

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

BRUNA DOS SANTOS CUNHA

**UTILIZAÇÃO DE BIOSORVENTES ALTERNATIVOS NA REMOÇÃO
DE CORANTES TÊXTEIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2014

BRUNA DOS SANTOS CUNHA

UTILIZAÇÃO DE BIOSORVENTES ALTERNATIVOS NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental, do Curso de Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira.

Orientadora: Profa. Dra. Juliana Bortoli Rodrigues Mees

Co-orientador: Prof. Me. Ismael Laurindo Costa Junior.

MEDIANEIRA

2014



TERMO DE APROVAÇÃO

UTILIZAÇÃO DE BIODISSOLVENTES ALTERNATIVOS NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

por

BRUNA DOS SANTOS CUNHA

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado às 16:00h do dia 09 de dezembro de 2014, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Juliana B. Rodrigues Mees
Orientadora

Prof. Me. Ismael Laurindo Costa Junior
Co-orientador

Profa. Dra. Angela Laufer Rech
Membro titular

Prof. Me. Eduardo Borges Lied
Membro titular

Dedico este trabalho especialmente à minha família pela oportunidade e incentivo para concluir mais essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela sua infinita bondade de proporcionar-me condições para trilhar essa caminhada, iluminando meus passos e me dando sabedoria para enfrentar os desafios impostos.

A minha família pelo amor, incentivo, suporte e motivação em todos os momentos da minha vida.

Ao meu noivo por toda paciência, compreensão e companheirismo durante essa caminhada

A professora Dra. Juliana Bortoli Rodrigues Mees, pela oportunidade de realização deste trabalho e, principalmente, pela orientação, disponibilidade, paciência e sabedoria compartilhada, que foram essenciais para o término da pesquisa.

Ao professor Me. Ismael Laurindo Costa Junior pela co-orientação, ensinamentos e sugestões para a melhoria e enriquecimento deste trabalho.

Aos professores do curso pelos ensinamentos transmitidos.

Aos colegas do curso, pois juntos trilhamos uma etapa importante das nossas vidas.

A todos que indiretamente colaboraram com o desenvolvimento e a finalização deste trabalho.

“As grandes ideias surgem da
observação dos pequenos detalhes”

(Augusto Cury)

RESUMO

CUNHA, Bruna dos Santos. **Utilização de Biossorventes Alternativos na Remoção de Corantes Têxteis**. 2014. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental - Universidade Tecnológica Federal do Paraná). Medianeira, 2014.

O setor têxtil é um dos principais contribuintes para a contaminação dos recursos hídricos devido ao lançamento de grandes volumes de efluentes contendo elevada carga orgânica e coloração altamente visível. A diversidade de produtos utilizados no processamento têxtil, especialmente os corantes sintéticos, tornam o efluente variável e de difícil tratamento. Assim, este trabalho teve por objetivo analisar o processo de bioadsorção dos corantes reativos azul 5G e vermelho 4B de soluções sintéticas utilizando os biossorventes *Salvinia* sp. e casca de arroz in natura e pré-tratados em meio ácido com H_3PO_4 e $C_6H_8O_7$, respectivamente. Foram realizadas análises físico-químicas de pH, Turbidez e DQO, a fim de verificar uma possível interferência dos biossorventes na composição das soluções de corantes. Os resultados obtidos nos testes de bioadsorção indicaram que o biossorvente que apresentou o melhor desempenho na remoção de ambos os corantes foi a *Salvinia* sp. modificada com H_3PO_4 , com eficiências de 62% para o corante reativo azul e 41% para o corante reativo vermelho. Para a casca de arroz a maior eficiência foi de 21%, constatada pela biomassa modificada na remoção do corante vermelho. Em relação às isotermas, os dois modelos, Langmuir e Freundlich, descreveram adequadamente os resultados de equilíbrio, indicando capacidades máximas de adsorção de $10,2 \text{ mg g}^{-1}$ para a casca de arroz no corante azul, e $5,1 \text{ mg g}^{-1}$ para a *Salvinia* sp. no corante vermelho, em condições de temperatura de 30°C e pH de 2,26 e 3,21. Pelos resultados das análises físico-químicas constatou-se que possivelmente os biossorventes interferiram nas soluções de corantes, tendo em vista que os resultados de todos os parâmetros avaliados foram aumentando ao longo do tempo de contato. De maneira geral, o processo de bioadsorção dos corantes têxteis, nas condições deste estudo, pelos biossorventes *Salvinia* sp. casca de arroz se mostrou uma alternativa promissora para a remoção dos corantes.

Palavras-chave: *Salvinia* sp. Casca de arroz. Bioadsorção. Efluente têxtil.

ABSTRACT

CUNHA, Bruna dos Santos. **The Use of Alternative Biosorbents in the Removal of Textile Dyes**. 2014. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental - Universidade Tecnológica Federal do Paraná). Medianeira, 2014.

The textile sector is one of the main contributors to the pollution of water resources due to the release of large volumes of effluents which contain high organic load and highly visible coloring. The diversity of products used in textile processing, especially synthetic dyes, makes the effluent variable and difficult to treat. Therefore, this study aimed to analyze the biosorption process of blue 5G and red 4B reactive dyes of synthetic solutions using the biosorbents *Salvinia sp.* and rice husk *in natura*, both pretreated in acid medium with H_3PO_4 and $C_6H_8O_7$, respectively. Physico-chemical analyses of pH, Turbidity and DQO were carried out in order to verify a possible interference of the biosorbents in the dye solutions composition. The results obtained on the biosorption tests indicated that *Salvinia sp.* modified with H_3PO_4 was the biosorbent that showed the best performance in removing both dyes, with 62% efficiency for the blue reactive dye and 41% for the red one. For the rice husk, the greatest efficiency was 21%, which has been confirmed by the biomass that was modified in the removal of the red dye. Regarding isotherms, both models, Langmuir and Freundlich, adequately described chemical equilibrium results, indicating the maximum adsorption capacity of 10.2 mg g^{-1} for the rice husk in the blue dye and 5.1 mg g^{-1} for *Salvinia sp.* in the red dye, at temperature conditions of $30 \text{ }^\circ\text{C}$ and pH 2.26 and 3.21. By the results of physico-chemical analyses, it was found that the biosorbents possibly interfered in the dye solutions, given that the results of all the assessed parameters have gradually increased over contact time. In general, the biosorption process of textile dyes, under the conditions of this study, by the biosorbents *Salvinia sp.* and rice husk, proved to be a promising alternative for dyes removal.

Keywords: *Salvinia sp.* Rice husk. Biosorption. Textile effluent.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – A) ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE REATIVO AZUL 5G; (B) ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B	17
FIGURA 2 – ESQUEMA DAS ETAPAS DE ADSORÇÃO	20
FIGURA 3 – FORMAS TÍPICAS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	22
FIGURA 4 – A) LAGOA COM <i>SALVINIA SP.</i> ; B) MACRÓFITAS EM ACLIMATAÇÃO.	28
FIGURA 5 – A) <i>SALVINIA SP.</i> SECA EM ESTUFA A 60°C; B) CASCA DE ARROZ SECA A 60°C; C) BIOMASSA DA <i>SALVINIA SP.</i> MOÍDA, PENEIRADA E PESADA; C) CASCA DE ARROZ PESADA.	29

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G.	33
GRÁFICO 2 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B.	34
GRÁFICO 3 – VALOR DO PCZ PARA O BIOSSORVENTE <i>SALVINIA</i> SP.	35
GRÁFICO 4 – VALOR DO PCZ PARA O BIOSSORVENTE CASCA DE ARROZ. ...	35
GRÁFICO 5 – CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PELAS BIOMASSAS DA <i>SALVINIA</i> SP. E CASCA DE ARROZ PRÉ-TRATADAS, EM CONDIÇÕES DE 30°C, 100 RPM E CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 20 mg L ⁻¹	37
GRÁFICO 6 – MODELOS DE PESEUDO-PRIMEIRA (A); PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA A <i>SALVINIA</i> SP. PRÉ-TRATADA (B); MODELOS DE PESEUDO- PRIMEIRA (C); PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA A CASCA DE ARROZ PRÉ- TRATADA.....	39
GRÁFICO 7 – CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B PELOS BIOSSORVENTES <i>SALVINIA</i> SP. PRÉ-TRATADA E CASCA DE ARROZ IN NATURA E PRÉ-TRATADA.	41
GRÁFICO 8 – MODELOS DE PESEUDO-PRIMEIRA (A); PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA A <i>SALVINIA</i> SP. PRÉ-TRATADA (B); MODELOS DE PESEUDO- PRIMEIRA (C); PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA A CASCA DE ARROZ PRÉ- TRATADA.....	44
GRÁFICO 9 – AJUSTE DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PELOS BIOSSORVENTES <i>SALVINIA</i> SP. (A) E CASCA DE ARROZ (B).	46
GRÁFICO 10 – AJUSTE DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B PELOS BIOSSORVENTES <i>SALVINIA</i> SP. (A) E CASCA DE ARROZ (B).....	48

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICAS E BIOQUÍMICAS DA BIOMASSA SECA DA <i>SALVINIA SP.</i>	27
TABELA 2 – COMPARATIVO DAS TAXAS DE BIOSSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PELAS BIOMASSAS DA <i>SALVINIA SP.</i> E CASCA DE ARROZ PRÉ-TRATADAS.....	38
TABELA 3 – PARÂMETROS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM OBTIDOS PARA O CORANTE REATIVO AZUL 5G PELO BIOSSORVENTE <i>SALVINIA SP.</i> PRÉ-TRATADA E CASCA DE ARROZ PRÉ-TRATADA.....	40
TABELA 4 – COMPARATIVO DAS TAXAS DE BIOSSORÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B PELAS BIOMASSAS DA <i>SALVINIA SP.</i> E CASCA DE ARROZ IN NATURA E PRÉ-TRATADAS, EM CONDIÇÕES DE 30°C E 100 RPM. 42	
TABELA 5 – PARÂMETROS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM OBTIDOS PARA O CORANTE REATIVO VERMELHO 4B PELO BIOSSORVENTE <i>SALVINIA SP.</i> PRÉ-TRATADA E CASCA DE ARROZ PRÉ-TRATADA.....	45
TABELA 6 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G OBTIDOS EM PH 2,26 E 3,21, 30°C E 120 MIN.....	46
TABELA 7 – PARÂMETROS DOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B OBTIDOS EM PH 2,26 E 3,21, 30°C E 120 MIN.....	48
TABELA 8 – COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ALGUNS BIOSSORVENTES ESTUDADOS NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS.	49
TABELA 9 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ANALISADOS NAS SOLUÇÕES DOS CORANTES REATIVOS AZUL E VERMELHO APÓS OS ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO PELOS ADSORVENTES <i>SALVINIA SP.</i> E CASCA DE ARROZ PRÉ-TRATADOS.....	50

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	15
3.2 CORANTES TÊXTEIS.....	16
3.2.1 Corantes Reativos Azul 5G e Vermelho 4B.....	17
3.3 GERAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL.....	17
3.4 ADSORÇÃO	19
3.4.1 Cinética de Adsorção	21
3.4.2 Isotermas de Adsorção.....	22
3.4.2.1 Isoterma de Langmuir.....	23
3.4.2.2 Isoterma de Freundlich.....	24
3.5 BIOSORÇÃO	24
3.5.1 Macrófita Aquática <i>Salvinia</i> sp.	25
3.5.2 Casca de Arroz.....	27
4 MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DOS BIOSORVENTES	28
4.1.1 Pré-tratamento dos Biossorventes	29
4.2 ENSAIOS PRELIMINARES.....	30
4.2.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	30
4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA DOS CORANTES.....	31
4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	31
4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 DETERMINAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO E CURVA DE CALIBRAÇÃO	33
5.2 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DOS BIOSORVENTES.....	34
5.3 CINÉTICA DE BIOSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G	36
5.4 CINÉTICA DE BIOSORÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B.....	40
5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO REATIVO AZUL 5G ..	45
5.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B	47
5.7 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ANALISADOS	50
6 CONCLUSÕES	52
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	54
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Diversos segmentos industriais destacam-se no cenário ambiental como grandes poluidores, devido as suas características altamente prejudiciais ao ambiente. Nesta categoria enquadra-se o setor têxtil, apresentando-se como um dos maiores consumidores industriais de água do mundo. Além disso, como a maior parte da água utilizada no processo não é incorporada ao produto, este setor também é responsável pelo descarte de grandes volumes de efluentes, que apresentam elevada carga orgânica, alto teor de sais inorgânicos, sólidos suspensos, pH variável, presença de surfactantes e, principalmente, coloração altamente visível.

A diversidade de produtos utilizados em função das alterações do processamento têxtil, especialmente os corantes sintéticos, tornam o efluente variável e de difícil tratamento. Estes corantes possuem estruturas complexas e são considerados perigosos devido a toxicidade e a baixa taxa de biodegradabilidade, características essas que dificultam e muitas vezes inviabilizam a aplicação de processos biológicos como forma de tratamento.

Como medida para minimizar os impactos causados pelo lançamento de efluentes contendo corantes, diversos processos têm sido propostos, dentre os quais destacam-se: a coagulação/floculação, a oxidação e a adsorção. Processos que nem sempre são viáveis técnica ou economicamente, por não apresentam a eficiência desejada e/ou terem um elevado custo. Como exemplo pode-se citar a adsorção com carvão ativado, amplamente empregada para remoção de corantes, que além de ser um processo caro gera outro resíduo.

Neste contexto, a biossorção se apresenta como uma alternativa válida economicamente em substituição a adsorção convencional, propondo a utilização de biomassas de origem vegetal e resíduos agroindustriais, sendo ambos, abundantes, com baixo custo, alta seletividade e eficiência. Vários trabalhos vêm sendo realizados com o intuito de avaliar o potencial de utilização de alguns biossorbentes, destacando-se: o mesocarpo de coco, o bagaço de cana-de-açúcar, as macrófitas aquáticas e a serragem de madeira.

