

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

DEBORAH CRISTINA CROMINSKI DA SILVA

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE AMARELO REATIVO B2R EM RESÍDUO
ORGÂNICO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTE DE CHIA (*Salvia
hispanica*): UM ESTUDO CINÉTICO, DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PONTA GROSSA
2017**

DEBORAH CRISTINA CROMINSKI DA SILVA

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE AMARELO REATIVO B2R EM RESÍDUO
ORGÂNICO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTE DE CHIA (*Salvia
hispanica*): UM ESTUDO CINÉTICO, DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICO**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Juliana Martins
Teixeira de Abreu Pietrobelli

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise Milleo
Almeida

PONTA GROSSA

2017



TERMO DE APROVAÇÃO

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE AMARELO REATIVO B2R EM RESÍDUO
ORGÂNICO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTE DE CHIA (*Salvia hispanica*):
UM ESTUDO CINÉTICO, DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICO**

por
DEBORAH CRISTINA CROMINSKI DA SILVA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado no dia 02 de março de 2017 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
Orientadora

Prof. Dr. Ciro Maurício Zimmermann
Membro titular

Prof. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
Membro titular

Dedico esta conquista à minha família
pelo amor, carinho, apoio e incentivo.
Sem eles nada seria possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pelo dom da vida.

Agradeço aos meus pais Marize e Geraldo pelo infinito amor que me guiou até esse momento, pela paciência e compreensão das inúmeras vezes em que não pude estar fisicamente presente, pelos conselhos sabiamente dados, pelo apoio em minhas decisões, e por muitos outros motivos pelo qual sou grata, sem vocês nada disso seria possível.

À minha irmã Dhaisy pelo amor e companheirismo, e também pela compreensão de minha ausência em suas apresentações.

À minha Baba Ana por todas as palavras e atitudes de conforto nos momentos difíceis, e por simplesmente ser a melhor avó.

Ao Yago, meu amor, por estar lado a lado comigo ao final desta jornada e no início de novas outras.

Agradeço à minha orientadora Prof. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli pela oportunidade deste trabalho pelo qual ganhei tanto zelo, pela parceria, amizade e carinho, por ser fonte incansável de atenção e conhecimento, e principalmente, por ser meu modelo à ser seguido como profissional e pessoa, serei sempre grata.

Ao Henrique Carbonar pela amizade, pelo fornecimento do resíduo para meu estudo, pela presença e dedicação de todos esses anos da graduação, sem você nada teria sido tão divertido.

À colega de biossorção Bruna Cássia pela ajuda imensurável no desenvolvimento deste trabalho, por estar de coração sempre aberto e bondoso.

Agradeço à Prof. Dra. Giane Gonçalves Lenzi pela atenção e carinho dedicados a mim nessa última etapa, pelas palavras de conforto e ajuda, para sempre serei grata.

Ao Prof. Dr. Ciro Maurício Zimmermann por aceitar o convite de compor a banca examinadora deste trabalho.

Aos professores do curso de Engenharia Química pelo conhecimento transmitido com devoção e amor.

E por fim, à todos os colegas, amigos e familiares que contribuíram de alguma forma para a conclusão de minha graduação em Engenharia Química.

Muito obrigada.

Sua tarefa é descobrir o seu trabalho e
então, com todo o coração, dedicar-se a
ele. (Buda)

RESUMO

DA SILVA, Deborah Cristina Crominski. **Biossorção do corante Amarelo Reativo B2R em resíduo orgânico da extração do óleo de semente de chia (*Salvia hispanica*): um estudo cinético, de equilíbrio e termodinâmico**. 2017. 77 f. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

As indústrias têxteis são responsáveis pelo consumo de aproximadamente 60% dos corantes sintéticos existentes, na etapa de tingimento do tecido, sendo que destes, 10 a 15% são descartados nos efluentes. A ineficiência ou ausência de tratamento de remoção desses corantes confere impacto ambiental grave ao meio ambiente, reduzindo a penetração de luz nos corpos d'água e impossibilitando a fotossíntese. Os corantes em sua maioria apresentam propriedades tóxica e cancerígena. Os métodos convencionais talvez não sejam tão eficientes na remoção de coloração em efluentes têxteis. Uma alternativa eficiente na remoção de corantes é o processo de biossorção, que possui características de captação do componente desejado por meio de um biossorvente. A torta de chia é um resíduo orgânico industrial da extração do óleo de chia e atualmente não existem aplicações para este, tampouco destinação ambientalmente correta. Neste trabalho foi avaliado o potencial da torta de chia como biossorvente na remoção do corante Amarelo Reativo B2R em sistema batelada. Inicialmente os testes preliminares foram realizados com o objetivo de encontrar as melhores condições de operação, sendo elas pH 2, temperatura de 30°C, velocidade de agitação 150 rpm e o diâmetro da partícula utilizado para os experimentos foi a mistura, visto que apresentou ótimos 87% de remoção contra os 90% da menor partícula, eliminando uma operação unitária do processo. Os testes cinético, de equilíbrio e termodinâmico foram realizados em triplicata e sistema batelada. O teste cinético foi a temperaturas de 30, 40 e 50°C, e apresentou tempo de equilíbrio de 60 horas, com remoção de aproximadamente 92%. No entanto, o início do teste foi marcado pelo aumento da velocidade de reação de acordo com o aumento da temperatura. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou-se aos dados obtidos. No teste de equilíbrio a isoterma de Toth ajustou-se aos dados com R^2 de 0,9927 e parâmetro de heterogeneidade de 1,27, caracterizando uma superfície levemente heterogênea. A capacidade máxima de sorção determinada por Toth é de 70,95 mg g⁻¹. Os parâmetros termodinâmicos do processo caracterizaram o processo como endotérmico com aumento da desordem das moléculas após a biossorção, e que ocorre de forma espontânea e favorável nas temperaturas em estudo. Por fim, energia de ativação apresentou valor de 33,82 kJ mol⁻¹ indicando que o processo de adsorção é de natureza física.

