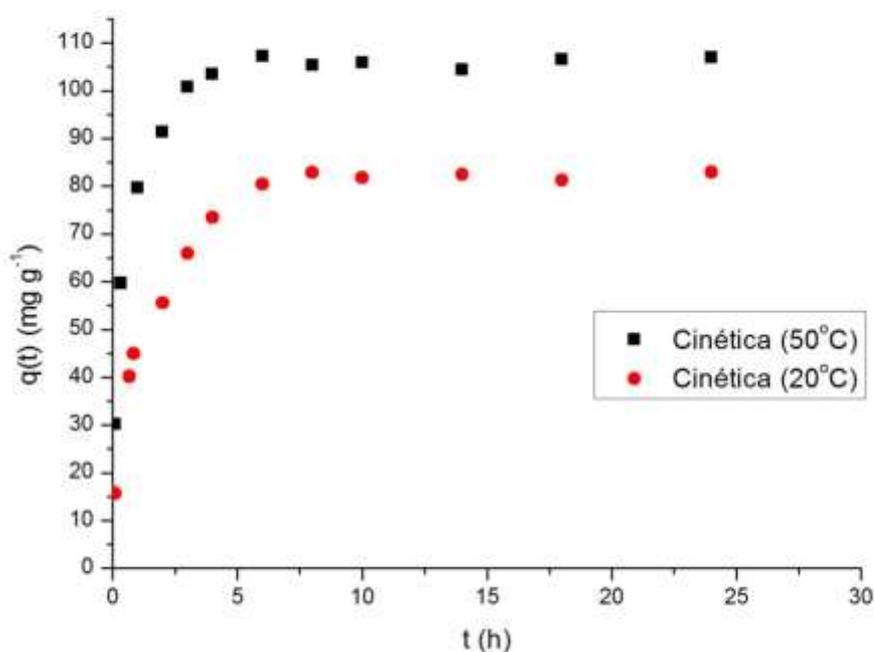


Figura 4.7 - Dados experimentais de cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 pela biomassa de *Limnobium spongia* nas temperaturas de: 20 e 50°C ($d_m = 0,72$ mm, $m = 0,1$ g, $V = 50$ mL, $C_0 = 500$ mg g⁻¹, pH 1, 100 rpm).

A Figura 4.7 demonstra que a quantidade de corante removida no equilíbrio e também em todos os intervalos de tempo avaliados foi maior na temperatura de 50°C.

A cinética de adsorção apresentou um tempo de equilíbrio de 6 h para o processo na temperatura de 20°C e de 4 h para temperatura de 50°C correspondendo a um q_{eq} de 81,97 mg g⁻¹ e 105,6 mg g⁻¹ respectivamente.

Pôde-se observar, que em apenas 5 min de processo, foram obtidas quantidades consideráveis de remoção do corante Preto Reativo 5, tanto na temperatura de 20°C como na de 50°C, com valores de 15,7 e 30,2 mg g⁻¹.

Para a cinética com temperatura de 20°C a etapa rápida de adsorção ocorre em um tempo de 4 h, sendo que, neste tempo, o processo de adsorção atingiu 90% da quantidade adsorvida em equilíbrio. Na cinética com temperatura de 50°C a etapa rápida de adsorção acontece em um tempo de 2h, sendo que, neste tempo, o processo de adsorção do corante reativo atingiu 86% da quantidade adsorvida no equilíbrio.

Em ambos os processos, após a etapa rápida, a quantidade adsorvida aumentou lentamente até atingir o equilíbrio.

Este comportamento pode ser explicado pelo gradiente de concentração máximo no início do processo. Segundo INCROPERA *et al.*, (2008), a força motriz de qualquer fenômeno de transporte é um gradiente específico, no caso de transferência de massa é o gradiente de concentração.