Desta forma, propõem-se a biossorção com a aplicação de biomassas oriundas da macrófita aquática *Salvinia* sp e da casca de arroz, visando a otimização

da remoção de corantes reativos têxteis, a fim de subsidiar a proposição de alternativas de tratamento com um baixo custo comparado aos sistemas físico-químicos tradicionais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de sorção de corantes têxteis reativos por biossorventes produzidos a partir da macrófita aquática *Salvinia* sp. e do resíduo agroindustrial casca de arroz.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Testar os biossorventes, *Salvinia* sp e casca de arroz, in natura e pré-tratados na biossorção dos corantes Reativos Azul 5G e Vermelho 4B;
- ✓ Caracterizar o efluente têxtil através dos parâmetros físico-químicos: concentração de corante, pH, turbidez e Demanda Química de Oxigênio (DQO);
- ✓ Determinar em ensaios preliminares o valor do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos biossorventes;
- ✓ Estudar a cinética de biossorção dos corantes mediante ajustes dos dados experimentais aos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- ✓ Ajustar os dados experimentais de isoterma aos modelos de Langmuir e Freundlich.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil tem grande relevância no cenário industrial brasileiro, englobando 30 mil empresas e 1,7 milhão de empregos diretos é o segundo maior empregador da indústria de transformação. Além disso, o Brasil abriga o quinto maior parque têxtil do mundo, com uma produção anual de 9 bilhões de peças (FIESC, 2014).

Dentre os diversos ramos da indústria têxtil, um de grande expressão é o que produz peças jeans, sendo o denim, sua matéria-prima, o tecido mais consumido no mundo. O Brasil é o segundo maior produtor de jeans e terceiro maior consumidor (ABIT, 2014).

Esse setor industrial ocasiona significativos impactos ambientais, devido principalmente à geração de emissões atmosféricas no setor de fiação; de resíduos sólidos como aparas de tecido, pó, peças defeituosas; de efluentes líquidos contendo produtos químicos e, ao elevado consumo de recursos hídricos e energia elétrica (FARIA; PACHECO, 2011). Um dos setores da indústria de produção de jeans com maior responsabilidade na geração de efluentes líquidos, bem como no consumo de água e energia, é o setor da lavanderia. O principal objetivo desta etapa, além de desengomar e amaciar o jeans, é realizar o desbote da peça. Neste processo o corante aderido no tecido é parcialmente retirado por meio de diversas lavagens (LOPES, 2011).

As lavanderias industriais instaladas nos países em desenvolvimento frequentemente são insustentáveis no ponto de vista ambiental (BRITO, 2013). Por isso, a integração dos processos produtivos e ambientais mostra-se como um desafio, às organizações, que pode contribuir na melhoria contínua das empresas (BRENDLER; BRANDLI, 2011).

Assim, observa-se a importância de buscar soluções que minimizem os impactos negativos oriundos deste segmento industrial, que além do uso de recursos escassos como a água, também gera resíduos químicos que muitas vezes são lançados na natureza sem o devido tratamento (BEZERRA; FREITAS, 2013).

3.2 CORANTES TÊXTEIS

Ao longo do tempo a indústria têxtil vem utilizando uma grande quantidade de corantes sintéticos, sendo produzidos, mundialmente, cerca de 10 mil tipos de corantes a cada ano. Essa diversidade se justifica pela demanda de um mercado cada vez mais exigente, resultando em um alto consumo de corantes considerados perigosos (ZANONI; CARNEIRO, 2001). Estes corantes apresentam complexas estruturas moleculares que os fazem mais estáveis, são projetados para serem resistentes ao desbotamento por produtos químicos, luz, altas temperaturas e degradação enzimática resultante da lavagem com detergente (AKSU, 2005).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual são fixados à fibra. Dentre os diversos tipos existentes, destacam-se: os corantes reativos; diretos ou substantivos; ácidos; azoicos; a tina; de enxofre; dispersos, entre outros. Sendo os mais utilizados os corantes ácidos e reativos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes reativos representam aproximadamente 20 a 30% de todos os corantes utilizados, são caracterizados pela presença de pelo menos um grupo cromóforo, responsável pela cor, e um grupo reativo, responsável pela fixação. Com uma ampla aplicação no algodão, lã e celulose, são solúveis em água, bastante resistentes à degradação natural e de comprovado caráter carcinogênico e mutagênico (ALMEIDA et al., 2004; BASTIAN et al, 2009).

Os cromóforos dos corantes reativos são azo-compostos ou antraquinonas combinados com diferentes tipos de grupos reativos, como, por exemplo, o vinilsulfona. A clivagem redutora das ligações azo é o principal problema dos azo-compostos, pois é a responsável pela formação de aminas tóxicas presentes no efluente. Já os antraquinônicos são mais resistentes à degradação devido às suas estruturas aromáticas, tornando a água residuária colorida por mais tempo. Desta forma, a remoção de cor dos efluentes têxteis vem sendo alvo de grande atenção, não somente pela toxicidade, mas também pela sua visibilidade (AKSU; TEZER, 2005).

De acordo com Toh et al. (2003), os corantes são identificados como os compostos mais problemáticos nos efluentes têxteis, devido a sua alta solubilidade na água e baixa degradabilidade. Também apresentam baixa fixação à fibra, sendo grande parte descartada com o efluente (ARAÚJO et al., 2006).

3.2.1 Corantes Reativos Azul 5G e Vermelho 4B

Os corantes Azul Reativo 5G e Vermelho Reativo 4B, produzidos pela Texpal Química, fazem parte de uma das principais linhas de corantes utilizadas pelas lavanderias industriais, devido às suas excelentes propriedades de brilho e solidez (KOROISHI et al., 2000). Esta linha de corantes reativos é denominada Bi Funcional por possuir ligado ao sistema de cromóforos dois sistemas reativos: um grupamento vinil sulfona e outro cloro triazina. De acordo com o fabricante, esta dupla possibilidade de reação fizeram desta classe os corantes de melhor reprodutibilidade existentes no mercado (TEXPAL, 2014).

Esta linha de corantes possui solubilidade acima de 100 g L^{-1} a 25°C , pH entre 6,0 e 8,0 e massa molar de 815 g mol^{-1} . As estruturas moleculares dos corantes reativos azul 5G e vermelho 4B são apresentadas na Figura 1 (KOPRIVANAK et al., 2005).

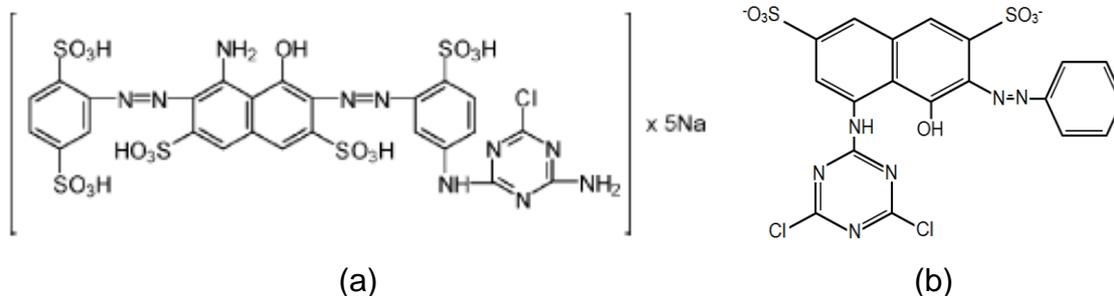


Figura 1 – (a) Estrutura Molecular do Corante Reativo Azul 5G.

Fonte: Koprivanac et al. (2005); Gonçalves et al. (2007).

(b) Estrutura Molecular do Corante Reativo Vermelho 4B.

3.3 GERAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

A água é um dos principais insumos do setor têxtil e por isso é utilizada em grandes volumes. No Brasil existem mais de 6 mil lavanderias de jeans, que consomem de 50 mil a 300 mil litros de água por mês cada. Deste volume, apenas

20% é incorporado ao produto e o restante retorna aos corpos hídricos na forma de efluente (RESENDE, 2012).

Nas lavanderias industriais uma das principais funções da água é servir como veículo para os produtos químicos usados no processo (SILVA et al., 2010). Este fato contribui diretamente para a contaminação dos recursos hídricos, na medida em que são geradas grandes quantidades de efluente contendo corantes altamente poluentes (MEEHAN et al., 2000).

As etapas de tinturaria, estamparia e engomagem/desengomagem são as maiores responsáveis pela geração de efluentes que apresentam elevada carga orgânica. A composição destes efluentes depende das características do processo, podendo variar conforme a tecnologia e os produtos empregados, contudo, de maneira geral, o efluente têxtil apresenta como principal característica a coloração forte, com uma concentração média de corante em torno de 300 mg L^{-1} . Destaca-se que concentrações de apenas 1 mg L^{-1} já são visíveis ao olho humano (COUTO, 2009).

Dependendo do tipo de corante usado a cor do efluente pode variar diversas vezes ao longo do dia, influenciando diretamente na alteração do pH. Existem diversos problemas inerentes as características dos efluentes têxteis, principalmente a dificuldade na remoção da cor altamente visível, causada pela diversidade de compostos orgânicos, de estrutura complexa e baixa biodegradabilidade, oriundos do processo (ESTEVES, 2004; CHAVES et al., 2008).

Diversos métodos têm sido propostos para o tratamento de efluentes coloridos, como precipitação, coagulação/floculação, adsorção, oxidação (por cloro, com ozônio ou peróxido de hidrogênio), tecnologia de membranas, entre outros. Além dos processos físico químicos uma outra opção para o tratamento de efluente têxtil são os processos biológicos, porém o acúmulo de lodo é um aspecto crítico destes sistemas, uma vez que o alto teor de corante adsorvido impede qualquer possibilidade de reaproveitamento do material (KUNZ et al., 2002).

De maneira geral os processos mencionados acima são caros, possuem eficiência limitada, além de gerarem um resíduo que também necessita de tratamento (PEIXOTO et al., 2013). Assim, não há um método universalmente utilizado para o tratamento de efluentes têxteis, provavelmente por causa da variedade de estruturas químicas e complexidade dos compostos. Dentre as alternativas existentes destaca-

se a adsorção, que vêm sendo amplamente utilizada pelas indústrias na remoção de corantes têxteis.

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção aplica-se a transferência física de um soluto, num gás ou num líquido, para uma superfície sólida, onde fica retido em consequência das interações com as partículas que constituem o sólido. O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, mas permanece em sua superfície ou em seus poros. Essa interação entre o soluto e o adsorvente se dá por meio de ligações físicas ou químicas (FOUST et al., 2012).

A adsorção física é um processo reversível que ocorre em temperatura inferior e que pode haver a deposição de mais de uma camada na superfície do adsorvente. Na adsorção química ocorre a formação de uma ligação química, através da troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Ao contrário da adsorção física, na química o processo é irreversível e o adsorvato é distribuído em monocamadas sobre a superfície do adsorvente. (DABROWSKI, 2001).

De forma geral na adsorção há o acúmulo de uma determinada espécie em uma interface, a superfície do adsorvente é heterogênea e a energia envolvida no processo pode variar bastante (OLIVEIRA, 2007). Os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção correspondem a difusão do soluto da fase líquida para a superfície do adsorvente, adsorção do soluto pelo adsorvente e a difusão do soluto nos poros do adsorvente (BORBA et al., 2012). Essas etapas são ilustradas na Figura 2.

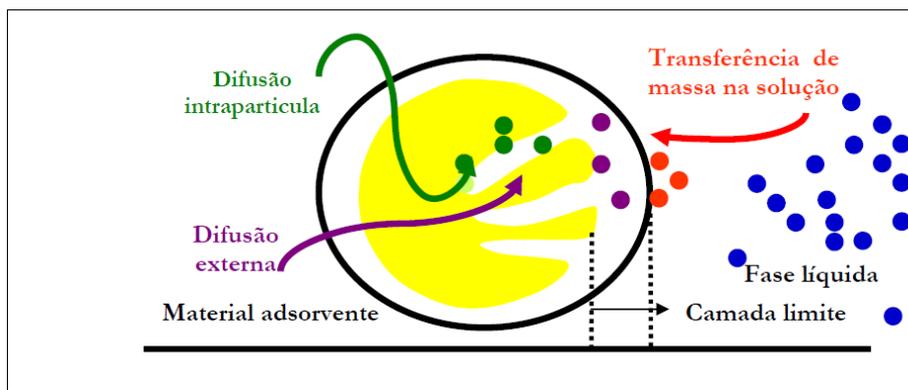


Figura 2 – Esquema das Etapas de Adsorção.
Fonte: Oliveira (2007).

Dos métodos existentes para o tratamento avançado de efluentes, a adsorção normalmente é a mais empregada (INCE; APIKYAN, 2000). É amplamente utilizada para fins de separação e purificação, tendo como uma importante aplicação a remoção de cor e poluentes orgânicos de efluentes industriais (QODAH, 2000). De acordo com Polaert et al. (2002) pode ser considerada uma técnica eficiente para remoção de contaminantes dos efluentes têxteis.

A maioria dos adsorventes sólidos utilizados para aplicações industriais possuem estrutura porosa complexa com poros de diversos tamanhos e com afinidade a determinados compostos. Entre os materiais empregados encontram-se as argilas, madeiras, carvão ativado, géis, alumina e silicatos (SILVEIRA et al., 2006).

Na adsorção convencional o adsorvente mais conhecido e utilizado é o carvão ativado. Este material apresenta bons resultados na remoção de diferentes tipos de materiais coloridos e possui um baixo custo, quando comparado a outros métodos de tratamento convencionais. No entanto, a dificuldade na regeneração e necessidade de disposição ou incineração acarretam a oneração do processo. Por isso, adsorventes alternativos de baixo custo tem despertado interesse e são avaliados em diversos estudos (CRINI, 2008; HAI et al., 2007).

3.4.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto pelo adsorvente e é um processo dependente das características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular e solubilidade), do adsorvente (natureza e estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). O estudo cinético relaciona o efeito do tempo nas interações entre o adsorvente e o adsorvato, e tem por objetivo a correlação matemática dos dados experimentais, visando, dentre outras coisas, o estabelecimento de suposições sobre os fatores determinantes da velocidade de adsorção (OLIVEIRA, 2007).