Palavras-chave: Torta de chia. Biossorção. Amarelo Reativo B2R. Efluente têxtil. Corante.

ABSTRACT

DA SILVA, Deborah Cristina Crominski. **Biosorption of Reactive Yellow B2R dye onto organic residue from the oil-extracting process of chia seeds: Kinetic, isotherm and thermodynamics studies**. 2017. 77 p. Undergraduate Thesis for Bachelor's Degree in Chemical Engineering – Federal Technological University of Paraná. Ponta Grossa, 2017.

The textile industries are responsible for the consumption of approximately 60% of the existing synthetic dyes in the fabric dyeing stage, of which 10 to 15% are discarded in the wastewater. The inefficiency or lack of removal treatment of these dyes confers a serious environmental impact to the environment, reducing the penetration of light in water bodies and making photosynthesis impossible. Dyes most often have toxic and carcinogenic properties. Conventional methods may not be as efficient in the removal of dyes from textile effluents. An efficient alternative in dye removal is the biosorption process, which has characteristics of capturing the desired component through a biosorbent. The residual meal of chia seeds is an industrial organic residue from the oil-extracting process of chia seeds and there are neither applications for this, nor an environmentally correct destination. The potential of the residual meal of chia seeds as biosorbent in the removal of the Reactive Yellow B2R dye in a batch system was evaluated in this project. Initially preliminary tests were performed with the goal of finding the best operating conditions, which were pH 2, temperature of 30°C, agitation speed of 150 rpm and the particle diameter applied in the experiments was the mixture, since it presented excellent 87% of removal against 90% of the smallest particle, eliminating a unit operation process. The kinetic, equilibrium and thermodynamic studies were performed in triplicate and in batch system. The kinetic study was performed at the temperatures of 30, 40 and 50°C, and concluded an equilibrium time of 60 hours, with removal of approximately 92%. However, the beginning of the study was marked by the increase of the reaction speed related to the increase of the temperature. The kinetic model of pseudo-second order was fitted to the obtained data. In the equilibrium study the Toth isotherm was adjusted to the data with a R^2 of 0.9927 and heterogeneity parameter of 1,27, characterizing a slightly heterogeneous biosorbent surface. The maximum sorption capacity determined by Toth was 70,95 mg g⁻¹. The thermodynamic parameters characterized the biosorption process as endothermic with increased disorder of the molecules after the biosorption, and it occurs spontaneously and favorably at the temperatures under study. Finally, the activation energy presented a value of 33,82 kJ mol⁻¹ indicating that the adsorption process is physical in nature.

Keywords: Residual meal of chia seed oil extraction. Biosorption. Reative Yellow B2R. Textile industry wastewater. Dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Chia (<i>Salvia Hispanica</i>), a) planta herbácea; b) Sementes de chia (<i>Salvia Hispanica</i>).	24
Figura 2 – Soluções de mesma concentração de Corante Amarelo Reativo B2R em pH variado.	45
Figura 3 – Espectro de absorção da solução de Corante Amarelo Reativo B2R em concentração de 75 mg L ⁻¹ e pH 1-2 com pico em 439 nm.	45
Figura 4 – Espectro de absorção da solução de Corante Amarelo Reativo B2R em concentração de 75 mg L ⁻¹ e pH 3 com pico em 428 nm.	45
Figura 5 – Espectro de absorção da solução de Corante Amarelo Reativo B2R em concentração de 75 mg L ⁻¹ e pH 4 com pico em 418 nm.	46
Figura 6 – Espectro de absorção da solução de Corante Amarelo Reativo B2R em concentração de 75 mg L ⁻¹ e pH 5-12 com pico em 411 nm.	46
Figura 7 – Influência do pH no processo de biossorção.	47
Figura 8 – Influência da velocidade de agitação no processo de biossorção.	49
Figura 9 – Influência da temperatura no processo de biossorção.	50
Figura 10 – Influência do diâmetro da partícula de biossorvente no processo de biossorção.	51
Figura 11 – Curva de calibração para solução de corante Amarelo Reativo B2R em pH 2.	52
Figura 12 – Perfil cinético de biossorção do corante Amarelo Reativo B2R em torta de chia com <i>zoom</i> na fase inicial de sorção.	54
Figura 13 – Modelo cinético pseudo-segunda ordem ajustado aos dados experimentais.	57
Figura 14 – Aplicação da equação geral de isoterma de adsorção para diferentes tipos de isotermas. Fonte: (Toth, 1981). Tradução própria.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização de diferentes classes de corantes têxteis.	18
Tabela 2 – Propriedades do corante Amarelo Reativo B2R.	19
Tabela 3 – Separação da torta de chia por diâmetros médios de partícula	41
Tabela 4 – Resultados do teste de influência do pH sobre a banda de absorção.	44
Tabela 5 – Condições ótimas de operação para o processo de bioadsorção de corante Amarelo Reativo B2R em torta de chia.	52
Tabela 6 – Resultados principais do estudo cinético.	54
Tabela 7 – Modelos cinéticos aplicados no estudo e suas respectivas equações lineares.	56
Tabela 8 – Parâmetros de adsorção e coeficientes de correlação R^2 para os modelos cinéticos aplicados.	57
Tabela 9 – Equações lineares das isotermas de adsorção.	59
Tabela 10 – Parâmetros de equilíbrio e coeficientes de correlação R^2 para as isotermas de adsorção aplicadas aos dados experimentais.	60
Tabela 11 – Capacidades máxima de adsorção e coeficientes de afinidade de corantes por diferentes bioadsorventes	61
Tabela 12 – Equações aplicadas para determinação dos parâmetros termodinâmicos associados ao processo de bioadsorção.	63
Tabela 13 – Parâmetros termodinâmicos do processo de bioadsorção do corante Amarelo Reativo B2R em torta de chia.	64
Tabela 14 – Equação de Arrhenius e as constantes cinéticas.	65
Tabela 15 – Parâmetros da equação de Arrhenius.	65