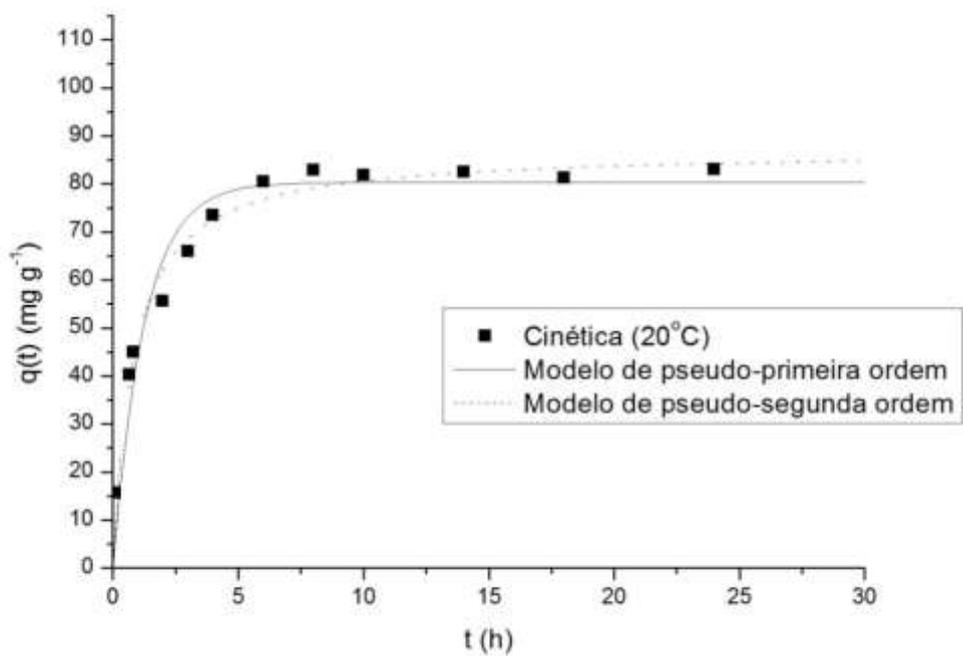
No início do processo de adsorção, não há corante adsorvido na biomassa, logo, o gradiente de concentração é máximo, assim como a velocidade do processo, e à medida que a adsorção se processa, o gradiente diminui, reduzindo assim a velocidade da adsorção. Em outras palavras, quanto maior a distância da quantidade de corante removida em um instante t (q_t) da quantidade de corante removida no equilíbrio (q_{eq}), maior a velocidade do processo. Desta forma, quando o equilíbrio é atingido, a força motriz se torna nula e não ocorre mais transferência de massa.

Do ponto de vista molecular, este comportamento pode ser explicado pelo fato de que, no início do processo de adsorção, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção, com o decorrer do tempo essa quantidade diminui, e as forças repulsivas das moléculas de corantes já adsorvidas passam a ser significativas, dificultando o processo de adsorção nos sítios restantes (SCHIMMEL, 2008).

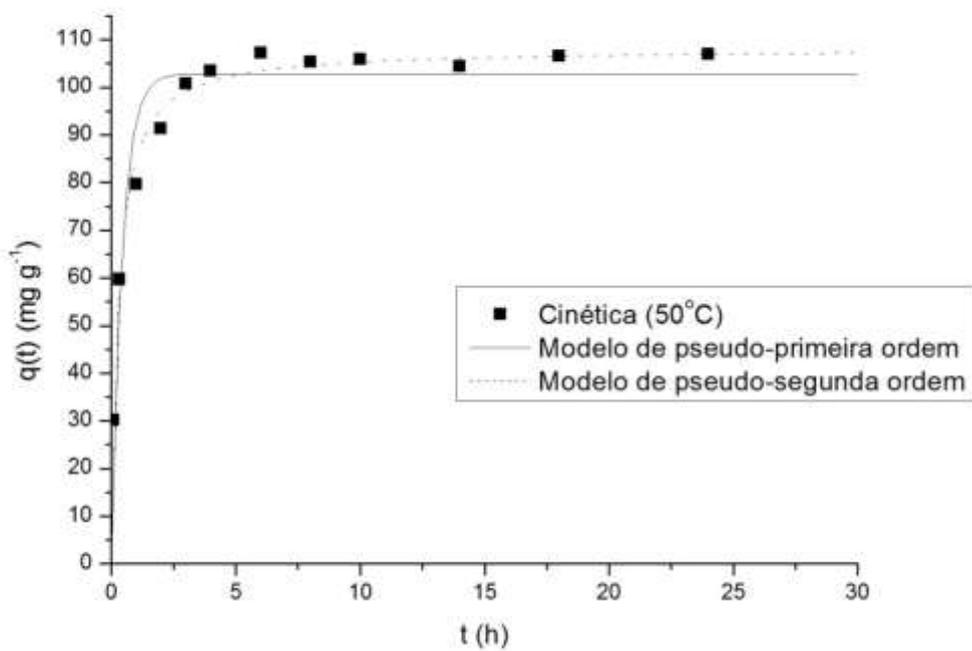
De acordo com AL-QODAH (2000), o aumento da temperatura possibilita um aumento da taxa de difusão das moléculas de adsorvato, por meio da superfície externa e também nos poros internos do adsorvente, em virtude do decréscimo na viscosidade da solução.

Assim, a conjugação do efeito de aumento da constante de velocidade de adsorção relatado por AL-QODAH com o aumento da temperatura do processo e o aumento da capacidade de remoção para processos endotérmicos com o aumento da temperatura explicam o fato de que a velocidade de adsorção na temperatura de 50°C é maior do que a de 20°C, (tempos de equilíbrio de 4 e 6 h respectivamente).

Os dados cinéticos foram ajustados de acordo com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem através de regressão não-linear no software OriginPro 8.0. As Figuras 4.8-(a,b) demonstram este ajuste. A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros obtidos para os modelos ajustados.



(a)



(b)

Figura 4.8 - Dados experimentais e ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a cinética de adsorção nas temperaturas de: 20 e 50°C.

Tabela 4.10 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e coeficiente de ajuste dos modelos aos dados experimentais obtidos nas temperaturas de 20 e 50°C.