Diversos modelos cinéticos podem ser usados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. As equações matemáticas utilizadas para representar os modelos cinéticos delineiam o perfil de adsorção do soluto pelo adsorvato, permitindo assim um maior conhecimento do processo de adsorção (YENER et al., 2006).

Dentre os modelos existentes o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são os mais amplamente utilizados nos processos de adsorção de um soluto a partir de uma solução aquosa. A forma linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem é apresentada na Equação 1 (HO, 2006).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) t \quad (1)$$

Sendo:

q_e = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t = quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg g^{-1});

t = tempo de equilíbrio (min);

K_1 = constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é representado pela Equação 2 descrita a seguir (HO, 2006).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Sendo:

q_e = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t = quantidade de adsorvato removido no instante t (mg g^{-1});

K_2 = constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

3.4.2 Isotermas de Adsorção

As condições de equilíbrio são requisitos básicos nos processos que utilizam a biossorção para a remoção de poluentes orgânicos. Estas condições são obtidas pelas isotermas, as quais são utilizadas para avaliar a capacidade dos materiais como sorventes para diferentes tipos de soluto (OLIVEIRA, 2007). As isotermas de adsorção são equações matemáticas que expressam a relação de equilíbrio entre a quantidade de soluto adsorvido (q_e) e a concentração de adsorvato que permanece na solução (C_{eq}) a uma dada temperatura (DIAS et al., 2001).

De acordo com Vasques (2008) as isotermas indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, além disso dão uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá. As formas típicas das isotermas são apresentadas como gráficos aritméticos conforme a Figura 3, em que a concentração de equilíbrio (C) é dada em mg L^{-1} e a quantidade de material retido (Q) em mg g^{-1} .

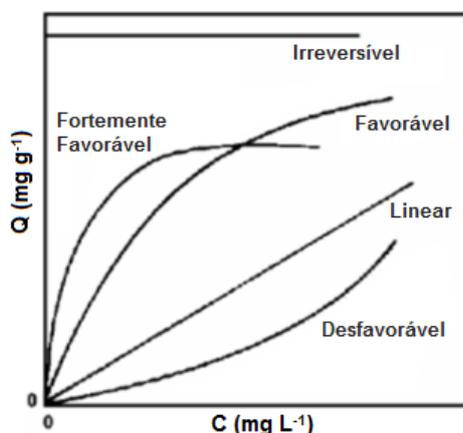


Figura 3 – Formas Típicas das Isotermas de Adsorção
 Fonte: Adaptado de McCabe et al. (2005).

A isoterma linear considera que a quantidade de soluto adsorvido é proporcional à concentração no fluido. As isotermas convexas são favoráveis, uma vez que grandes quantidades de soluto podem ser obtidas a baixas concentrações no fluido. É irreversível quando a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente é muito elevada e por isso há um aumento inicial rápido. As isotermas côncavas são desfavoráveis, pois necessitam de altas concentrações de soluto para baixas concentrações de adsorvato no sólido (McCABE et al., 2005).

Um das metodologias utilizadas para a determinação das isotermas, consiste em colocar uma determinada massa de adsorvente em contato com soluções de diferentes concentrações conhecidas até atingir o equilíbrio. Após a separação do sobrenadante, avalia-se a quantidade de soluto adsorvido e a concentração de equilíbrio na solução (LABVIRTUAL, 2014).

Diversos modelos foram propostos para descrever os dados de equilíbrio de adsorção, dentre eles cita-se o de Langmuir, Freundlich, Sips, Emmett e Brunauer, sendo os dois primeiros os mais empregados.

3.4.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo da isoterma de Langmuir é o mais utilizado na maioria dos estudos de adsorção. Baseia-se na ideia de que a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e ocorre em sítios específicos sem interação com as moléculas do soluto (DIAS et al., 2001).

A isoterma de Langmuir assume que a adsorção máxima ocorre quando uma monocamada de moléculas da substância cobre completamente a superfície das partículas do adsorvente (TAGLIAFERRO et al., 2011). Esta isoterma é do tipo favorável e descreve relativamente bem a adsorção física ou química em superfícies sólidas (DABROWSKI, 2001).

A representação matemática deste modelo é dada pela Equação 3 (MÓDENES et al., 2011).

$$q_e = \frac{q_{max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (3)$$

Sendo:

q_e = quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente (mg g^{-1});

K = constante da isoterma de Langmuir (L mg^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução em equilíbrio (mg L^{-1});

q_{max} = constante que representa a monocamada deposita por g de adsorvente (mg g^{-1}).

3.4.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera a adsorção em multicamadas e geralmente é empregado em sistemas heterogêneos. Na isoterma de Freundlich não existe um fator limitante de saturação da superfície durante o processo de adsorção, o modelo permite a existência de uma cobertura infinita (KIMURA,2001).

O modelo matemático da isoterma de Freundlich é descrito pela Equação 4 (MÓDENES et al., 2011).

$$q_e = KC_e^n \quad (4)$$

Sendo:

q_e = quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg g^{-1});

k = constante relacionada a capacidade de adsorção (mg g^{-1});

n = constante relacionada a intensidade de adsorção;

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na solução em equilíbrio (mg L^{-1});

3.5 BIOSSORÇÃO

A complexidade, a dificuldade e o alto custo envolvido no tratamento de efluentes têxteis têm levado as indústrias a buscar métodos alternativos de tratamento. Atualmente diversas pesquisas são desenvolvidas em torno de técnicas que lançam mão do uso de materiais mais econômicos e eficientes na remoção dos contaminantes (PEIXOTO et al., 2013).

Neste contexto, a biossorção vem se destacando como um método alternativo de adsorção, uma vez que utiliza biomassas de baixo custo para remoção de contaminantes orgânicos, corantes e outros poluentes. Recentemente muitas pesquisas têm mostrado que esta técnica de tratamento pode ser considerada como uma opção válida aos métodos físico-químicos e/ou a degradação enzimática ou microbiológica (MATTAR et al., 2013). No entanto, embora a biossorção seja uma técnica com potencial de remoção de poluentes em escala laboratorial, sua eficiência a nível industrial ainda é um desafio a ser estudado (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

Na biossorção a captura dos contaminantes pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa (KUYUCAK; VOLESKY, 1988). A parede celular da biomassa é composta principalmente por polissacarídeos, proteínas e lipídeos que oferecem grupos funcionais para se ligarem com os poluentes, tais como grupos carboxilas, fosfatos, hidroxilas, sulfatos e grupos amino. O fenômeno físico-químico na biossorção é um mecanismo não dependente do metabolismo celular, é relativamente rápido e pode ser reversível permitindo a dessorção e reuso da biomassa (MOREIRA, 2007).

De acordo com Santos et al. (2003) diversos biossorbentes têm sido investigados para a remoção de corantes têxteis, tais como: casca de banana; quitosana; casca de laranja; plantas aquáticas; fibras de algodão; serragem de madeira; bagaço de cana; casca de arroz; sabugo de milho; coco, entre outros.

3.5.1 Macrófita Aquática *Salvinia* sp.

As macrófitas aquáticas são espécies vegetais que habitam a maioria dos ecossistemas aquáticos. A elevada capacidade de multiplicação vegetativa e o rápido crescimento populacional das espécies favorecem a dispersão e a colonização de vastas áreas, podendo comprometer o ecossistema aquático em que estão inseridas. Desta forma, as macrófitas, denominadas plantas daninhas aquáticas, são consideradas uma das plantas mais nocivas, constituindo-se em um sério problema ambiental, econômico e social (THOMAS, 2002; SOUZA et al., 2011).

Dentre as espécies de macrófitas existentes a *Salvinia* sp. é uma das mais abundantes, com ampla distribuição no território nacional. É uma planta facilmente encontrada em mananciais de águas paradas e ricas em nutrientes, sendo que em determinadas épocas a quantidade de planta na superfície dos mananciais é tão grande que a produção de biomassa seca chega até $650 \text{ g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ (MOURA et al., 2009).

Neste contexto, uma alternativa para o aproveitamento das macrófitas aquáticas é o tratamento de águas residuárias, tendo em vista que essas espécies vegetais se adaptam facilmente em ambientes contaminados e são capazes de absorver grandes quantidades de substâncias (POTT, 2007). Os mecanismos envolvidos na remoção de contaminantes aquosos pelas macrófitas aquáticas são a bioacumulação e a bioissorção. A bioacumulação é o processo que envolve o metabolismo, portanto, depende de energia da biomassa, que deve estar ativa (viva) e, a bioissorção é o processo passivo, onde a captura é realizada mesmo estando a biomassa inativa (morta), é independentemente da energia (ZOUBOULIS et al., 2004).

Na bioissorção de poluentes aquáticos a biomassa vegetal é utilizada como material adsorvente, pois a elevada área superficial destes materiais favorece a adsorção pelo aumento da capacidade de acumulação de poluentes. Geralmente esse processo se inicia com o preparo do bioissorvente considerando as seguintes etapas: coleta das plantas nos próprios locais de reprodução; secagem; moagem (opcional) e embalagem. Na biomassa seca a remoção de contaminantes se dá por diferentes formas, sendo que no caso dos corantes o fenômeno envolvido é a adsorção (SCHNEIDER; RUBIO, 2003).

Algumas propriedades da *Salvinia* sp importantes para o processo de adsorção são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades Físicas e Bioquímicas da Biomassa Seca da *Salvinia* sp.

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

Fonte: Adaptado de Rubio et al. (2004).

3.5.2 Casca de Arroz

A casca de arroz é um subproduto gerado durante o processo de beneficiamento do cereal, por ter um alto poder calorífico, em torno de 16720 kJ kg⁻¹, este resíduo pode ser empregado para diversas finalidades (DELLA et al., 2001).

A casca além de ser o resíduo mais abundante gerado no beneficiamento do arroz, também é o mais poluente devido a sua demorada degradação natural. Pode ser considerado preocupante em alguns locais do país, principalmente na região Sul, em virtude do grande volume produzido (ZUCCO; BERALDO, 2008; LORENZETT et al., 2012).

O aproveitamento de resíduos agroindustriais vem se tornando cada vez mais necessário em função dos prejuízos ambientais causados pelo descarte inadequado na natureza. Por isso, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de aproveitar este subproduto para diferentes finalidades, como, por exemplo, para remoção de corantes têxteis (TASHIMA et al., 2012).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido em escala de bancada no Laboratório de Águas, Efluentes e Emissões e no Laboratório de Biotecnologia e Saneamento Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Medianeira.

4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DOS BIOSORVENTES

Os biossorventes utilizados neste estudo foram a biomassa da macrófita aquática *Salvinia* sp. (orelha de rato) e da casca de arroz, em função da disponibilidade e abundância na região oeste do Paraná. As macrófitas foram coletadas manualmente em uma lagoa de uma propriedade rural do oeste do Paraná (Figura 4a) e transportadas até o local do experimento ($25^{\circ} 17'42''$ S e $54^{\circ} 05' 38''$ O). A casca de arroz foi obtida em indústrias de beneficiamento de arroz localizadas na região oeste do Paraná, nos municípios de Santa Helena e Céu Azul.

Para remoção das impurezas, inicialmente as plantas foram lavadas em água corrente e em seguida ficaram aclimatadas por 20 dias em recipiente com água sem cloro para remoção das impurezas (Figura 4b).



Figura 4– a) Lagoa com *Salvinia* sp.;



b) Macrófitas em Aclimação.

Após a aclimatação, as macrófitas foram lavadas com água destilada e posteriormente foram submetidas a secagem em estufa da marca Quimis a 60°C por um período de 24 horas. A biomassa seca foi triturada, peneirada, em malha de 9 à 16 *Mesh*, a fim de se obter partículas na faixa de 1 a 2 mm, e armazenada em sacos plásticos para posterior utilização. A casca de arroz foi lavada em água destilada e em seguida foi seca em estufa a 60°C por 24h. A biomassa da casca de arroz foi utilizada inteira. A Figura 5 ilustra as etapas de preparação dos bioissorventes desde a secagem em estufa até a pesagem na quantidade desejada para os ensaios de bioissorção (0,5g).

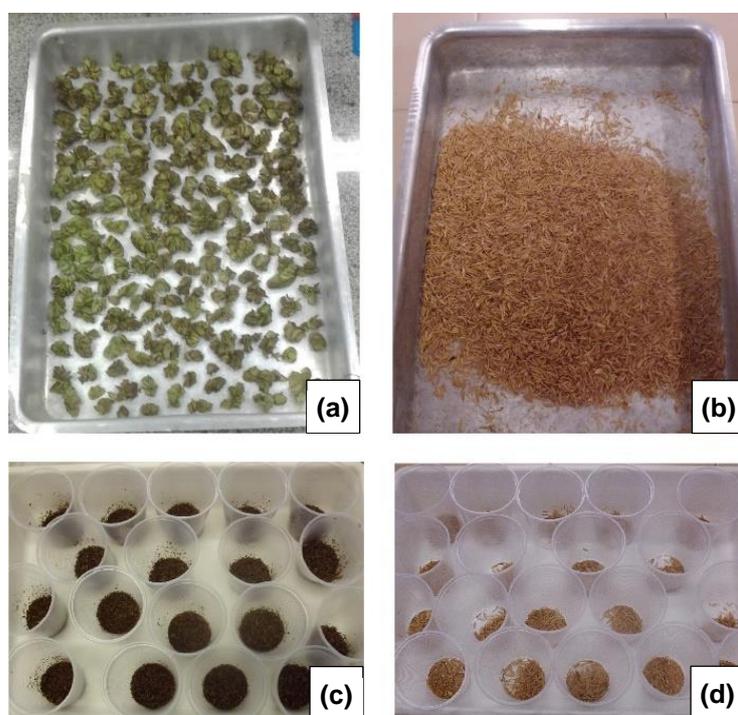


Figura 5 – (a) *Salvinia* sp. Seca em Estufa a 60°C; (b) Casca de Arroz Seca a 60°C; (c) Biomassa da *Salvinia* sp. Moída, Peneirada e Pesada; (d) Casca de Arroz Pesada.