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

LISTA DE ABREVIATURAS

DQO	Demanda química de oxigênio
pH	Potencial Hidrogeniônico
UV-Vis	Espectroscopia com absorção
NaOH	Hidróxido de Sódio
HCl	Ácido Clorídrico

LISTA DE SIGLAS

$q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
k_F	Coefficiente de adsorção de Freundlich (mg g^{-1})
β_{RD}	Coefficiente de atividade relacionado com a energia média de sorção ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)
n_F	Coefficiente de heterogeneidade (adimensional)
C_{eq}	Concentração do poluente no equilíbrio (mg L^{-1})
C_i	Concentração inicial do corante na solução (mg L^{-1})
B	Constante adimensional de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios
k_d	Constante de equilíbrio
b	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1})
k_{rp}	Constante de Redlich-Peterson (L g^{-1})
a_{rp}	Constante de Redlich-Peterson (L mg^{-1})
k_t	Constante de Temkin
b_T	Constante de Toth
k_1	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_i	Constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{0,5}$)
R	Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
ΔG^0	Energia livre de Gibbs
ΔH^0	Entalpia
ΔS^0	Entropia
b_{rp}	Expoente de Redlich-Peterson
m	Massa do bioissorvente (g)
n_T	Parâmetro de heterogeneidade de Toth
ε	Potencial de Polany
q_{eq}	Quantidade de corante adsorvido no equilíbrio em (mg g^{-1})
q_t	Quantidade de poluente adsorvido em um tempo qualquer (mg g^{-1})
β_{el}	Relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimiossorção (g mg^{-1})

α_{el}	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
T	Temperatura
t	Tempo de adsorção (min)
x	Valor da intersecção da reta com o eixo q_t
V	Volume da solução (L)

LISTA DE ACRÔNIMOS

PIB	Produto Interno Bruto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	INDUSTRIA TÊXTIL	16
3.2	CORANTE TÊXTIL	16
3.2.1	Classificação dos corantes têxteis	17
3.2.2	Corante Amarelo Reativo B2R	18
3.3	EFLUENTE TÊXTIL	19
3.3.1	Tratamento químico	20
3.3.2	Tratamento físico	22
3.3.3	Tratamento biológico	23
3.4	RESÍDUO INDUSTRIAL DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTE DE CHIA (Torta de chia)	23
3.5	BIOSSORÇÃO	24
3.6	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	26
3.6.1	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	28
3.6.2	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	28
3.6.3	Modelo cinético de Elovich	29
3.6.4	Modelo cinético de difusão intrapartícula	30
3.7	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	30
3.7.1	Isoterma de Langmuir	31
3.7.2	Isoterma de Freundlich	32
3.7.3	Isoterma de Temkin	33
3.7.4	Isoterma de Dubinin-Radushkevich	33
3.7.5	Isoterma de Toth	34
3.8	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	35
4	METODOLOGIA	38
4.1	MATERIAIS	38
4.2	PREPARO DA TORTA DE CHIA	38
4.3	PREPARO DAS SOLUÇÕES E DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES	38
4.4	TESTES PRELIMINARES	39
4.4.1	Influência do pH sobre a banda de absorção do corante	40
4.4.2	Teste de influência do pH na bioissorção	40
4.4.3	Teste de influência da temperatura na bioissorção	40
4.4.4	Teste de influência da agitação na bioissorção	41
4.4.5	Teste de granulometria	41
4.5	TESTE CINÉTICO	42
4.6	TESTE DE EQUILÍBRIO	42
4.7	TESTE TERMODINÂMICO	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	TESTES PRELIMINARES	44
5.1.1	Influência do pH sobre a banda de absorção do corante	44
5.1.2	Influência do pH na bioissorção	46
5.1.3	Influência da velocidade de agitação na bioissorção	48

5.1.4	Influência da temperatura na bioadsorção	49
5.1.5	Influência do diâmetro da partícula do bioadsorvente na bioadsorção	50
5.1.6	Condições ótimas finais	51
5.2	CURVA DE CALIBRAÇÃO	52
5.3	ESTUDO CINÉTICO	53
5.3.1	Cinética de adsorção.....	56
5.4	ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	58
5.5	ESTUDO TERMODINÂMICO	63
6	CONCLUSÃO.....	67
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
	REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, devido à industrialização e conseqüente urbanização, a sociedade tem se empenhado a aferir aos seus integrantes conscientização na proteção do meio ambiente, exigindo das indústrias fornecedoras de bens de consumo um posicionamento ambientalmente positivo. Dessa forma, as Resoluções do CONAMA e as certificações ISO 14000 visam o desenvolvimento econômico sem comprometer a qualidade ambiental das futuras gerações.