T (°C)	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	q_{exp}	q_{eq} (mg g ⁻¹)	k_1 (h ⁻¹)	R^2	q_{eq} (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2
20	81,97	80,31	0,806	0,9272	87,09	0,0143	0,9705
50	107,9	102,8	2,33	0,9115	108,1	0,0340	0,9845

De acordo com os valores elevados dos coeficientes de ajuste (R^2) dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem mostrados na Tabela 4.10, observa-se que os dois modelos citados representam a cinética de biossorção do corante Preto Reativo 5 nas temperaturas de 20°C e 50°C de forma adequada.

4.7 ESTUDO DO EQUILÍBRIO (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO)

A avaliação da capacidade de remoção máxima foi determinada através de isotermas de adsorção, que permitem avaliar a relação entre a quantidade de corante adsorvida pela biomassa e a concentração do corante na fase líquida. A Figura 4.9 apresenta os dados de equilíbrio experimentais obtidos para a macrófita *Limnobium spongia* na remoção do corante Preto Reativo 5 nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C.

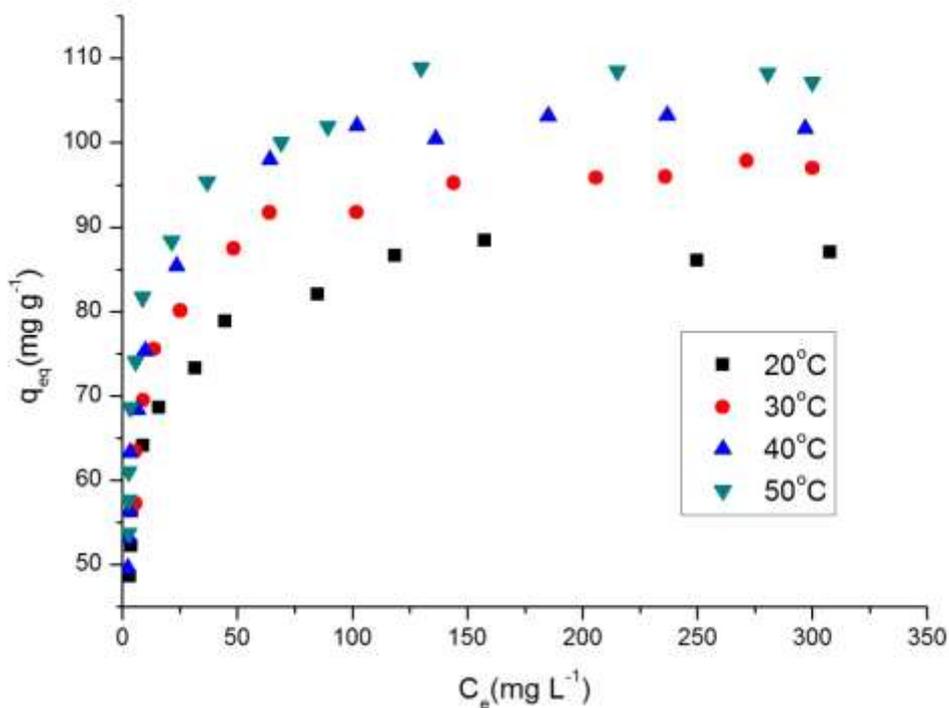


Figura 4.9 - Dados experimentais das isotermas de adsorção do corante Preto Reativo 5 pela biomassa de *Limnobium spongia* nas temperaturas de: 20, 30, 40 e 50°C ($d_m = 0,72$ mm, $m = 0,05 - 0,40$ g, $V = 50$ mL, $C_0 = 500$ mg L⁻¹, pH 1, 100 rpm, 24 h).

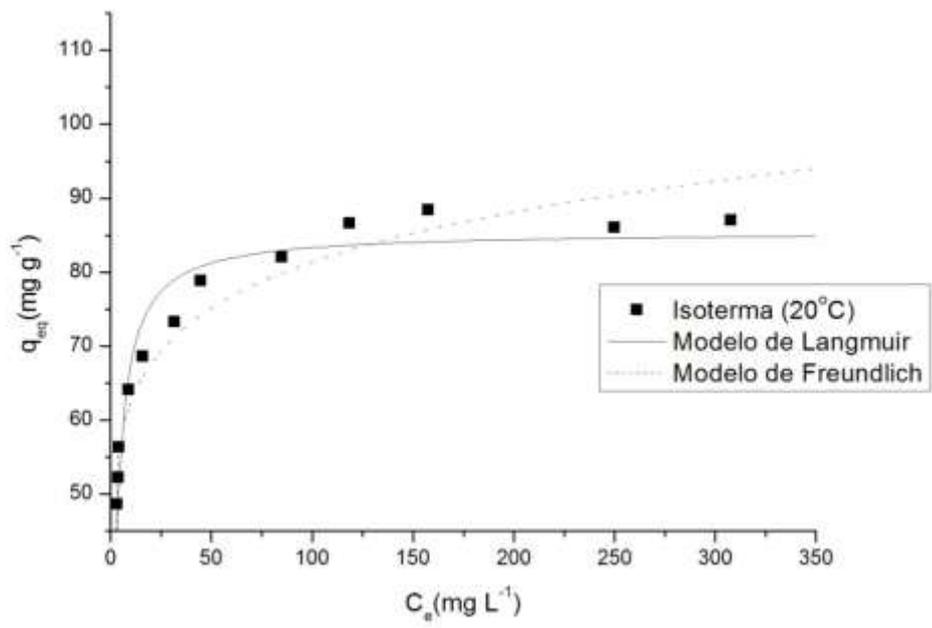
De acordo com a Figura 4.9 que representa as isotermas experimentais, pôde-se observar um aumento da quantidade de corante Preto Reativo 5 removido pela biomassa de *Limnobium spongia* com um aumento de temperatura. Os valores de quantidade removida máxima (no equilíbrio) aumentam de 86 para 108,2 mg g⁻¹ com um aumento de temperatura de 20 para 50°C. Os valores intermediários de temperatura de 30 e 40°C apresentam uma quantidade de corante removida de 96,68 e 102,1 mg g⁻¹ respectivamente. Como o processo é favorecido com o aumento da temperatura, ele é dito endotérmico, sugerindo que a retenção do corante pela biomassa apresenta mecanismo de adsorção química.