4.1.1 Pré-tratamento dos Bioissorventes

O tratamento químico da biomassa teve a finalidade de verificar um possível aumento na capacidade de adsorção do bioissorvente. Para a *Salvinia* sp. foi feito o tratamento ácido, onde a biomassa seca e triturada ficou em contato com ácido

fosfórico (H_3PO_4 , Vetec) 0,1M por 24 horas. Após esse período a biomassa foi retirada e lavada em água destilada para retirar o excesso da solução. Por fim, prosseguiu-se com a secagem da biomassa pré-trada a 60°C por 24h em estufa. Para a casca de arroz utilizou-se o mesmo procedimento de tratamento, porém, com ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Alphatec) 0,1M.

4.2 ENSAIOS PRELIMINARES

O teste preliminar realizado foi a determinação do ponto de carga zero dos bioissorventes (pH_{PCZ}) in natura e pré-tratados quimicamente. Os demais parâmetros utilizados nos experimentos, como temperatura, velocidade, tempo de contato, granulometria e a massa de bioissorvente foram selecionados com base em estudos existentes.

4.2.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O valor de pH utilizado nos ensaios de bioissorção foi determinado por meio do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos bioissorventes. Para isso adicionou-se 0,5g do bioissorvente em 50mL de solução NaCl 0,1M, sob diferentes condições de pH (2 à 9), ajustados com solução de ácido clorídrico (HCl, Vetec) 0,1M, para os valores na faixa ácida, e hidróxido de sódio (NaOH, Biotec) 0,1M para valores de pH básico.

Após 24h de agitação em incubadora *shaker* modelo LAC – 2000 da marca Lactea, a 30°C e 100 rpm, as amostras foram filtradas, a leitura do pH final foi realizada e os valores obtidos foram expressos em um gráfico de ΔpH x pH inicial, sendo o PCZ correspondente ao valor que intercepta o eixo x, ou seja, $\Delta\text{pH}=0$.

4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA DOS CORANTES

Os ensaios foram realizados com soluções sintéticas reconstituídas a partir de amostras de corantes reativos azul 5G e vermelho 4B, ambos da marca Texpal, cedidos por uma indústria têxtil localizada no município de São Miguel do Iguçu, na região oeste do estado do Paraná. A solução estoque utilizada foi preparada em concentração de 1000 mg L^{-1} , obtida pela dissolução de corante em pó concentrado em água destilada. Com a solução estoque foram preparadas as demais soluções de diferentes concentrações utilizadas.

A determinação do comprimento de onda no qual os corantes absorvem o máximo de radiação foi feita através de uma varredura ao longo da faixa espectral de interesse. O próximo passo foi a determinação da curva de calibração, construída através das leituras de absorbância de soluções com concentrações conhecidas ($2,5$ à 20 mg L^{-1}), utilizando-se espectrofotômetro da marca Hach modelo DR 2800. Com os valores de absorbância obtidos foi plotado o gráfico de concentração x absorbância e com a equação da reta foi possível quantificar a concentração final das soluções após a adsorção.

Além da concentração de corante também foram analisados os parâmetros físico-químicos DQO (mg L^{-1}), pH e turbidez (NTU), de acordo com a metodologia proposta pela APHA et al. (2012). A análise da DQO foi feita pelo método colorimétrico com a etapa de digestão efetuada em um bloco digestor da marca Solab e a leitura de absorbância em um espectrofotômetro DR2800 da marca Hach, a turbidez foi analisada em um Turbidímetro Digital Microprocessado da marca Policontrol (AP 2000-IR) e o pH foi medido no pHmetro de bancada Hanna modelo pH 21.

4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

No estudo da cinética de adsorção foram utilizadas soluções de corantes, com concentração de 20 mg L^{-1} , nas condições ótimas de pH obtidas nos testes do pH_{PCZ} . Para a condução dos ensaios foram adicionados $0,5\text{g}$ de biossorvente em 50mL da

solução, as amostras foram submetidas à agitação orbital constante (100 rpm e 30°C) em intervalos de tempo de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90 e 120 minutos.

Alíquotas da amostra foram coletadas nos intervalos de tempo pré-estabelecidos, as soluções foram filtradas em funil buchner e papel filtro qualitativo e as leituras realizadas em espectrofotômetro. Por fim, a curva cinética foi construída para a determinação do tempo de equilíbrio.

A partir dos valores obtidos para a concentração no equilíbrio, calculou-se a quantidade de corante adsorvido através da Equação 5.

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V \quad (5)$$

Sendo: Q_{eq} é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), m é a massa do adsorvente (g), C_0 é a concentração inicial do corante na solução (mg L^{-1}), C_{eq} é concentração de corante na solução em equilíbrio (mg L^{-1}) e v é o volume da solução (L).

Ainda, para o ajuste dos dados da cinética de bioadsorção, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, representados pelas equações 1 e 2 descritas anteriormente no item 3.4.1.

4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A determinação das isotermas de adsorção foi realizada em batelada com testes em triplicata, nas condições ótimas de pH obtidas. Para a condução dos ensaios, foram adicionados 0,5 g de biomassa em 50mL de solução de corante com diferentes concentrações iniciais, sendo elas: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 mgL^{-1} .

As amostras foram mantidas sob agitação constante, 100 rpm e 30°C, por um período de 2 horas. Posteriormente, as soluções foram filtradas e as leituras feitas em espectrofotômetro. Os dados de equilíbrio obtidos foram ajustados aos modelos matemáticos das isotermas de Langmuir e Freundlich, conforme as Equações 3 e 4, empregando o método de ajuste não-linear pelo programa Microcal Origin 7.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO E CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para a determinação da quantidade de corante adsorvido primeiramente fez-se necessário a obtenção do comprimento de onda ótimo dos corantes reativos azul 5G e vermelho 4B. Para isso realizou-se uma varredura em espectrofotômetro, obtendo-se o espectro de absorção molecular que indicou um pico máximo de absorbância em 618 nm para o corante azul e 515 nm para o corante vermelho. Resultados iguais a este foram obtidos por Marin (2013) e Akar et al. (2009), ao estudaram a adsorção dos corantes reativos azul e vermelho em adsorvente comercial DowexTM OptiporeTM e *Aspergillus parasiticus* respectivamente.

As curvas de calibração do espectrofotômetro UV-VIS para os corantes azul e vermelho nos comprimentos de onda de 618 nm e 515 nm são apresentadas no Gráficos 1 e 2 respectivamente, onde é possível observar uma boa linearidade tanto para o corante azul ($r^2 = 0,9963$) quanto para o vermelho ($r^2 = 0,9998$).

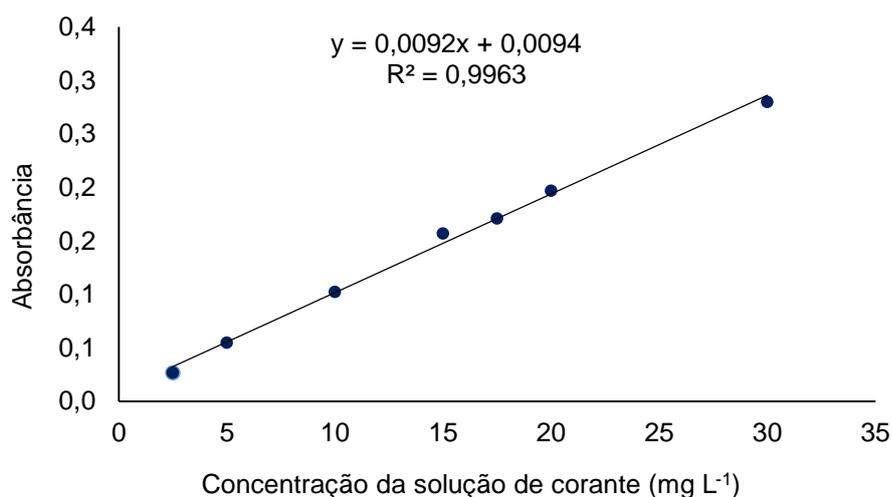


Gráfico 1 – Curva de Calibração do Corante Reativo Azul 5G.

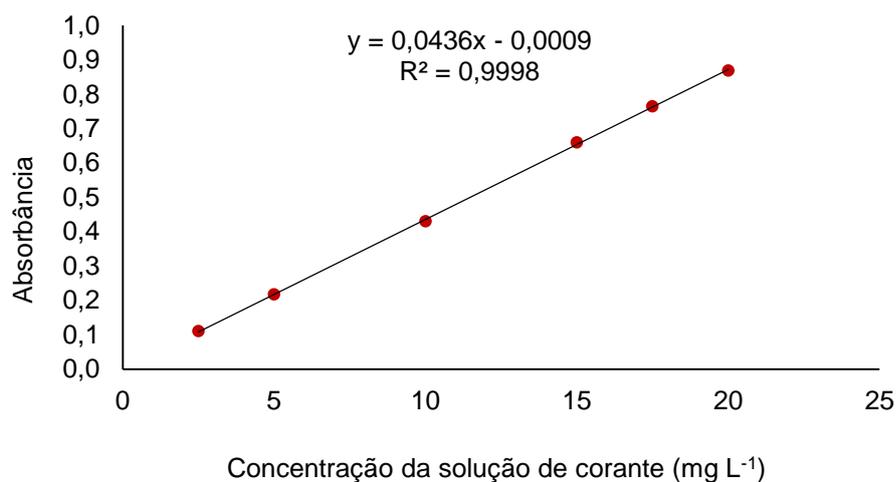


Gráfico 2 – Curva de Calibração do Corante Reativo Vermelho 4B.

5.2 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DOS BIOSSORVENTES

A determinação do pH_{PCZ} nos testes preliminares de bioadsorção é fundamental para a caracterização do bioadsorvente em estudo, já que o pH da solução e o PCZ do adsorvente são fatores importantes no processo, especialmente na capacidade de adsorção. O PCZ é o valor de pH que corresponde ao equilíbrio entre as cargas superficiais positivas e negativas do adsorvente, ou seja, é o valor no qual a carga da superfície do adsorvente é nula (MIMURA et al., 2010; WANG et al., 2005).

Desta forma, o PCZ dos bioadsorventes in natura e pré-tratados foram determinados, sendo que o valor do pH correspondente a cada um foi utilizado nos ensaios de bioadsorção. Para a *Salvinia* sp. o pH_{PCZ} obtido foi de 6,15 para a biomassa in natura e 2,26 para a biomassa modificada (Gráfico 3).

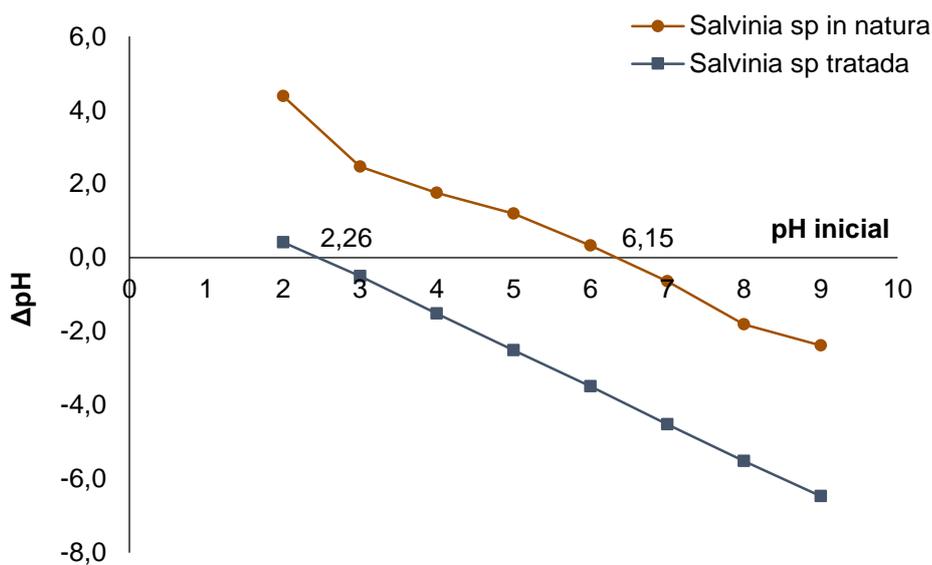


Gráfico 3 - Valor do pH_{PCZ} para o Biossorvente *Salvinia* sp.

A casca de arroz apresentou um pH_{PCZ} de 6,15 para a biomassa in natura e de 3,21 para a biomassa tratada (Gráfico 4).

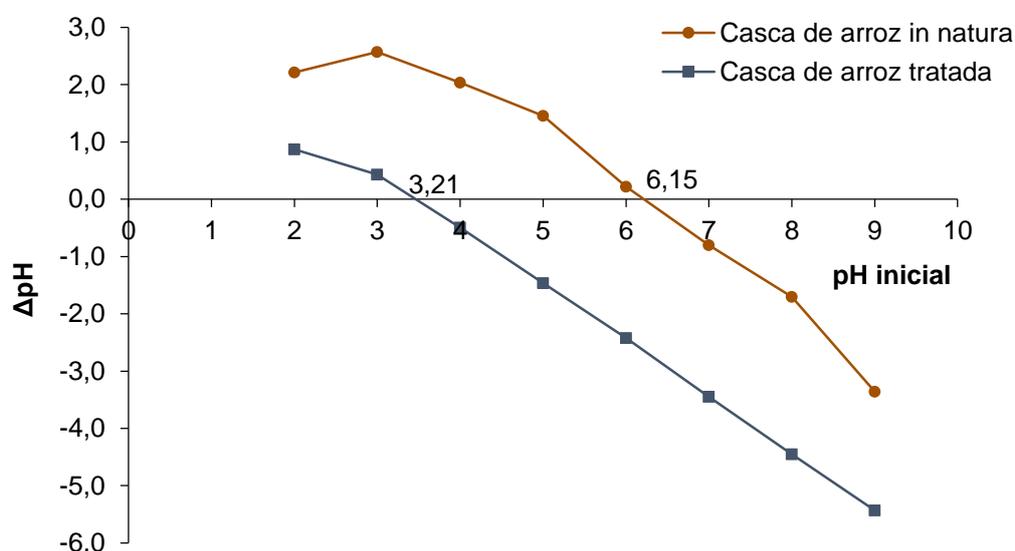


Gráfico 4 - Valor do pH_{PCZ} para o Biossorvente Casca de Arroz.