A indústria têxtil, a qual tem expressiva contribuição de cerca de 5% no PIB, é responsável pelo consumo de aproximadamente 60% dos corantes sintéticos existentes, na etapa de tingimento do tecido, sendo que destes, 10 a 15% são descartados nos efluentes. A ineficiência ou ausência de tratamento de remoção desses corantes pode conferir impacto ambiental grave ao meio ambiente, reduzindo a penetração de luz nos corpos d'água e impossibilitando a fotossíntese, além de sua maioria apresentar propriedades tóxica e cancerígena (DANESHVAR et al., 2012).

Os processos de tratamento convencionais de efluentes talvez não se aplicam à remoção de corantes sintéticos, visto que essas substâncias são muito estáveis quimicamente. Por conseguinte, os corantes sintéticos são removidos de forma eficiente utilizando a fotocatalise, a decomposição microbiológica e enzimática, e os processos de sorção – adsorção e entre outros (FORGACS et al., 2004). Dos citados, os processos de remoção via sorção se evidenciam pela possibilidade de ser empregado um sorvente de baixo custo. Segundo Bailey et al. (1999), o custo baixo de um sorvente é caracterizado por um material que requer pouco processamento para ser utilizado, encontrado abundantemente na natureza ou ainda advém da indústria como subproduto ou resíduo.

Atualmente, inúmeros sorventes vem sendo empregados na remoção de corantes de efluentes industriais, a título de exemplo o carvão ativado, resíduos provenientes da agricultura, indústria e materiais naturais (Bailey et al., 1999).

A asserção deste trabalho é a utilização de torta de chia, um resíduo orgânico da indústria de extração do óleo de chia, para ser empregado como biossorvente na remoção de corante amarelo reativo B2R de efluentes têxteis. O estudo de Capitani et al. (2012) sugeriu a utilização do resíduo gerado em formulações para indústria alimentícia diante do alto grau de fibras e proteínas presentes, mas devido ao baixo

valor econômico e baixa aplicabilidade do resíduo no Brasil, a torta de chia segue sem disposição final adequada.

A problemática de disposição do resíduo gerado na indústria de extração de óleo de chia é enfrentada pela H. Larocca Carbonar M.E. Alimentos Funcionais, empresa regional dos Campos Gerais, que cedeu uma parte dos seus resíduos para estudo na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa, de forma a se avaliar a aplicabilidade da torta de chia como biossorvente, executando o tratamento de efluentes têxteis de forma eficaz, com custo ínfimo.

A aplicação de resíduos industriais como biossorbentes na remoção de corantes têxteis está sendo amplamente estudada. Têm-se como exemplo a comprovação da eficiência na remoção de corante Violeta Reativo 5 utilizando bagaço de cana-de-açúcar pelos autores Castro et al. (2014), e remoção do corante Laranja Solimax TGL 182% utilizando bagaço de malte pelos autores Fontana et al. (2016).

Dessa forma, é esperado que a torta de chia se comporte de forma eficiente na remoção de corantes de solução aquosa por meio da biossorção, avaliada por meio de experimentação em modelos cinéticos, termodinâmicos e de equilíbrio, visando dispor corretamente o resíduo gerado na indústria de extração de óleo de chia e tratar eficientemente os efluentes industriais têxteis, de forma a minimizar os impactos ambientais gerados pela disposição inapropriada de resíduos e efluentes industriais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial como bioissorvente do resíduo orgânico da extração do óleo de chia na remoção do corante Amarelo Reativo B2R em solução aquosa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Otimizar as condições de operação, como pH, temperatura, agitação e granulometria do bioissorvente, para o processo de bioissorção em estudo;
- Obter e analisar os parâmetros cinéticos, termodinâmicos e de equilíbrio;
- Determinar a capacidade de remoção do corante Amarelo Reativo B2R utilizando o respectivo bioissorvente.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O consumo de produtos originados da indústria têxtil tem crescido consideravelmente no mundo, sendo que, em um espectro de 10 anos, o consumo per capita aumentou de 7,5 kg hab⁻¹ para 11,8 kg hab⁻¹, caracterizando a importância socioeconômica do setor têxtil. O Brasil é o quinto maior produtor do setor têxtil no cenário mundial, e a maior parte da sua produção é voltada para o consumo interno, representando cerca de 5% no PIB brasileiro (BEZERRA, 2014).

A estrutura da cadeia produtiva da indústria têxtil é composta de basicamente quatro etapas: a fiação, a tecelagem, o beneficiamento e a confecção dos bens de consumo (COSTA et al., 2009).