DOLAN & ALKAN (2003) atribuem o aumento da quantidade de corante adsorvido com o aumento da temperatura como resultado do aumento da mobilidade do corante. Além disso, com o aumento da temperatura, um número crescente de moléculas também pode adquirir energia suficiente para interagir com os sítios ativos na superfície do bioissorvente, o que favorece o processo de bioissorção do corante.

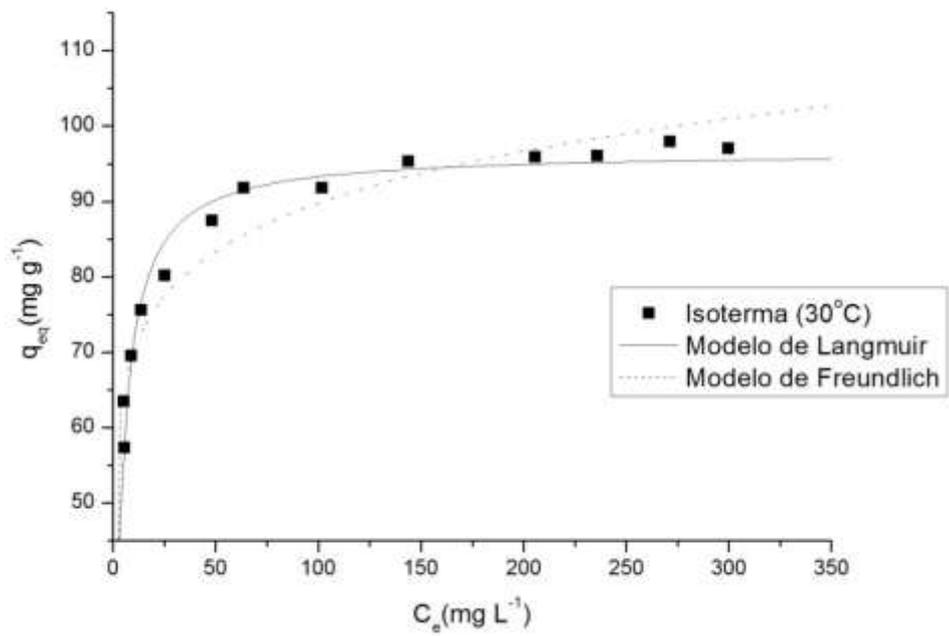
As isotermas apresentadas na Figura 4.9 indicam uma alta afinidade entre a superfície do adsorvente e as moléculas do corante. A biomassa de *Limnobium spongia* remove efetivamente o corante Preto Reativo 5 em baixas concentrações iniciais. Nas concentrações mais altas as isotermas alcançam um máximo na capacidade de adsorção. Esse tipo de isoterma é normalmente associada a adsorção em solução iônica (por exemplo, cátions de metal e íons de corantes) com uma competição fraca entre as moléculas do solvente (AL-DEGS *et al.*, 2008).

De acordo com McCABE *et al.* (2001) o formato côncavo das isotermas indica um comportamento favorável, pois são capazes de extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração do adsorvato no fluido. Como as isotermas de remoção do corante Preto Reativo pela biomassa de *Limnobium spongia* apresentam um comportamento de elevação rápida de quantidade adsorvida com o aumento da concentração de corante em solução em equilíbrio nas baixas concentrações, conclui-se que o processo é extremamente favorável.