De acordo com Tagliaferro et al. (2011) em soluções com pH acima do pH_{PCZ} a adsorção de cátions é favorecida, pois nesse caso o adsorvente apresenta carga superficial negativa, enquanto que em pH abaixo do pH_{PCZ} a adsorção de ânions é

favorecida, já que o adsorvente possui carga positiva. Assim, devido à complexidade das estruturas dos corantes, a falta de uma caracterização completa dos mesmos e a necessidade de maior tempo para avaliação do efeito do pH, optou-se por conduzir os testes de bioadsorção utilizando o valor do pH_{PCZ} de cada bioadsorvente.

5.3 CINÉTICA DE BIOADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G

Os resultados dos ensaios cinéticos de bioadsorção do corante reativo azul 5G indicaram que somente os bioadsorventes que passaram por pré-tratamento químico apresentaram eficiência para a remoção do corante. Nos testes conduzidos com os bioadsorventes in natura os índices de remoção foram negativos, considerando que as concentrações finais, após o tempo de contato, foram maiores que a concentração inicial de 20 mg L^{-1} .

O fato dos bioadsorventes in natura não terem sido eficientes para a remoção do corante pode estar relacionado a possibilidade de liberação de algum componente da biomassa nas soluções de corante. Além disso, o pH de 6,15, utilizado nos ensaios com os bioadsorventes in natura, pode ter desfavorecido o processo de adsorção.

De acordo com Cervelin (2010), devido ao caráter aniônico dos corantes reativos, a maior remoção do corante azul, em condições de 30°C e 100 rpm, foi em pH 1, tanto para a *Salvinia* sp. in natura quanto para a pré-tratada com H_3PO_4 . Os resultados da autora indicam uma redução na eficiência de bioadsorção da *Salvinia* sp. in natura de 87,78% em pH 1 para 25,50% em pH 3. Desta forma, em valores superiores de pH possivelmente ocorre a repulsão entre os ânions do corante e a estrutura aniônica da parede celular do bioadsorvente.

Os resultados ilustrados no Gráfico 5 correspondem a cinética de bioadsorção do corante reativo azul pelos bioadsorventes pré-tratados, sob condições de pH 3,21 para a casca de arroz e 2,26 para a *Salvinia* sp, conforme determinado no pH_{PCZ} .

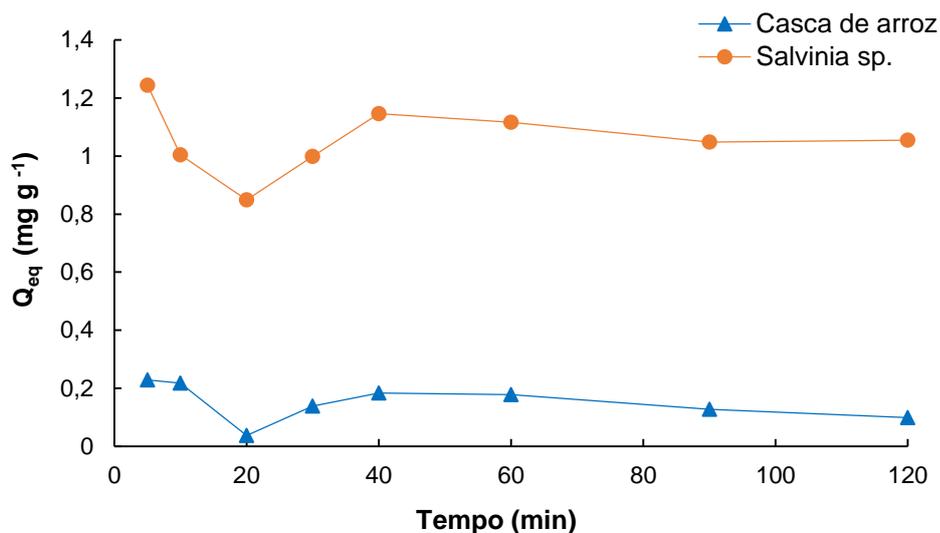


Gráfico 5 – Cinética de Biossorção do Corante Reativo Azul 5G pelas Biomassas da *Salvinia* sp. e Casca de Arroz Pré-tratadas, em Condições de 30°C, 100 rpm e Concentração Inicial de 20 mg L-1.

Pelo gráfico observa-se que para a *Salvinia* sp. a quantidade de corante adsorvido por grama de biossorvente foi maior do que para a casca de arroz em todos os tempos analisados. Ainda, verifica-se que os dois biossorventes apresentaram um comportamento semelhante em relação a variação da quantidade de corante adsorvido no decorrer do tempo. Em ambos os casos houve maior adsorção no tempo inicial de 5 minutos, $0,23 \text{ mg g}^{-1}$ para a casca de arroz e $1,24 \text{ mg g}^{-1}$ para a *Salvinia* sp, e a diminuição da variação a partir dos 40 minutos.

As eficiências obtidas para a remoção do corante azul pelos biossorventes pré-tratados são apresentadas na Tabela 2. Analisando-se os resultados pode-se notar que a *Salvinia* sp. apresentou as maiores porcentagens de remoção do corante, sendo que a maior eficiência alcançada (62%) foi no tempo de 5 minutos e a menor foi em 20 minutos.

Tabela 2 – Comparativo das Taxas de Biossorção do Corante Reativo Azul 5G pelas Biomassas da *Salvinia* sp. e Casca de Arroz Pré-tratadas.

Tempo (min)	Eficiência (%)	
	<i>Salvinia</i> sp.	Casca de arroz
5	62	11
10	50	11
20	42	2
30	50	7
40	57	9
60	56	9
90	52	6
120	53	5

Resultado semelhante foi relatado por Cervelin (2010) ao avaliar a remoção do corante reativo azul utilizando *Salvinia* sp., com o mesmo tratamento químico do estudo em questão, obteve uma eficiência bem semelhante no tempo inicial (61,28%). Fiorentin (2009) estudou a remoção do corante reativo Azul 5G por membranas poliméricas e constatou que o pH influencia na remoção do corante, pois a máxima eficiência alcançada em pH 4 foi de 55%.

Castro et al. (2014) utilizando bagaço de cana-de-açúcar para remoção de corante reativo violeta também encontraram uma eficiência maior no tempo de 5 minutos, aproximadamente 43%. Ainda, são apontados outros resultados de estudos cinéticos que mostraram um decréscimo mais rápido da concentração nos primeiros minutos, como a pesquisa de Verruch Jr e Vasconcelos (2010) que avaliou a biossorção de corante azul de metileno por casca/palha de trigo e casca de pistache. Segundo os autores, essa característica pode ser atribuída a um excesso de adsorvente com sítios de adsorção disponíveis em sua superfície capazes de se ligarem ao corante.

A casca de arroz, mesmo com o tratamento químico, apresentou uma baixa remoção para o corante azul, tendo em vista que a eficiência máxima foi de 11%. Considerando que a adsorção é um fenômeno superficial, possivelmente a baixa eficiência pode estar associada ao fato da casca ter sido utilizada inteira ao invés de moída, haja vista que quanto maior a área de contato do adsorvente maior é a taxa de remoção do adsorvato. A influência da área de contato no processo de biossorção é comprovada no estudo de Barcellos et al. (2009), pois ao analisarem a remoção do

corante reativo azul pela cinza de casca de arroz obtiveram uma eficiência de 96% para uma solução de corante de $0,01 \text{ g L}^{-1}$ em temperatura de 50°C e tempo de 96 horas.

Os resultados cinéticos de bioadsorção do corante reativo azul obtidos experimentalmente, em temperatura de 30°C , pH de 2,26 (*Salvinia* sp. pré-tratada) e 3,21 (casca de arroz pré-tratada), foram descritos com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, ilustrados no Gráfico 6.

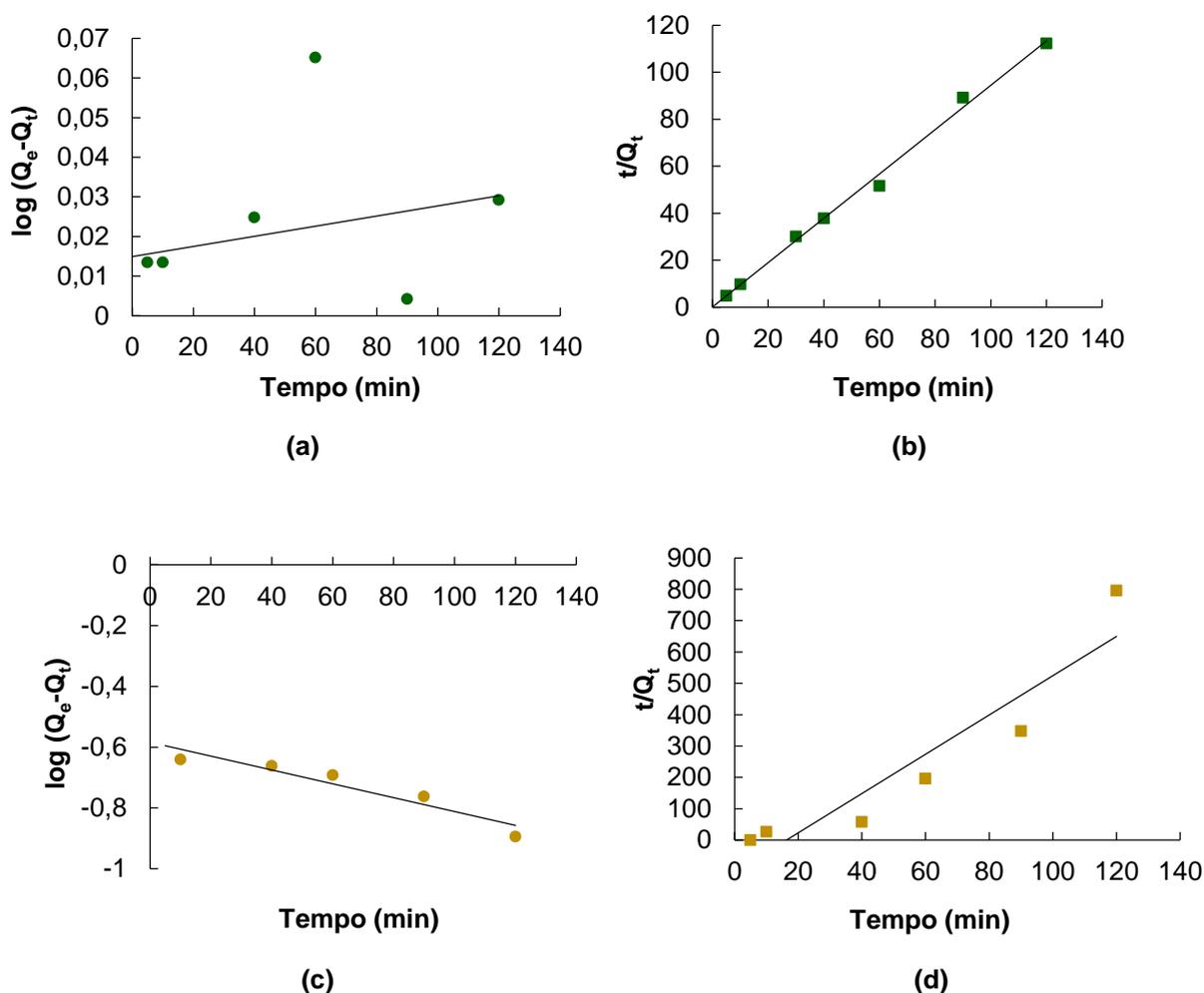


Gráfico 6 – Modelos de Pseudo-primeira (a), Pseudo-segunda Ordem para a *Salvinia* sp. Pré-tratada (b), Modelos de Pseudo-primeira (c), Pseudo-segunda Ordem para a Casca de Arroz Pré-tratada.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos com os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a bioadsorção do corante reativo azul

pelas biomassas da *Salvinia* sp. pré-tratada com H_3PO_4 e da casca de arroz pré-tratada com $C_6H_8O_7$.

Tabela 3 – Parâmetros Cinéticos de Adsorção de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda Ordem Obtidos para o Corante Reativo Azul 5G pelo Bioissorvente *Salvinia* sp. Pré-tratada e Casca de Arroz Pré-tratada.

Bioissorvente	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	K_1 (min^{-1})	Q_e (cal.) ($mg\ g^{-1}$)	R^2	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	Q_e (cal.) ($mg\ g^{-1}$)	R^2
<i>Salvinia</i> sp. pré-tratada	0,00023	1,035	0,061	12,693	1,06	0,9951
Casca de arroz pré-tratada	0,0053	0,261	0,899	-0,046	0,161	0,903

K_1 : constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem; Q_e : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio; K_2 : constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem; R^2 : coeficiente de determinação.

Pelos resultados apresentados na Tabela 3 pode-se constatar que para ambos os bioissorvenetes o modelo que melhor representou a cinética de bioissorção do corante azul foi o de pseudo-segunda ordem, pois apresentou um coeficiente de determinação de 0,995 para a *Salvinia* sp. e de 0,903 para a casca de arroz. Além dos valores de R^2 serem satisfatórios, também houve uma proximidade entre os valores de q_e experimental (1,05 e 0,13 $mg\ g^{-1}$) e q_e calculado (1,06 e 0,16 $mg\ g^{-1}$) tanto para a *Salvinia* sp. quanto para a casca de arroz.