A etapa de fiação é a fase de transformação das fibras – sintéticas, artificiais ou naturais, em fios. Em seguida os fios produzidos na etapa de fiação são transformados em tecidos na etapa de tecelagem. Na etapa de beneficiamento são envolvidos processos de tingimento, acabamento, e entre outras, conferindo ao produto as propriedades necessárias do tecido. E por último a etapa de confecção, fase na qual o tecido beneficiado é transformado em bens de consumo (HIRAKUTA et al., 2008).

A etapa de beneficiamento, por envolver processos de tingimento, alvejamento e entre outros, é responsável pela maior parcela de poluição ambiental ocasionada pelo setor, visto que as substâncias químicas utilizadas nos processos envolvidos nessa etapa ocasionam na modificação da qualidade da água, resultando em risco ambiental elevado (SANTOS, 1997).

3.2 CORANTE TÊXTIL

Segundo Zollinger (1991), os corantes são compostos caracterizados pela habilidade de conferir cor aos tecidos, ou seja, “habilidade de absorver ou emitir luz visível – nas bandas de 400 à 700 nm”.

A utilização de corantes no tingimento de tecidos é datada desde a pré-história com as escavações realizadas nos continentes europeu, asiático e africano, com destaque na descoberta de datação mais antiga dos corantes sintéticos nos países Egito e China. Apesar disso, apenas em 1856 que se iniciou a era moderna

dos corantes sintéticos com a descoberta da cor de malva por Perkin (ZOLLINGER, 1991).

Os corantes até meados do século XX eram produzidos a partir de partes de plantas e de substâncias oriundas de animais (GUARATINI; ZANONI, 2000). Com o advento das pesquisas, os corantes naturais foram então substituídos pelos corantes sintéticos, sendo largamente empregado em várias indústrias, como a têxtil, cosmética, papel e celulose, e entre outras. A indústria têxtil é responsável pelo consumo de aproximadamente 60% da produção de corantes sintéticos, e destes, de 10 à 15% são descartados nos efluentes após a etapa de tingimento (DANESHVAR et al., 2012).

3.2.1 Classificação dos corantes têxteis

Os corantes têxteis podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química – como as estruturas antraquinona, azo, e entre outras, e por meio das ligações que promovem a fixação nas fibras, sendo que as interações químicas que regem a fixação dos corantes nas fibras têxteis podem ser as do tipo iônica, covalente, de pontes de hidrogênio e de Van der Waals. Além desses, os corantes podem ser classificados por meio do modo de fixação, as classes de corantes direto, reativo, ácidos, básicos, sulforoso, à cuba, e entre outros (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A molécula de corante é composta por dois grupos principais: o grupo cromóforo – antraquinona, azo, nitro, carbonila, etc, responsável por proporcionar a cor visível e o grupo auxocromo – etila, nitro, sulfônico, etc, responsável pela intensificação da cor, ou seja, sua fixação na fibra (KIMURA et al., 1999). Dessa forma, cada corante possui características específicas compatíveis com certos tipos de fibra.

A Tabela 1 apresenta as principais classes de corantes têxteis e suas classificações de acordo com o tipo de interação química e o substrato utilizado – o tipo de fibra, bem como a porcentagem de utilização de cada classe no segmento têxtil.

Tabela 1 – Caracterização de diferentes classes de corantes têxteis.

Classe	Substrato	Interação química	Porcentagem do mercado
Reativo	Algodão, nylon, seda, lã	Ligação covalente	23,6%
Direto	Algodão, rayon, couro, nylon	Forças intermoleculares	7,7%
Ácido	Nylon, seda, lã	Ligação de hidrogênio	18,6%
Disperso	Poliéster, poliamida, acrílico	Mecanismo de estado hidrofóbico-sólido	16,2%
Básico	Nylon modificado, poliéster	Atração eletrostática	7,1%
Outros (sulfurosos, azoicos, à cuba)	-	-	16,8%

Fonte: Adaptado de Zollinger (1991, p.12) e Honorio (2013, p.11).

O corante reativo é o mais utilizado no setor, bem como um dos mais estudados no segmento de novos corantes. A larga empregabilidade dos corantes reativos atualmente é devido à reatividade do corante com as fibras e estabilidade da cor proporcionada (KIMURA et al., 1999).

3.2.2 Corante Amarelo Reativo B2R

O corante utilizado no presente trabalho foi o Amarelo Reativo B2R ou também denominado Amarelo Reafix B2R, doado pela empresa AGS Química.

As características do corante Amarelo Reativo B2R disponibilizado pela empresa estão exemplificadas na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 – Propriedades do corante Amarelo Reativo B2R.

Composição	
Nome Químico ou Genérico	Sódio 7-[[2-[(aminocarbonil) amino]-4-[[4-[[5-amino-4-sulfo-2- [[4- sulfox)etil]sulfonil]fenil] azo]fenil]amino]-6-Cloro-1,3,5-triazin-2-il]amino]fenil]azo]-1,3,6- naftalenotrisulfonato
Grupo cromóforo	Azo
Propriedades físico-químicas	
Estado físico	Sólido-granulado
Cor	Castanho avermelhado
Odor	Inodoro
pH	6,8 (20 mg L ⁻¹)
Ponto de fusão	400°C
Densidade	694 kg m ⁻³
Solubilidade em água	100 g L ⁻¹ a 30°C

Fonte: Adaptado da ficha técnica, AGS (2008).