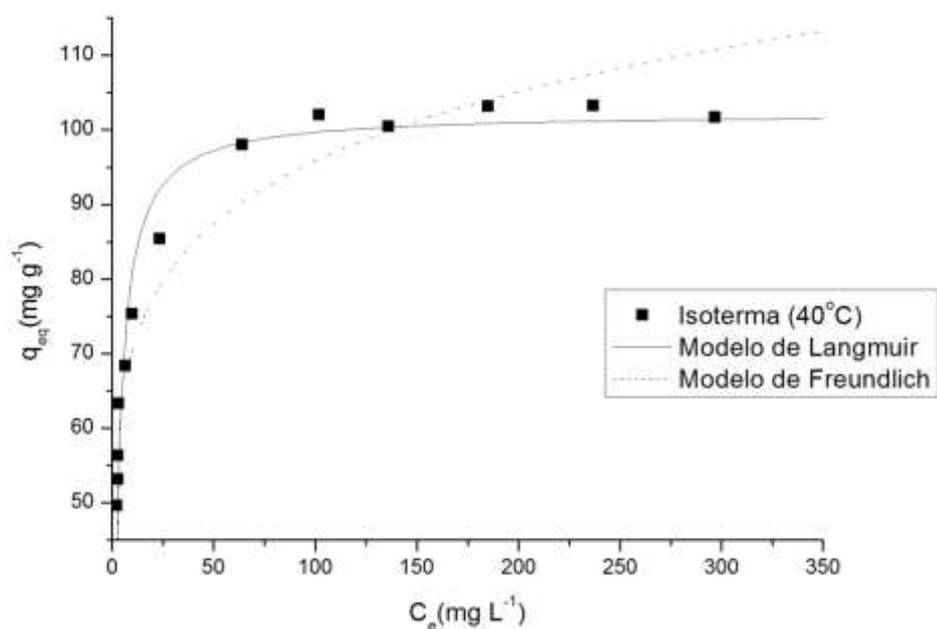
Os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos matemáticos de isoterma de Langmuir e Freundlich, através de regressões não-lineares obtidas no software OriginPro 8.0. A Figura 4.10-(a,b,c,d) mostra os ajuste dos dados de equilíbrio de adsorção do corante Preto Reativo 5 pela biomassa de *Limnobium spongia* aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. A Tabela 4.11 mostra os parâmetros desses modelos.



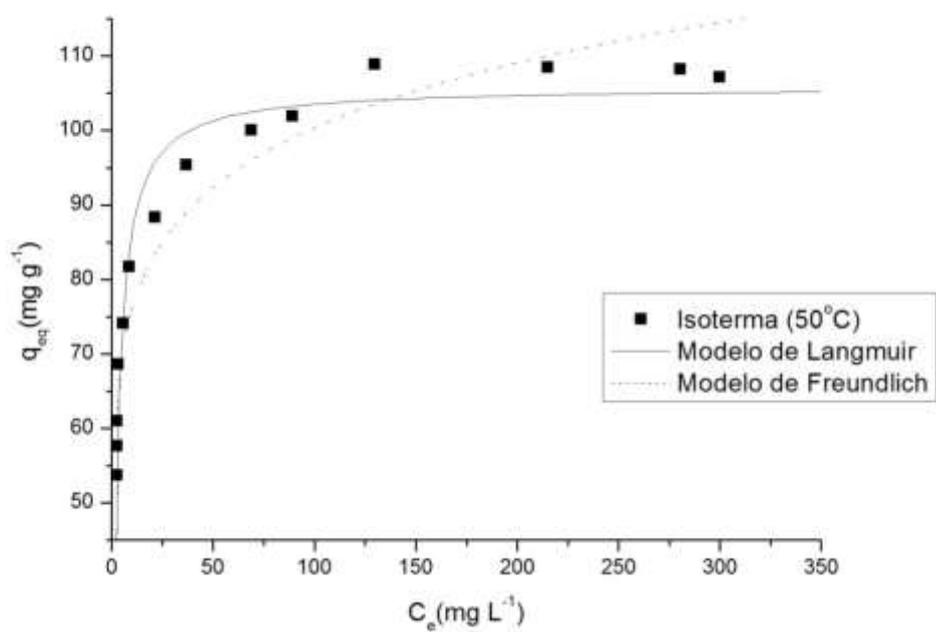
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.10 - Dados experimentais e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para as isotermas de adsorção nas temperaturas de: 20 (a), 30 (b), 40 (c) e 50°C (d).

Tabela 4.11 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e coeficiente de ajuste dos modelos aos dados experimentais obtidos nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C.

T (°C)	Isoterma de Langmuir				Isoterma de Freundlich		
	q_{exp}	q_{max} (mg g ⁻¹)	K (L mg ⁻¹)	R ²	K (L g ⁻¹)	n	R ²
20	86,00	85,49	0,3839	0,9423	47,95	8,706	0,9192
30	96,68	96,59	0,2823	0,9686	54,85	9,348	0,9125
40	106,1	101,28	0,3852	0,9658	51,95	7,518	0,9241
50	108,2	105,85	0,4440	0,9632	57,74	8,329	0,9095

Através da comparação dos coeficientes de determinação (R²) na Tabela 4.11, observou-se que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste nas isotermas de 20, 30, 40 e 50°C. Desta forma, devido ao melhor ajuste das isotermas experimentais ao modelo proposto por Langmuir, existem evidências de que interação entre o adsorvato e o adsorvente ocorra por meio de adsorção química em superfície homogênea com formação de monocamada (AKSU, 2005).