Na pesquisa de Módenes et al. (2011) o modelo de pseudo-segunda ordem também foi o que melhor ajustou os dados experimentais da cinética de bioissorção do corante reativo azul 5G pela macrófita *Egeria densa*. Os resultados indicaram um R^2 de 0,999 e q_e igual a 4,932 $mg\ g^{-1}$, sob condições experimentais de 30°C, pH 1 e solução de corante com concentração de 25 $mg\ L^{-1}$.

5.4 CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B

Os resultados dos ensaios de bioissorção do corante reativo vermelho 4B pelos bioissorventes *Salvinia* sp. e casca de arroz, em condições de temperatura de 30°C e pH 2,26, 3,21 e 6,15 são ilustrados no Gráfico 7.

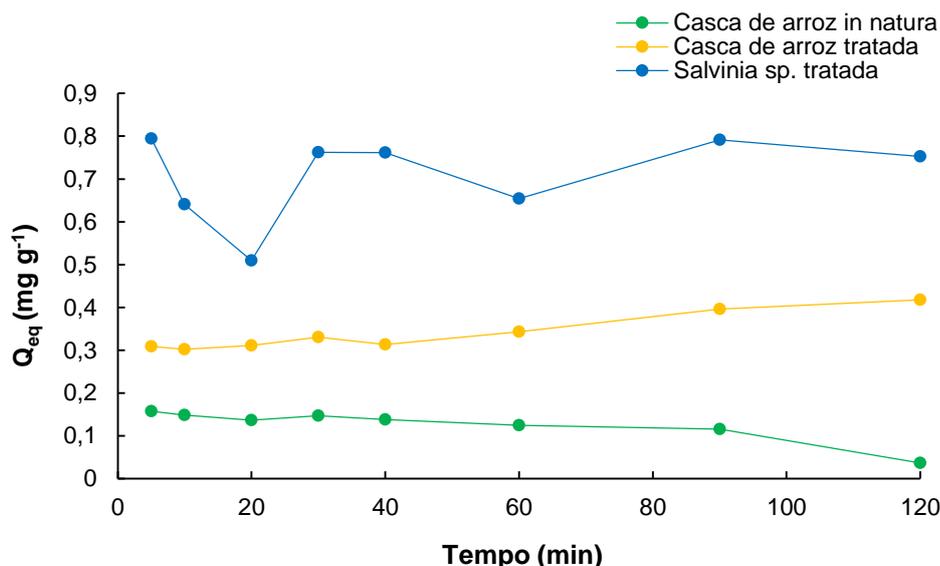


Gráfico 7 – Cinética de Biossorção do Corante Reativo Vermelho 4B pelos Biossorventes *Salvinia sp* Pré-tratada e Casca de Arroz In Natura e Pré-tratada.

Os resultados obtidos confirmaram que a biomassa in natura da *Salvinia sp.* não foi eficiente para a remoção do corante. Assim como no corante azul, o valor de pH utilizado nas soluções (6,15) provavelmente influenciou a capacidade de adsorção deste biossorvente. Os resultados alcançados por Royer (2008), utilizando casca de semente de *Araucária angustifolia* como biossorvente, confirmam que o aumento do pH da solução diminui a capacidade de adsorção do corante reativo vermelho, evidenciando que o processo é favorecido em pH em torno de 2.

Os resultados ainda indicaram que a maior quantidade de corante adsorvido foi pela biomassa da *Salvinia sp.* tratada. Como já mencionado anteriormente, o fato deste biossorvente ter sido utilizado na forma moída, possivelmente favoreceu o processo de adsorção pelo aumento da sua área superficial. A partir do resultado verificou-se que no início do processo houve uma maior remoção do corante, aproximadamente 0,8 mg g⁻¹, e após os 5 minutos iniciais a adsorção começou a diminuir e alcançou o valor mínimo de 0,5 mg g⁻¹ em 20 minutos.

Para a casca de arroz constata-se um melhor desempenho na remoção do corante pela biomassa tratada, já que o tratamento químico pode ter ocasionado uma modificação nos sítios ativos do biossorvente que favoreceu o processo de adsorção. Um comportamento semelhante foi encontrado por Dallago et al (2005) quando analisaram a aplicação de resíduos de curtumes como adsorventes de corantes

amarelo, azul e vermelho. Os resultados mostraram que para todos os corantes estudados o couro curtido “wet blue” apresentou maior capacidade de remoção quando comparado ao couro natural, sendo as diferenças mais significativas observadas para o corante azul e amarelo.

Conforme o Gráfico 7 a quantidade de corante adsorvido pela biomassa pré-tratada com $C_6H_8O_7$ foi aumentando com o passar do tempo, atingindo-se a máxima remoção de $0,42 \text{ mg g}^{-1}$ em 120 minutos. Diferentemente da casca tratada, com a casca in natura, que apresentou a maior remoção nos primeiros 10 minutos, a taxa de adsorção foi diminuindo no decorrer do tempo. Akar et al. (2009), analisaram o potencial do fungo *Aspergillus parasiticus* como bioissorvente para remoção de solução de corante reativo vermelho (100 mg L^{-1}) e verificaram que a quantidade de corante adsorvido foi aumentando ao longo do tempo, com uma máxima remoção constatada em 50 minutos.

As eficiências de remoção do corante vermelho pelos bioissorventes estudados são apresentadas na Tabela 4. De forma geral, a *Salvinia* sp. pré-tratada com H_3PO_4 novamente apresentou o melhor desempenho na remoção do corante, sendo que as maiores eficiências foram de 40 e 41%, observadas no início e no final do processo de adsorção. Da mesma forma que no corante azul, a *Salvinia* sp. in natura apresentou eficiência negativa para a remoção do corante, confirmando assim que a utilização da planta sem o tratamento químico não é viável para essa finalidade.

Tabela 4 – Comparativo das Taxas de Bioissorção do Corante Reativo Vermelho 4B pelas Biomassas da *Salvinia* sp. e Casca de Arroz In Natura e Pré-tratadas, em Condições de 30°C e 100 rpm.

Tempo (min)	Eficiência (%)		
	Casca de arroz in natura	Casca de arroz pré-tratada	<i>Salvinia</i> sp. pré-tratada
5	8	15	40
10	7	15	28
20	7	16	28
30	7	17	32
40	7	16	34
60	6	17	36
90	6	20	40
120	2	21	41

De acordo com os resultados para o bioissorvente casca de arroz a maior eficiência (21%) foi da biomassa pré-tratada no tempo de 120 minutos. Este bioissorvente apresentou um comportamento diferente dos demais, uma vez que a eficiência foi diretamente proporcional ao tempo de contato do corante com o bioissorvente. Já para a casca in natura a eficiência foi diminuindo no decorrer do tempo, com a menor remoção em 120 minutos.

Além dos fatores já mencionados anteriormente, outro aspecto que pode influenciar a cinética de adsorção é a temperatura utilizada. Neste sentido, Ravikumar et al. (2006) afirmam que para o corante reativo vermelho o aumento da temperatura leva a um aumento na adsorção, indicando que a temperatura ótima para a máxima adsorção do corante é acima de 50°C.

Alkan et al. (2005) ao avaliarem a adsorção do corante reativo azul 221 pela Sepiolita em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55°C), puderam afirmar que a capacidade de adsorção é favorecida pelo aumento da temperatura, uma vez que em 25°C a quantidade de corante adsorvido foi de aproximadamente 12 mg g⁻¹, enquanto que em 55°C a remoção foi em torno de 23 mg g⁻¹. Este fato pode ser resultado do aumento da mobilidade do corante em função da elevação da temperatura e também da energia adquirida pelas moléculas que favorecem a interação com os sítios ativos do bioissorvente (DOLGAN; ALKAN, 2003).

Uma vez que a eficiência de remoção do corante pela casca de arroz in natura foi baixa, o ajuste dos dados cinéticos de bioissorção do corante vermelho, pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, foram feitos somente para as bioissorventes pré-tratados. O Gráfico 8 apresenta o ajuste dos dados experimentais aos modelos linearizados.

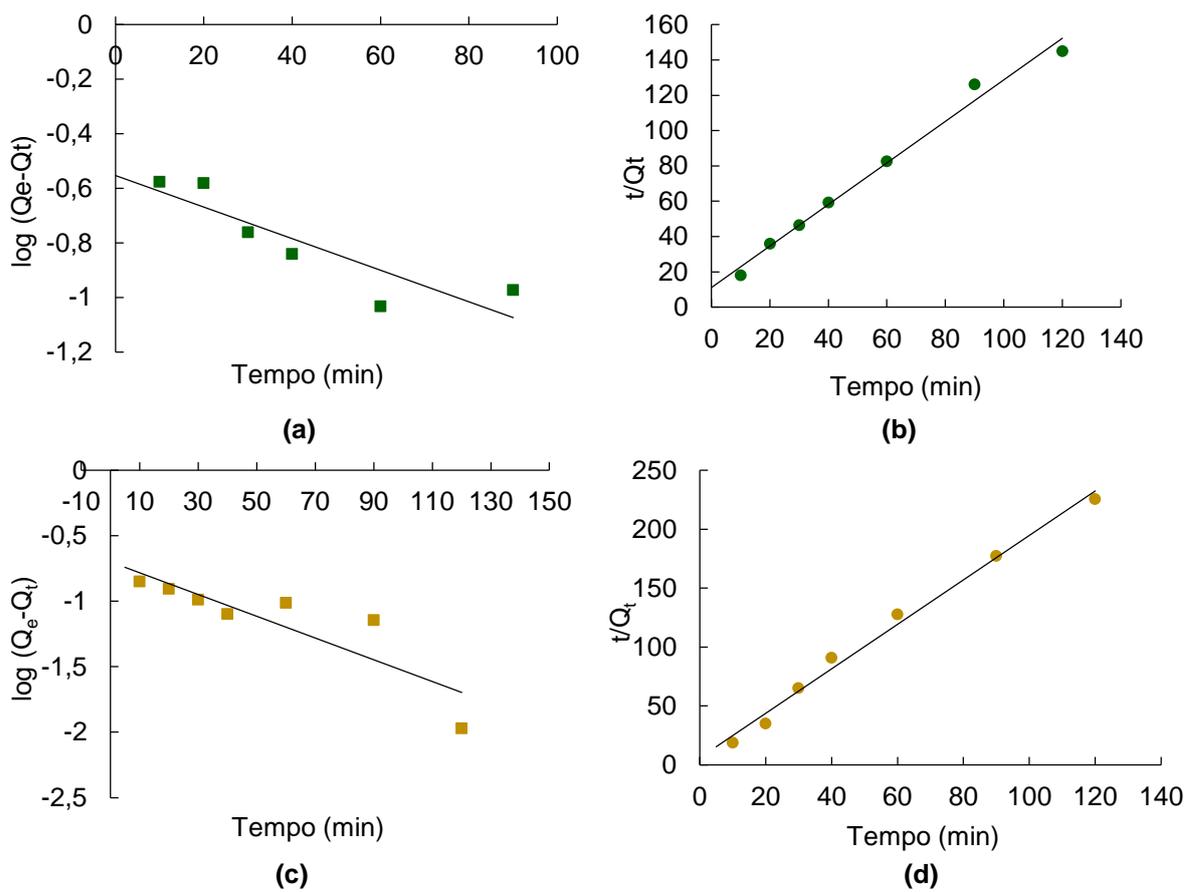


Gráfico 8 – Modelos de Pseudo-primeira (a), Pseudo-segunda Ordem para a *Salvinia* sp. Pré-tratada (b), Modelos de Pseudo-primeira (c), Pseudo-segunda Ordem para a Casca de Arroz Pré-tratada no processo de biossorção do corante reativo vermelho 4B.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 5 verifica-se que os coeficientes de determinação do modelo de pseudo-primeira ordem estão na faixa de 0,756 a 0,778, indicando que o modelo é pouco aplicável ao processo de adsorção do corante vermelho pelos biossorventes *Salvinia* sp. e casca de arroz.

Portanto, assim como no corante azul, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados cinéticos obtidos nos experimentos de biossorção do corante, com um R^2 maior que 0,98. Conforme a Tabela 5 o valor do R^2 (0,988 e 0,99) das duas biomassas sugerem um caráter químico no processo de remoção do corante.

Tabela 5 – Parâmetros Cinéticos de Adsorção de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda Ordem Obtidos para o Corante Reativo Vermelho 4B pelo Bioissorvente *Salvinia* sp. Pré-tratada e Casca de Arroz Pré-tratada.

Bioissorvente	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	K_1 (min^{-1})	Q_e (cal.) (mg g^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Q_e (cal.) (mg g^{-1})	R^2
<i>Salvinia</i> sp. pré-tratada	0,0133	0,28	0,778	0,106	0,85	0,988
Casca de arroz pré-tratada	0,019	0,199	0,756	0,324	0,529	0,99

K_1 : constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem; Q_e : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio; K_2 : constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem; R^2 : coeficiente de determinação.

O estudo realizado por Magdalena (2010) utilizando zeólita de cinza de carvão em solução com concentração de 13 mg L^{-1} de corante reativo vermelho de remazol, também indicou uma predominância da quimiossorção para o processo de remoção, pois o melhor ajuste foi observado para o modelo de pseudo-segunda ordem, com um R^2 maior que 0,99.

5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO REATIVO AZUL 5G

Com os valores experimentais obtidos para as isotermas de adsorção do corante reativo azul 5G pelos bioissorventes modificados, foi possível realizar o ajuste dos pontos aos modelos das isotermas de Langmuir e Freudlich apresentados no Gráfico 9, onde C_e (mg L^{-1}) corresponde à concentração de equilíbrio do corante na solução e Q_e (mg g^{-1}) a capacidade de adsorção do adsorvente.