Segundo a ficha técnica do produto disponibilizada pela AGS Química (2008), o corante Amarelo Reativo B2R é “nocivo para organismos aquáticos, pode causar efeitos adversos em longo prazo no ambiente aquático”, bem como não possui propriedade de fácil biodegradação. Assim, a disposição recomendada dos resíduos é a incineração ou o depósito em aterros.

3.3 EFLUENTE TÊXTIL

Os resíduos aquosos gerados a partir dos diversos processos presentes nas indústrias têxteis são chamados de efluentes têxteis, sendo que dos corantes utilizados na etapa de tingimento, cerca de 15% são descartados nos efluentes após a etapa de tingimento (DANESHVAR et al., 2012).

O consumo de água na indústria têxtil é muito elevado e caracterizada pelo uso nos processos de beneficiamento do tecido – branqueamento, tingimento, e entre outros. Dos processos envolvidos em uma indústria têxtil, a etapa de

tingimento é a responsável pela maior parte dos efluentes gerados pela indústria. Ao todo, 51-81% da água consumida nos processos industriais é descartada, caracterizando alto volume de consumo e descarte de água (PATEL; VASHI, 2015).

Os efluentes têxteis são caracterizados pela presença forte de coloração, bem como a presença de sólidos dissolvidos, variação de pH e o aumento da demanda química de oxigênio (DQO). O efluente têxtil se destaca por possuir características de DQO, pH e sólidos totais que podem ser comparados com os efluentes domésticos. No entanto, a presença de coloração devido aos corantes têxteis dissolvidos e descartados no processo torna o tratamento mais complexo, necessitando de atendimento especial na remoção da coloração forte do efluente (VERMA et al., 2012).

A presença de corantes nos efluentes não apenas ocasiona a poluição visual dos efluentes têxteis como afeta a vida aquática gravemente e desequilibra o ciclo biológico caso seja disposto em corpos d'água, visto que a presença de color diminui o recebimento de luz solar, afetando a fotossíntese das plantas aquáticas, e a presença de corante especialmente do tipo azo agrega propriedades tóxicas, pois o presente corante é carcinogênico e mutagênico, perigoso para os organismos vivos (VERMA et al., 2012; KUNZ et al., 2002).

Sendo assim, quaisquer que sejam os métodos escolhidos para realizar o tratamento do efluente têxtil, a Resolução CONAMA nº 430/11 que complementa e altera a Resolução nº 357/05 deve ser seguida de forma que o efluente final tratado corresponda aos padrões de disposição de efluentes em corpos d'água regulamentado por essa Resolução (BRASIL, 2005).

Os processos de tratamento de efluentes têxteis podem ser classificados em processos químicos, físicos e biológicos (ROBINSON et al., 2001; FORGACS et al., 2004).

3.3.1 Tratamento químico

Os processos químicos de tratamento de efluentes têxteis compreendem os processos de coagulação e floculação, bem como os processos de oxidação. Os processos de oxidação podem ser efetuados utilizando compostos químicos oxidantes como Fenton e ozônio, ou utilizando a destruição eletroquímica (CRINI, 2006).

A coagulação/floculação é considerado um dos processos mais práticos no tratamento de efluentes têxteis, visto que por esses métodos é possível a remoção de particulados e da coloração do efluente. Um processo de baixo custo, pode ser implementado tanto no pré-tratamento como no tratamento. Possui a desvantagem de produzir lodo (VERMA et al., 2012).

O processo de coagulação e floculação consiste na adição de compostos coagulantes – como sais de ferro e sulfato de alumínio, no efluente e posterior agitação, ocasionando na alteração do estado físico das impurezas contidas no efluente, sejam elas dissolvidas ou sólidas. O processo tem por objetivo aglomerar as impurezas facilitando a remoção (VERMA et al., 2012).

A ozonização é um dos processos químicos de oxidação na qual é aplicado gás ozônio, conhecido por ser um poderoso agente oxidante (KUNZ et al., 2002). Estudos sugeriram que a oxidação por gás ozônio foi muito efetiva na remoção de corantes do tipo azo de efluentes industriais, e a sua utilização no tratamento de efluentes têxteis não gera resíduos ou formação de lodo (FORGACS et al., 2004; ROBINSON et al. 2001).

O processo de remoção da cor do efluente pela ozonização é realizada a partir quebra das moléculas do corante por meio de um processo catalítico ou radiação ultravioleta (GUARATINI; ZANONI, 2000). A remoção da coloração de efluentes têxteis por meio desse processo é geralmente rápida, como afirmado por Kunz et al. (2002 apud. Lin e Liu, 1994).

No processo de oxidação também é empregado o reagente Fenton para tratamento químico de efluentes têxteis. Formado de peróxido de hidrogênio e sais de ferro (II), Fenton é um agente oxidante efetivo no tratamento de efluentes que não respondem corretamente aos tratamentos biológicos ou são muito tóxicos. Esse processo tem como desvantagem a produção de lodo (ROBINSON et al., 2001).