O aumento observado da remoção do corante de 30 para 50°C (96,68 para 108,2 mg g⁻¹) poderia não justificar economicamente o aumento da temperatura do efluente do processo têxtil contendo corante para aplicação do tratamento com a biomassa de *Limnobium spongia*. Porém, de acordo com FU & VIRARAGHAVAN (2001), grande parte dos efluentes contendo corantes são descartados em temperaturas relativamente altas, entre 50 e 60°C, desta forma a aplicação do tratamento de biossorção do corante Preto Reativo BF-2R pela biomassa de *Limnobium spongia* ocorreria em temperaturas que favorecem a capacidade e velocidade da adsorção, sem gastos extras de energia.

5 CONCLUSÕES

A moagem da biomassa de *Limnobium spongia* aumentou de forma significativa a capacidade de remoção do corante Preto Reativo 5 em relação a biomassa inteira.

A remoção do corante com partículas da biomassa separadas granulometricamente em grupos com diâmetro médio de 0,92, 0,72 e 0,51 mm foi estatisticamente igual, sendo maior que a remoção utilizando a biomassa moída sem controle de granulometria.

Não houve diferenças estatisticamente significativas na capacidade de remoção do corante Preto Reativo 5 pela biomassa de *Limnobium spongia* pré-tratada com H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e sem pré-tratamento, enquanto que, a biomassa pré-tratada com solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} apresentou menor capacidade de remoção do que os grupos anteriores.

No estudo da velocidade de agitação do shaker observou-se que a partir de 100 rpm as resistências difusionais externas foram reduzidas ao valor mínimo.

Através do estudo DCCR, concluiu-se que os parâmetros temperatura e pH influenciam de forma significativa no processo de adsorção e são independentes, ou seja, não existe interação entre as mesmas. Observou-se que nas faixas estudadas de pH (0,8 a 3) e T (20 a 50°C) a capacidade de remoção aumentava de forma linear com o aumento da temperatura e diminuição do pH. O gráfico de Pareto demonstrou que a influência do pH é muito maior do que a da temperatura no processo.

O estudo cinético demonstrou que o aumento da temperatura na região estudada promove um aumento na velocidade de adsorção. A quantidade máxima de corante removido e o tempo de equilíbrio foram de 81,97 mg g^{-1} e 6 h para 20°C e 105,6 mg g^{-1} e 4 h para 50°C. Os dados cinéticos foram ajustados de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Avaliou-se o equilíbrio através de isotermas nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C. O maior valor de remoção de corante foi de 108,2 mg g^{-1} na temperatura de 50°C, enquanto que a quantidade máxima removida foi de 86 mg g^{-1} na temperatura de 20°C. O aumento da remoção com a temperatura indica que o processo de biossorção do corante Preto Reativo 5 pela macrófita *Limnobium spongia* é endotérmico. Os dados de equilíbrio das isotermas em todas as

temperaturas foram ajustados de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste dos dados.

A biomassa de *Limnobium spongia* apresentou-se eficiente na remoção do corante Preto Reativo 5, com potencial para ser aplicada em processo industrial.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da aplicação do processo de bioadsorção utilizando a macrófita *Limnobium spongia* com outros tipos de corantes;
- Avaliação do processo de bioadsorção utilizando efluente têxtil real;
- Estudo do processo de dessorção;
- Estudo em sistema contínuo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHÃO, A. J., SILVA, G. A. **“Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil”**. *Revista Química Têxtil* 67, pp. 8-34. 2002.

AKBARI, A., REMIGY, J. C., & APTEL, P. **Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane**. *Chemical Engineering and Processing*.v.41, p.601-609, 2002.

AKSU Z.; ÇAGATAY SS. **Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems**. *Separation and Purification Technology*, v.48, p.44-35, 2006.

AKSU, Zümriye. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review**. *Process Biochemistry*, v.40, p. 997–1026, 2005.

AL-BASTAKI, N. **Removal of methyl orange dye and Na₂SO₄ salt from synthetic waste water using reverse osmosis**. *Chemical Engineering and Processing*.v.43, p.1561-1567, 2004.

AL-DEGS Y.S.; EL-BARGHOUTH M.I.; EL-SHEIKH A.H., WALKER G. M., **Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon**. *Dyes and Pigments*, v.77, p. 16-23, 2008.

AL-QODAH, Z. **Adsorption of dyes using shale oil ash**. *Water Research*, v.17, p. 4295-4303, 2000.

ALLEGRE C.; MOULIN, P.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F. **Treatment and reuse of reactive dyeing effluents**. *Journal of Membrane Science*, v.269, p.15-34, 2006.

ARSLAN-ALATON, Idil; GURSOY, Betül Hande; SCHMIDT, Jens-Ejbye. **Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on**

aerobic, anoxic and anaerobic processes. Dyes and Pigments. v.78, p.117-130, 2008.