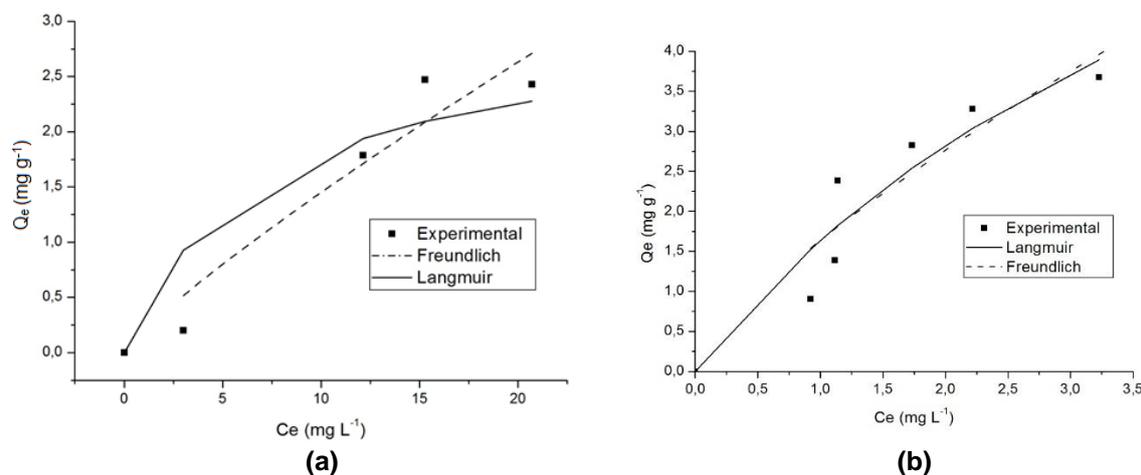


Gráfico 9 – Ajuste das Isotermas de Langmuir e Freundlich aos Dados Experimentais da Adsorção do Corante Reativo Azul 5G pelos Bioissorventes *Salvinia sp.* (a) e Casca de Arroz (b).

De acordo com a classificação de Giles et al., (1960) para as isotermas, os bioissorventes *Salvinia sp.* e casca de arroz apresentaram o comportamento da isoterma do tipo S, a qual indica uma baixa adsorção inicial e um acréscimo conforme o aumento do número de moléculas adsorvidas. Os parâmetros de equilíbrio obtidos pelas isotermas de adsorção do corante azul para os bioissorventes pré-tratados são descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich para os Dados Experimentais de Adsorção do Corante Reativo Azul 5G Obtidos em pH 2,26 e 3,21, 30°C e 120 min.

Bioissorvente	Langmuir			Freundlich		
	K_1 (L mg^{-1})	Q_{max} (mg g^{-1})	R^2	K_2 (mg g^{-1})	n	R^2
<i>Salvinia sp.</i> pré-tratada	0,147	3,025	0,875	0,2	1,06	0,942
Casca de arroz pré-tratada	0,191	10,197	0,903	0,859	0,753	0,891

K_1 : constante da isoterma de Langmuir; Q_{max} : constante que representa a monocamada deposita por grama de adsorvente; K_2 : constante da isoterma de Freundlich; n : constante relacionada a intensidade de adsorção; R^2 : coeficiente de determinação.

Por meio da comparação dos coeficientes de determinação (R^2) dos modelos analisados, nota-se que o modelo de Freundlich foi o que apresentou o melhor ajuste para a *Salvinia sp.* Desta forma, pode-se concluir que o processo de bioissorção

ocorreu em multicamadas e que o valor de n superior a 1 indica que a adsorção é favorável, devido à presença de sítios altamente energéticos (LINDINO et al., 2014). Para a casca de arroz o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir (R^2 0,903), com uma capacidade máxima de adsorção de 10,2 mg de corante por grama de biossorvente.

Borba et al. (2012) estudaram a adsorção do corante azul turquesa QG e amarelo reativo 3R utilizando carvão ativado e constataram que o modelo da isoterma de Langmuir descreve de forma satisfatória os dados experimentais. Em condições de pH inicial igual a 2 e temperatura de 30°C, foram obtidos uma capacidade máxima de adsorção de 15,06 mg g⁻¹ para o corante azul e 13,98 mg g⁻¹ para o corante amarelo.

Dal Piva et al. (2011) ao determinarem a isoterma de adsorção do corante reativo azul 5G pelo carvão ativado, usando 50 mL de solução com concentração de 20 mg L⁻¹ constataram que o modelo da isoterma de Freundlich apresentou o melhor ajuste para os dados de adsorção em temperatura de 30°C, condição igual a utilizada neste estudo.

5.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B

Os valores experimentais de equilíbrio da adsorção do corante reativo vermelho 4B pelos biossorventes *Salvinia* sp. e casca de arroz pré-tratados foram descritos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich apresentadas no Gráfico 10.

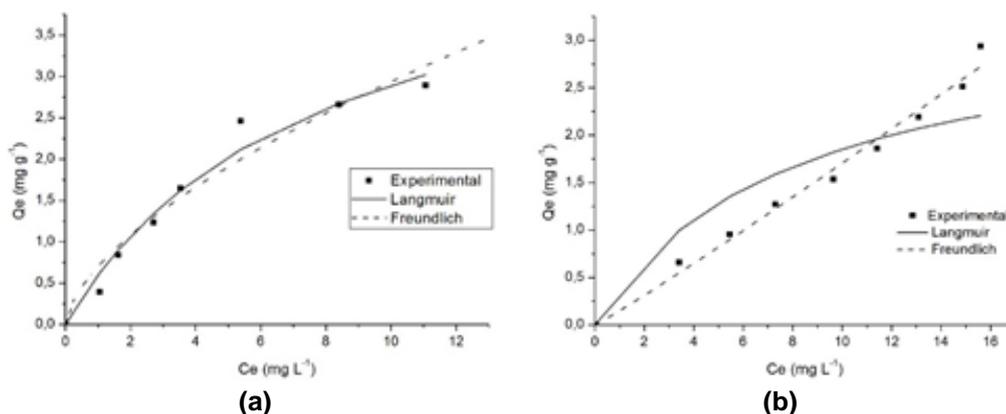


Gráfico 10 – Ajuste das Isotermas de Langmuir e Freundlich aos Dados Experimentais da Adsorção do Corante Reativo Vermelho 4B pelos Biossorventes *Salvinia sp.* (a) e Casca de Arroz (b).

A forma convexa da isoterma de adsorção da *Salvinia sp.* mostra a afinidade do biossorvente pelo adsorvato. Essa isoterma é do tipo favorável e por isso uma grande quantidade de adsorvato pode ser adsorvido a baixas concentrações na solução. Para a casca de arroz a isoterma de adsorção do corante mostrou um comportamento praticamente linear, o que indica que a quantidade de corante adsorvido é proporcional à concentração na solução (McCABE et al., 2001).

Com base no valor dos coeficientes de determinação apresentados na Tabela 7, observa-se que ao contrário das isotermas de adsorção do corante azul, no corante vermelho o modelo que melhor representou os dados experimentais foi o de Langmuir para a *Salvinia sp.* (R^2 0,975) e o de Freundlich para a casca de arroz (R^2 0,986).

Ainda, verifica-se que a máxima adsorção do corante reativo vermelho 4B pela *Salvinia sp.* foi igual a $5,078 \text{ mg g}^{-1}$ e que devido a intensidade de adsorção do corante pela casca de arroz, no modelo de Freundlich, ser superior a 1 ($n = 1,054$) a adsorção por este biossorvente é considerada favorável.

Tabela 7 – Parâmetros dos Modelos das Isotermas de Langmuir e Freundlich para os Dados Experimentais de Adsorção do Corante Reativo Vermelho 4B Obtidos em pH 2,26 e 3,21, 30°C e 120 min.

Biossorvente	Langmuir			Freundlich		
	K_1 (L mg^{-1})	Q_{max} (mg g^{-1})	R^2	K_2 (mg g^{-1})	n	R^2
<i>Salvinia sp.</i> pré-tratada	0,133	5,078	0,975	0,7	0,623	0,951
Casca de arroz pré-tratada	0,124	3,343	0,838	0,151	1,054	0,986

K_1 : constante da isoterma de Langmuir; Q_{max} : constante que representa a monocamada deposita por grama de adsorvente; K_2 : constante da isoterma de Freundlich; n : constante relacionada a intensidade de adsorção; R^2 : coeficiente de determinação.

A Tabela 8 apresenta a comparação entre a capacidade de adsorção, segundo o modelo de Langmuir, encontradas neste estudo com àquelas de outros bioadsorventes descritos na literatura. A análise da capacidade de adsorção dos diferentes bioadsorventes é uma forma de comparar a eficiência de cada um deles. No entanto, cabe ressaltar que as condições experimentais utilizadas no processo de adsorção influenciam a eficiência dos adsorventes e por isso a comparação entre eles deve levar em conta as características de cada processo.

Tabela 8 – Comparação da Capacidade de Adsorção de Alguns Bioadsorventes Estudados na Remoção de Corantes Têxteis.

Adsorventes	Condições	Corante	Q _{máx} (mg g ⁻¹)	Referências
Fibras de <i>Posidonia oceanica in natura</i>	30°C	Azul de metileno	5,56	Ncibi et al., 2007
Macrófita <i>Egeria Densa</i>	35 -70 mg L ⁻¹ 120 min 30°C pH 1	Reativo azul 5G	29,83	Módenes et al., 2011
Salvínia sp. - NaOH	30°C pH 1 5 - 150 mg L ⁻¹ 2880 min	Reativo azul 5G	24,27	Cervelin, 2010
Bagaço de laranja	10 - 130 mg L ⁻¹	Reativo azul 5G	25,98	Fiorentin et al., 2010
Casca de semente de <i>Araucária angustifólia</i>	-	Reativo vermelho 194 hidrolisado	76,5	Royer, 2008
<i>Salvinia</i> sp. - H ₃ PO ₄	30°C 5 – 45 mg L ⁻¹ pH 2,26 120 min	Reativo vermelho 4B	5,078	Neste estudo
Casca de arroz – C ₆ H ₈ O ₇	30°C 5 – 45 mg L ⁻¹ pH 3,21 120 min	Reativo azul 5G	10,197	Neste estudo

5.7 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ANALISADOS

Além dos ensaios de bioissorção dos corantes reativos azul e vermelho pelos bioissorventes *Salvinia* sp e casca de arroz, neste trabalho também foram analisados os parâmetros físico-químicos: DQO, pH e turbidez. Por se tratarem de adsorventes de origem natural, estes parâmetros foram estudados com o intuito de verificar uma possível interferência da biomassa na composição da solução.

Na Tabela 9 estão descritos os resultados encontrados para o pH e turbidez antes e após a adsorção dos corantes pelos bioissorventes pré-tratados.

Tabela 9 - Parâmetros Físico-Químicos Analisados nas Soluções dos Corantes Reativos Azul e Vermelho Após os Ensaios de Bioissorção pelos Adsorventes *Salvinia* sp. e Casca de Arroz Pré-tratados.

Tempo (min)	<i>Salvinia</i> sp. pré-tratada				Casca de arroz pré-tratada			
	corante azul		corante vermelho		corante azul		corante vermelho	
	pH	Turbidez (NTU)	pH	Turbidez (NTU)	pH	Turbidez (NTU)	pH	Turbidez (NTU)
0	2,26	0	2,26	0	3,21	0	3,21	0
5	3,08	0	3,71	0	4,47	1	3,85	1
10	2,83	0,7	3,39	0,3	4,02	1	3,61	1
20	2,83	4,3	3,18	2	3,88	1,3	3,39	1
30	2,86	5	3,13	1	3,68	2	3,23	1
40	2,86	6,3	2,58	3,3	3,55	2	2,87	1
60	2,81	11	2,56	7,3	3,48	2	3,16	2
90	2,82	14,7	3,01	8	3,4	3	3,35	2
120	2,83	22,7	3,16	10,3	3,48	4	3,38	2

Pelos resultados de turbidez apresentados na Tabela 9 fica evidente que os bioissorventes utilizados neste estudo interferiram nas soluções. Observa-se que no tempo inicial antes do contato com o adsorvente as soluções de corantes apresentaram valores de turbidez iguais a 0, uma vez que tratam-se de soluções sintéticas que não apresentam sólidos suspensos em sua composição. Percebe-se ainda que ao longo do tempo houve um aumento da turbidez, indicando a liberação de sólidos por parte dos bioissorventes.

Além disso, pode-se notar que os valores de turbidez das soluções que utilizaram a biomassa da *Salvinia* sp. foram maiores do que as que utilizaram a casca de arroz. Isto pode estar relacionado ao fato da granulometria da *Salvinia* sp. ser inferior à da casca de arroz.

Apesar dos bioissorventes terem sido tratados com H_3PO_4 e $C_6H_8O_7$, verificou-se um aumento do pH das soluções em todos os tempos analisados, com valores acima do pH_{PCZ} determinado nos ensaios preliminares. Tal fato desfavorece o processo de adsorção pelo surgimento de cargas superficiais negativas nos bioissorventes, que repelem as moléculas aniônicas dos corantes reativos.

A elevação do pH das soluções possivelmente deve-se a existência de grupos protonáveis na estrutura química dos corantes, que favorecem a migração dos H^+ do meio aquoso para estas estruturas. Com isso há uma diminuição da concentração de prótons e conseqüentemente um aumento no pH.

Em relação a DQO os resultados mostraram que após a bioissorção dos corantes pelas biomassas da *Salvinia* sp. e da casca de arroz, as concentrações finais foram maiores que as iniciais e por conseguinte as eficiências para a remoção de matéria orgânica foram negativas. Isto confirma que os adsorventes de origem natural podem interferir na composição das soluções e por isso outras condições experimentais devem ser testadas, como por exemplo, a alteração do tratamento químico do bioissorvente ou a modificação do método de filtração das amostras.

6 CONCLUSÕES

Os ensaios em batelada de bioissorção indicaram que a biomassa da *Salvinia* sp. pré-tratada com H_3PO_4 foi a que apresentou o melhor desempenho na remoção dos corantes reativos azul 5G e vermelho 4B, com uma eficiência de 62% para o corante azul e 41% para o corante vermelho nos tempos de 5 e 120 minutos, respectivamente. As eficiências negativas apresentadas pela *Salvinia* sp. in natura, causadas pelo aumento da concentração final das soluções, indicam que este bioissorvente não é apropriado para a remoção dos corantes nas condições experimentais deste estudo.