A fotocatalise ou reação fotoquímica é um processo químico no qual é utilizado um semicondutor exposto a uma radiação ultravioleta liberando características fortemente oxidantes (KUNZ et al., 2002). No entanto, os corantes sintéticos possuem uma estabilidade muito alta, o que dificulta a remoção por meio da radiação ultravioleta, sendo possível a substituição pela radiação eletromagnética que tem provado remover a coloração de forma muito mais rápida e eficiente (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Embora os tratamentos químicos sejam muito utilizados na remoção de corantes sintéticos dos efluentes industriais, a utilização massiva de compostos químicos e a posterior formação de lodo concentrado geram um problema de disposição final do efluente, bem como o elevado custo dos processos de oxidação dificulta a viabilidade dos tratamentos químicos (CRINI, 2006).

3.3.2 Tratamento físico

Os processos físicos de tratamento de efluentes têxteis baseiam-se na separação dos componentes do efluente por meio de processos como filtração, adsorção e troca iônica.

A filtração é um dos métodos físicos de tratamento de efluentes têxteis mais conhecidos. Para a filtração ser efetiva na remoção de corantes e outros particulados, é necessário o estudo da temperatura e da composição desse efluente para determinar o tipo e a porosidade do filtro a ser empregado. Dos tipos de filtração que podem ser empregados, o que se mostrou mais efetivo foram as membranas, embora tenham custo elevado e necessita de pré-tratamento do efluente antes do tratamento físico (VERMA et al., 2012).

A adsorção é um processo no qual um material sólido chamado adsorvente é empregado de forma a reter em sua superfície particulados de interesse em estado líquido ou gasoso (GUPTA; SUHAS, 2009). A adsorção física ocorre por meio das forças de atração ou repulsão – Van der Waals, entre o adsorvente e a solução. Esse processo vem sendo amplamente difundido no estudo de formas eficientes de tratamento de efluentes industriais, visto que a seu uso é flexível, de baixo custo e de simples operação, bem como sua empregabilidade no tratamento de efluentes não resulta em subprodutos ou resíduos tóxicos (RAFATULLAH et al., 2010).

A troca iônica opera similarmente ao processo de adsorção. No entanto, o processo ocorre por meio da troca de íons de mesma carga entre o sólido (trocador de íons) e a solução, onde o sólido é insolúvel na solução e deve possuir seus próprios íons, bem como estrutura molecular permeável, de forma que seja possível a movimentação dos íons e as moléculas da solução para dentro e para fora da estrutura (PIETROBELLI, 2012 apud MARTON, 2005).

Para que o sorvente escolhido promova o tratamento eficiente dos efluentes industriais em geral é necessário que haja uma afinidade entre o sorvente e o

componente a ser removido - sorvato, ou seja, a quantidade de sorvato que pode ser acumulado nos sorventes, usualmente representado pelas isotermas de adsorção (GUPTA; SUHAS, 2009).

3.3.3 Tratamento biológico

A biodegradação é uma alternativa no tratamento de efluentes têxteis, visto que há uma grande variedade de microorganismos para efetivar a biodegradação, como fungos e bactérias (KUNZ et al., 2002). No entanto, sabe-se que os corantes sintéticos não são biodegradados com sucesso em sistemas naturais aeróbicos e muito lentamente em anaeróbicos, sendo necessário estudo de microorganismos que produzam enzimas específicas para esse fim (GUARATINI; ZANONI, 2000).

As bactérias se mostraram muito eficiente na remoção de corantes do tipo azo em sistemas anaeróbicos. A biodecomposição anaeróbica do corante do tipo azo resulta em aminas aromáticas, que são tóxicas e não são biodegradadas anaerobicamente. Porém, após a remoção do corante, esses compostos são bons substratos a serem utilizados na biodegradação aeróbica (PEARCE et al., 2003).

Nos processos biológicos podem ser utilizados os microorganismos ou apenas as enzimas produzidas por eles, embora estudos mostraram que o uso exclusivo de enzimas demanda alto custo para purificação e nem sempre é eficiente na remoção, visto que muitos corantes são removidos a partir de um sequencial de enzimas. Devido à isso, pode ser utilizado um mix de bactérias para realizar o tratamento do efluente ao invés de apenas um microorganismo específico (PEARCE et al., 2003).

3.4 RESÍDUO INDUSTRIAL DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTE DE CHIA

(Torta de chia)

A chia (*Salvia hispanica*) é uma planta herbácea nativa do sul do México e norte da Guatemala, sensível à luz solar e que produz suas sementes maturadas no outono (CAPITANI et al., 2012). A planta produz sementes de coloração branca e preta, sendo que as sementes disponíveis comercialmente são uma mistura de ambas as colorações e a porcentagem de sementes brancas geralmente é baixa (SEGURA-CAMPOS et al., 2012 apud IXTAINA et al. 2010).

Na Figura 1 é possível observar a planta herbácea e suas sementes.



**Figura 1 – Chia (*Salvia Hispanica*), a) planta herbácea; b) Sementes de chia (*Salvia Hispanica*).
Fonte: TAVARES (2016)**

A semente de chia possui valor nutricional elevado por ser fonte de gorduras insaturadas, ômega 3, antioxidantes, proteínas, vitaminas, minerais e fibras. A semente é composta aproximadamente 30% de gorduras e 19-27% de proteínas, sendo a composição da semente variável devido às características do cultivo e entre outros (CAPITANI et al., 2013; CAPITANI et al., 2012). Devido à quantidade de gorduras nutricionalmente boas presentes nas sementes de chia, a extração do óleo das mesmas é realizada para encapsulação e consumo (TIMILSENA et al., 2016).