BAE, Jin-Seok; FREEMAN, Harold S. **Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*.** Dyes and Pigments. v.73, p.81–85, 2007.

BAILEY, S.E., OLIN, T.J., BRICKA, M., ADRIAN, D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Research. v.33, p.2469–2479, 1999.

BARROS NETO B.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; **Como fazer experimentos - Aplicações na ciência e na indústria.** 4.ed. Editora Bookman, 2010.

BEKÇI, Z.; SEKI, Y. CAVAS, L. **Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*.** Journal of Hazardous Materials. v.161, p.1454-1460, 2009.

CERVELIN, Patricia C. **Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5g utilizando macrófita *Salvinia* sp.** 2010. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, 2009.

CHU, H.C.; CHEN, K.M. **Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass.** Process Biochem, v.37, p.1129–1134, 2002.

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

CRINI, Grégorio. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review.** Bioresource Technology.v.97, p.1061-1085, 2006.

CRINI, Grégorio; BADOT, Pierre-Marie. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by**

adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Progress in Polymer Science.v.33, p. 399-447, 2008.

CUNICO P.; MAGDALENA, C. P.; CARVALHO T. E. M.; FUNGARO, D. A. **Adsorção de Corante Reativo Preto 5 em Solução Aquosa Utilizando Cinzas Leves de Carvão.** 2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production, São Paulo, 2009.

DABROWSKI, A. **Adsorption — from theory to practice.** Advances in Colloid and Interface Science, v.93, p. 135–224, 2001.

DOĞAN, Mehmet; ALKAN, Mahir. **Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite.** Chemosphere, v.50, p.517–528, 2003.

ESTEVES, F. A. 1988. Fundamentos da Limnologia. Rio de Janeiro, Interciência/FINEP.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J. A.; KHAN, M. A.; ATHAR, M. **Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature.** Bioresource Technology, v. 101, p. 5043–5053, 2010.

FERNANDEZ , M.E.; NUNELL G.V.; BONELLI, P.R.; CUKIERMAN, A.L. **Batch and dynamic biosorption of basic dyes from binary solutions by alkaline-treated cypress cone chips.** Bioresource Technology, v.106, p.55–62, 2012.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. **Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials.** Advances in Colloid and Interface Science. v.159, p.130–143, 2010.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Principles of Unit Operations*, 2nd Edition, Wiley, New York (1980) .

FREUNDLICH H.M.F. **Über die adsorption in lösungen.** Z. Phys. Chem-Frankfurt, v.57A, p.385-470, 1906.

FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. **Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*.** Bioresource Technology, v.82, p. 139–145, 2002.

FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. **Fungal decolourization of wastewaters: a review** Bioresource Technology, v.79, p.251–262, 2001

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis.** Química Nova. v.23, p.1-21, 2000.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. **Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 162, p. 39–58, 2011.

GUPTA, V.K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review** Journal of Environmental Management.v.90, p.2313-2342, 2009.

HAMEED, B.H., AHMAD, A.A., AZIZ, N. **Isotherms, kinetics and thermodynamicsof acid dye adsorption on activated palm ash.** Chemical Engineering Journal, v.133, p. 195-203, 2007.

HANJRA, Munir A.; QURESHI, M. Ejaz. **Global water crisis and future food security in an era of climate change.** Food Policy.v.35, p. 365-377, 2010

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. **Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems.** Water, Air, and Soil Pollution, v. 141, p. 1–33, 2002.

HO, Yuh-Shan. **Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions.** Scientometrics, v.59, p.171-177, 2004.

HO, Yuh-Shan. **Review of second-order models for adsorption systems.** Journal of Hazardous Materials, v.136, p.681-689, 2006.

HONG, Song ; WEN, Cheng ; HE, Jing ; GAN, Fuxing; HO, Yuh-Shan. **Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite.** Journal of Hazardous Materials, v.167, p.630-633, 2009 .

HU, T. L. **Sorption of reactive dyes by Aeromonas biomass.** Water Science Technology, v.26, p. 357-366, 1992.

IFAS. Disponível em: < <http://plants.ifas.ufl.edu>> Acesso: 10 de novembro de 2012.

INCROPERA, Frank P.; DEWITT, David P.; BERGMAN, Theodore L.; LAVINE, Adrienne S. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa.** LTC – Livros Técnicos e Científicos, 6ª ed., 2008.

IQBAL, Muhammad J., ASHIQ, Muhammad N.. **Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal.** Journal of Hazardous Materials, v.139, p.57-66, 2007.

JUNIOR, R. W. M.; BAILOD, C. R.; MIHELICIC. **Low-temperature inhibition of the activated sludge process by an industrial discharge containing the azo dye AcidBlack 1.** Water Resource.v.39, p.17-28, 2005.

JURY, William A.; VAUX, Henry J. **The Emerging Global Water Crisis: Managing Scarcity and Conflict Between Water Users.** Advances in Agronomy.v95, p.1-76, 2007.