Para a casca de arroz verificou-se que a biomassa pré-tratada com $C_6H_8O_7$ apresentou a melhor eficiência, sendo 21% para o corante vermelho e 11% para o azul. Em relação a biomassa in natura, a remoção foi verificada somente para o corante vermelho com eficiência de 8%.

Por meio dos modelos cinéticos avaliados, constatou-se que o modelo matemático de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais de bioissorção dos corantes reativos azul e vermelho, indicando assim um processo de adsorção química.

Os resultados de equilíbrio mostraram que o comportamento das isotermas dos bioissorventes casca de arroz, no corante azul, e *Salvinia* sp., no corante vermelho, segue o modelo da isoterma de Langmuir. Enquanto que as isotermas de adsorção da *Salvinia* sp., no corante azul, e da casca de arroz, no corante vermelho, são melhor representadas pelo modelo de Freundlich.

Ainda, as capacidades máximas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir foram $10,2 \text{ mg g}^{-1}$ para a casca de arroz no corante azul, e $5,1 \text{ mg g}^{-1}$ para a *Salvinia* sp. no corante vermelho. Pelo fato dos dois modelos terem descrito adequadamente os resultados experimentais pode-se dizer que a adsorção ocorreu em mono e multicamadas na superfície dos bioissorventes.

As análises físico-químicas das soluções de corantes utilizadas nos ensaios de bioissorção pelas biomassas pré-tratadas, permitiram constatar um aumento dos valores de pH, turbidez e DQO, os quais são justificados pela interferência dos bioissorventes nas amostras.

De maneira geral, o processo de biossorção dos corantes têxteis reativos azul 5G e vermelho 4B pelas biomassas da macrófita aquática *Salvinia* sp. e da casca de arroz se mostrou uma alternativa promissora para a remoção dos corantes, tendo em vista que estes biossorventes são abundantes e de baixo custo quando comparados aos adsorventes tradicionais, favorecendo assim a aplicação em escala industrial, onde o custo envolvido no tratamento do efluentes líquidos é oneroso.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste estudo, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Caracterização dos bio sorventes pela obtenção de espectros de infravermelho, a fim de identificar os grupos funcionais presentes na biomassa;
- Modificação e variação das condições experimentais de temperatura, pH, velocidade de agitação, tempo de contato, granulometria, massa de adsorvente e concentração, para identificar as condições ideais dos ensaios de bio sorção pelas biomassas da *Salvinia* sp. e da casca de arroz;
- Modificação no tratamento químico de ativação do bio sorvente, empregando-se tratamento ácido e básico;
- Avaliação da capacidade de adsorção dos bio sorventes em efluentes reais de indústrias têxteis, bem como a caracterização do efluente in natura e pós-tratamento quanto aos sólidos totais, DBO, DQO, cor, turbidez, pH, entre outros, visando uma possível aplicação industrial.

REFERÊNCIAS

- AKAR, S. T. et al. Decolorization of a textile dye, reactive red 198 (rr198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. São Paulo, v. 26, n. 2, abr./jun. 2009.
- AKSU, Zümriye. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochem**, Ancara, v. 40, p. 997-1026, mar. 2005.
- AKSU, Zümriye.; TEZER, Sevilay. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochem**, Ancara, v. 40, p. 1347-1361, mar. 2005.
- ALKAN, M. et al. Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. **Dyes and Pigments**, Balikesir, v. 65, n. 3, p. 251-259, jun. 2005.
- ALMEIDA, Edna et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 2, set./out. 2004.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 22 ed., Washington, DC: APHA, 2012.
- ARAÚJO, Fabiana V. F. et al. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, jan./fev. 2006.
- Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Indústria têxtil e de confecção brasileira**, Brasília, jun 2013.
- BARCELLOS, Ivonete O. et al. Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz. **Dynamis**, v. 13, n. 2, p. 1-6, 2009.
- BASTIAN, Elza Y. O. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**, São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.
- BEZERRA, Adriana S. FREITAS, Luciana S. Avaliação das atividades de uma lavanderia industrial à luz da Produção Mais Limpa no polo de confecções de Santa Cruz do Capibaribe – PE. In: SEMINÁRIOS EM ADMINISTRAÇÃO - FEA-USP, 16., 2013, São Paulo. **Anais eletrônicos...** São Paulo: USP, 2013. Disponível em:

<http://semead6.tempsite.ws/16semead/resultado/an_resumo.asp?cod_trabalho=97>. Acesso em: 20 ago. 2014.

BORBA, Carlos E. et al. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. **Engevista**, v. 14, n. 2, p. 135-142, ago. 2012.

BRENDLER, Eloi; BRANDLI, Luciana L. Integração do sistema de gestão ambiental no sistema de gestão de qualidade em uma indústria de confecções. **Gestão & Produção**, São Carlos. v. 18, n. 1, 2011

BRITO, Georgya A. Sustentabilidade: um desafio para as lavanderias industriais. **Redige**, v. 4, n. 2, ago. 2013.

CASTRO, B. et al. Remoção do corante têxtil violeta reativo 5 utilizando bagaço de cana-de-açúcar nas formas bruta e ativada. In. ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 10. 2014. Guarujá. **Anais eletrônicos...** Guarujá: UNIFESP, 2014. Disponível em: < http://www2.unifesp.br/home_diadema/eba2014/br/resumos/R0056-1.PDF>. Acesso em: 19 set. 2014.

CERVELIN, Patrícia C. **Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita *Salvinia sp.*** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2010.

CHAVES, Karina O. et al. Adsorção de índigo de carmim em biomassas mortas de *Aspergillus niger*. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro, v. 13, n. 4, p. 351-355, out./dez. 2008.

COUTO, Susana R. Dye removal by immobilised fungi: Review. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 227-235, 2009.

CRINI, Gregório. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on a cyclodextrin polymer, **Dyes and Pigment**, 77, 2008, 415-426.

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

DALLAGO, Rogério M. et al. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, mai./jun. 2005.

DAL PIVA, Jorge A. L. et al. Determinação e análise de isothermas de adsorção do corante azul 5G em leito fixo de carvão ativado. **Acta Scientiarum. Technology**. Maringá, v. 33, n. 4, p. 435-438, 2011.

DELLA, Viviana P. et al. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, nov./dez. 2001.

DIAS, Nivea M. P. et al. Isothermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 2, mai./ago. 2001.

DOLGAN, Mehmet; ALKAN, Mahir. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. **Chemosphere**, v. 50, n. 4, p. 517-528, jan. 2003.

ESTEVES, M. de Fátima; Descoloração de efluentes de tinturaria por oxidação electroquímica. In: CONFERÊNCIA NACIONAL DE AMBIENTE, 8, 2004, Lisboa. **Anais eletrônicos...** Lisboa: DCEA, 2004. Disponível em: <<http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/2034>>. Acesso em: 15 set. 2014

FARIA, Flávia P.; PACHECO, Elen B. A. V. Experiências com Produção Mais Limpa no Setor Têxtil. **Redige**, v 2, n. 1, 2011.

FIESC, 2014. **Perfil do setor têxtil brasileiro**. Disponível em: <<http://ns039.fiescnet.com.br/sindicato-sinfiatec/index.php/noticias/49-perfil-do-setor-textil-brasileiro>>. Acesso em: 05 jul 2014.

FIORENTIN, Leila D. F. **Remoção de corante de efluente da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2009.

FIORENTIN, Leila D. et al. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 1-2, jul. 2010.

FOUST, Alan S. et al. **Princípio das operações unitárias**. 2. ed. Tradução: Horacio Macedo. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GILES, C. H. et al. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, London, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES, Maraísa et al. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos do meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 5, 2007.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, jan./fev. 2000.

HAI, Faisal. I. et al. Hybrid treatment system for dye wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 315-377, 2007.

HO, Yuh-Shan. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, ago. 2006.

INCE, Nilsun H; APIKYAN, Izzet G. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4169-4176, 2000.

KIMURA, I. Y. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana**. 2001. Tese (Doutorado em química) - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. Florianópolis, 2001.

KOPRIVANAK, Natalija et al. Influence of iron on degradation of organic dyes in corona. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, p. 113-119, jan. 2005.

KOROISHI, Érika T. et al. Determinação de isothermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas. **Acta Scientiarum. Technology**. Maringá, v. 22, n. 4, p. 1185-1188, 2000.

KUNZ, Airton et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n.1, p. 78-82, 2002.

KUYUCAK, N; VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. **Biotechnol Left**, v.10, n 2, p.137-142, 1988.

LABVIRTUAL. **Fundamentos e princípios físico-químicos**. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=188&Itemid=450>. Acesso em: 10 out. 2014.

LINDINO, Cleber A. et al. Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*). **Ambiente & Água**, Taubaté, v. 9, n. 2, p. 212-223, abr./jun. 2014.

LOPES, Camila S. D. Análise ambiental da fase de acabamento do jeans. **InterfacEHS**, São Paulo, v. 6, n. 3, 2011.

LORENZETT, Daniel B. et al. Gestão de resíduos e a indústria de beneficiamento de arroz. **Gestão Industrial**, Ponta Grossa, v. 8, n. 1, 2012.

McCABE, Warren L. et al. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2005.

MAGDALENA, Carina P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis***. 2010. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2010.

MARIN, Pricila. **Remoção do corante azul reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2013.

MATTAR, Maurício S. et al. Emprego de bioadsorventes na remoção de corantes de efluentes provenientes de indústrias têxteis. **Analytica**, v. 64, n.11, p. 90-95, 2013.

MEEHAN, C. et al. Decolorization of Remazol Black-B using a thermotolerant yeast, *Kluyveromyces marxianus* IMB3. **Environment International**, v. 26, p. 75-79, aug. 2000.

MIMURA, Aparecida M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

MÓDENES, Aparecido N. et al. Utilização da macrófita *Egeria densa* na biosorção do corante reativo 5G. **Engevista**, v. 13, n. 3, p. 160-166, dez. 2011.

MOREIRA, Albina S. **Biossorção utilizando alga marinha (*Sargassum* sp.) aplicada em meio orgânico**. 2007. 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MOURA, M. A. M. et al. Manejo integrado de macrófitas aquáticas. **Biológico**, São Paulo, v.71, n.1, p.77-82, jan./jun., 2009

NCIBI, Mohamed C. et al. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. **Journal of Hazardous Materials**. v. 139, n. 2, p. 280-285, jan. 2007.

OLIVEIRA, Elisangela A. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis**. 2007. 145 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

PEIXOTO, F. et al. Corantes Têxteis: uma revisão. **Holos**, 20, v.5, p. 98-106, 2013.

POLAERT, I. et al. Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption–oxidation process on activated carbon. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 9, p. 1585-1590, mai. 2002.

POTT, Vali J. Plantas aquáticas do Pantanal e da Alta Bacia. In: CONGRESSO DE ECOLOGIA DO BRASIL, 8. 2007. Caxambu. **Anais eletrônicos...** Caxambu: SEB, 2007. Disponível em: <<http://seb-ecologia.org.br/viiiiceb/palestrantes/Vali%20m.pdf>>. Acesso em: 05 out. 2014.

QODAH, Z Al. Adsorption of dyes using shale oil ash. **Water Research**, v. 34, p. 4295-4303, dec. 2000.

RAVIKUMAR, K. et al. Application of response surface methodology to optimize the process variables for reactive red and acid brown dye removal using a novel adsorbent. **Dyes and Pigments**, Balikesir, v. 70, n. 1, p. 18-26, jul. 2006.

RESENDE, Letícia P.; Reuso na indústria têxtil e lavanderias. **Hydro**, São Paulo, v. 6, n. 66, p. 14-19, abr. 2012.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucária angustifolia* como bioissorvente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

RUBIO, Jorge et al. Plantas aquáticas: sorventes naturais. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 35, n. 205, p. 68-75, jun. 2004.

SANTOS, E. G. et al. Cinética de Adsorção de Poluentes Orgânicos por Bioissorventes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2. 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2003.

SCHNEIDER, Ivo A. H.; RUBIO, Jorge. **Plantas aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas**. In: IXI PRÊMIO JOVEM CIENTISTA – ÁGUA: FONTE DE VIDA, 2003.

SILVEIRA, Dalila M. et al. Avaliação da capacidade de adsorção de vermiculita hidrofóbica em contato direto com óleo. **Escola de Minas**, São Paulo, v. 59, n. 3, jul./set. 2006.

SOUZA, G. S. F. et al. Influência da chuva na eficiência de diquat no controle de *Salvinia auriculata*, *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 29, n. 4, oct./dec. 2011.

TAGLIAFERRO, Gerônimo V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**. São Paulo, v. 34, n. 1, p. 101-105. 2011.

TASHIMA, Mauro M. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 12, n. 2, abr./jun. 2012.

TEXPAL. **Corantes**. Disponível em: <<http://www.texpal.com.br/>>. Acesso em: 30 nov. 2014.

THOMAZ, Sidinei M. Fatores ecológicos associados à colonização e ao desenvolvimento de macrófitas aquáticas e desafios de manejo. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 20, n. spe. 2002

TOH, Yi-Chin et al. Decolourization of azo dyes by white rot fungi (WRF) isolated in Singapore. **Enzyme Microbial Technology**. v. 33, p. 569-575, may. 2003.

VASQUES, Andressa R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VERRUCH JR, C. R.; VASCONCELOS, H. L. Uso de resíduos agrícolas na bioissorção de corante orgânico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 50. 2010, Cuiabá. **Anais eletrônicos...** Cuiabá: ABQ, 2010. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2010/trabalhos/4/4-331-6470.htm>>. Acesso em: 13 out. 2014.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266-291, mai./jun. 2008.

WANG, S. et al. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 2, p. 440-446, abr. 2005.

YENER, Julide et al. Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, n. 2, p. 255-264, fev. 2006.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte de corantes. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 29, n. 174, p. 61-71, ago. 2001.

ZOUBOULIS, A. I. et al. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 909-916, 2004.

ZUCCO, Loris L.; BERALDO, Antonio L. Efeito da adição de cinza da casca de arroz em misturas cimento-casca de arroz. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 28, n. 2, abr/jun. 2008.