KHAN, Amjad Ali; HUSAIN, Qayyum. **Decolorization and removal of textile and non-textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent by using potato (*Solanum tuberosum*) soluble and immobilized polyphenol oxidase.** Bioresource Technology. v.98, p.1012–1019, 2007.

LAGERGREN, S. **On the theory of so-called adsorption dissolved substances.** Handlingar Band. v.24, p.1-39. 1898.

LANGMUIR, Irving. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** Journal of the American Chemical Society, v.40, p.1361-1403, 1918.

LUPATINI, M. P. **As transformações produtivas na indústria têxtil-vestuário e seus impactos sobre a distribuição territorial da produção e a divisão do trabalho industrial.** Dissertação de Mestrado do curso de Política Científica e Tecnológica da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2004.

MADSEN, J. D.; OWENS, C.S.; GETSINGER, K.D. **Evaluation of four herbicides for management of American Frogbit (*Limnobium Spongia*).** Journal Aquatic Plant Management, v. 36, p. 148-150, 1998.

MAHMOUDI, Maryam; MOUSSAVI, Gholamreza. **Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles.** Journal of Hazardous Materials, v.168, p.806–812, 2009.

MANU, B.; CHAUDHARI, Sanjeev. **Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes.** Bioresource Technology. v.82, p.225–231, 2002.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

MDICE, Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. **Têxtil e Vestuário.** Disponível em: <<http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/>>

MELO, C., Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso. Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas-SP, 2007.

MORAES, S. G., **“Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis”**, Tese de Doutorado do Instituto de Química, Unicamp, Campinas SP, 1999.

O'MAHONY T.; GUIBAL E.; TOBIN JM. **Reactive dye biosorption by Rhizopus arrhizus biomass**. Enzyme and Microbial Technology, v.31, p. 456-463, 2002.

PEARCE, C.I.; LLOYD, J.R. ; GUTHRIE, J.T. **The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review**. Dyes and Pigments v.58, p.179–196, 2003.
publicacoes/sdp/acoSetAumComIndBrasileira/asac0514.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2012.

RAGHU, S.; BASHA, C. A. **Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle or textile dye wastewater**. Journal of Hazardous Materials.v.149, 324-330, 2007.

ROBINSON, Tim; MCMULLAN, Geoff; MARCHANT, Roger; NIGAM, Poonam. **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative**. Bioresource Technology, v. 77, p.247-255, 2001.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F. ; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. **Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante Preto Reativo 5**. Química Nova, v.35, p.1369-1374, 2012.

RUBIO, J. *et al.* **Plantas Aquáticas: Sorventes Naturais**. Revista Ciência Hoje. Vol. 35, p. 68-71, 2004.

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

SALLEH, Mohamad Amran Mohd; MAHMOUD, Dalia Khalid ; KARIM, Wan Azlina Wan Abdul; IDRIS, Azni. **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review**. Desalination, v.280, p.1-13 , 2011.

SCHIMMEL, Daiana. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, 2008.

SHEN, Dazhong; FAN, Jianxin; ZHOU, Weizhi; GAO, Baoyu; YUE, Qinyan; KANG, Qi. **Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems**. Journal of Hazardous Materials, v.172, p.99-107, 2009.

SHI, B.; LI, G.; WANG, D.; FENG, H.; TANG, H. **Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminium species**. Journal of Hazardous Materials, v.143, p.567-574, 2007.

SILVA, G. L. **Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila**. Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas SP, 2005.

SINVEPAR, **Setor têxtil e do vestuário do Paraná – Planejamento estratégico**. 2010. Disponível em <http://www.sinvespar.com.br/Download/Indicadores/relatoriopevestuariopr.pdf>

SUN, G.; XINGJING, X. **Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 36, p. 808-812, 1997.

TANYILDIZI, M. Şaban. **Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull**. Chemical Engineering Journal, v.168, p.1234-1240, 2011.

TONY, B. D.; GOYAL, D.; KHANNA, S. **Decolorization of textile azo dyes by anaerobic bacterial consortium.** International Biodeterioration & Biodegradation.v.63, p.462-469, 2009.

ÜSTÜN, Gökhan Ekrem; SOLMAZ, Seval Kutlu Akal; BIRGÜL, Aşkın. **Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion exchange—A case study.** Resources, Conservation and Recycling. v.52, p.425–440, 2007.

VERMA, Akshaya Kumar; DASH, Rajesh Roshan; BHUNIA, Puspendu. **A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters.** Journal of Environmental Management, v.93, p.154–168, 2012.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. **Biosorption of C.I. reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp.** Dyes and Pigments, v.76, p.726-732, 2008.

WAN NGAH, W.S.; TEONG, L.C.; HANAFIAH, M.A.K.M. **Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review.** Carbohydrate Polymers. v. 83, p.1446–1456, 2011.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. **Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products.** Chemosphere.v. 2, p.1225-1232, 2003.

WANG, S.; ZHU, Z. H. **Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption.** Dyes and Pigments, v.75 p. 306-314, 2007.