A extração do óleo de semente de chia se dá por meio da extração por solventes, prensagem ou por extração super-crítica com solventes, sendo que a escolha do processo de extração influencia diretamente na qualidade final dos produtos obtidos (URIBE et al., 2011).

O resíduo da extração do óleo de semente de chia é rico em fibras e proteínas e apresentam propriedades antioxidantes e funcionais e portanto os autores sugerem aplicação na fabricação de produtos alimentícios (CAPITANI et al., 2012). No entanto, não foram encontradas aplicações atuais do resíduo sendo realizadas no Brasil, seguindo o resíduo industrial sem destinação eficiente.

3.5 BIOSSORÇÃO

A biossorção é um processo onde ocorre a ligação de um componente presente em fase líquida denominado sorvato à uma fase sólida denominada

biossorvente. O biossorvente é denominado um material de origem natural e a sua qualidade depende das forças de atração e retenção de sorvato (PIETROBELLI, 2012 apud KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998).

Um processo de biossorção eficiente depende das características do biossorvente escolhido, bem como das características do sorvato a ser retido, visto que é necessário que haja afinidade entre ambos (GUPTA; SUHAS, 2009). No entanto, os mecanismos que regem a biossorção não são de todo conhecidos, e podem compreender mecanismos de adsorção física ou química, troca iônica, complexação, quelação, coordenação e microprecipitação (PAHLAVANZADEH et al., 2010).

A biomassa utilizada como biossorvente pode ser qualquer tipo de matéria orgânica, viva ou morta, desde que o biossorvente atue eficientemente na captação do componente desejado. Contudo, manter a biomassa viva durante o processo de biossorção é considerado complexo, visto que a mesma necessita de nutrientes continuamente e cuidado em relação à possível toxicidade do efluente a ser tratado. Dessa forma, o uso de matéria orgânica morta é uma alternativa que tem se mostrado muito eficiente tanto na captação do sorvato como na manutenção da própria biomassa, visto que a mesma não necessita de nutrientes ou conservação especial (AKSU, 2005).

Os estudos acerca do processo de biossorção indicaram que esta é uma alternativa eficiente de tratamento de efluentes devido às características de captação do componente desejado – como por exemplo os metais pesados, por ser ambientalmente positivo e de baixo custo. Adicionalmente, o estudo de novos materiais orgânicos de baixo custo se faz importante da difusão do processo (TABARAKI et al., 2014 apud VOLESKY; HOLAN, 1995).

Segundo Bailey et al. (1999), o custo baixo de um biossorvente é caracterizado por um material que requer pouco processamento para ser utilizado, encontrado abundantemente na natureza ou ainda advém da indústria como subproduto ou resíduo, como por exemplo o carvão ativado, resíduos provenientes da agricultura, indústria e materiais naturais.

O estudo de novos materiais orgânicos que se encaixam na definição de Bailey et al. (1999) para serem empregados no processo de biossorção depende não apenas da viabilidade econômica, mas também de fatores como pH da solução,

tamanho das partículas, concentração da solução, análise da capacidade máxima de sorção, cinéticas de sorção, tempo de contato, entre outros (PIETROBELLI, 2012).

Diversos materiais orgânicos se mostraram eficientes na remoção de cor de efluentes têxteis, como o bagaço de cana-de-açúcar (ALMEIDA, 2015; CASTRO et al., 2014), bagaço de malte (FONTANA et al., 2016), cascas de soja (HONORIO et al., 2014), cascas de amêndoas (AYDIN et al., 2004), cascas de laranja (NAMASIVAYAM et al., 1996), microorganismos como fungo *Saccharomyces cerevisiae* (SAFARIKOVA et al., 2014), e entre outros.

A eficiência dos processos de biossorção é analisada segundo cinética e isoterma de adsorção, representando a relação de equilíbrio entre a concentração de sorvato na fase líquida e as partículas do biossorvente (PIETROBELLI, 2012), bem como utilizando parâmetros termodinâmicos de adsorção para determinar a espontaneidade da reação de biossorção (FONTANA et al., 2016).

3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção é de extrema importância na determinação da viabilidade do processo de biossorção no tratamento de efluentes, visto que os modelos cinéticos possibilitam a análise da interação entre o sorvato e o biossorvente, e as condições de operação (BLÁZQUEZ et al., 2014).

A cinética de adsorção expõe a velocidade na qual as moléculas do sorvato são ligadas ao biossorvente, sendo obtida a partir da relação entre a quantidade do sorvato removido pelo biossorvente em função do tempo (MICHALAK et al., 2013). Sendo assim, é possível prever o tempo de contato ótimo entre a solução e o biossorvente, bem como as condições ótimas de operação (DANESHVAR et al., 2012).

Na cinética de adsorção são considerados os mecanismos de transferência de massa, sendo que a modelagem desses mecanismos se dá basicamente pelas leis de Fick. A transferência de massa que rege o processo de biossorção – transferência do sorvato para o biossorvente, pode ser atingida em uma única etapa, ou em três etapas: difusão externa, ou seja, difusão do sorvato na camada externa do biossorvente, transporte do sorvato através da camada limite e a difusão do sorvente na superfície interna dos poros do biossorvente (PIETROBELLI, 2012; OLIVEIRA, 2016).

Os modelos cinéticos são muito úteis na determinação dos mecanismos de adsorção e na avaliação da eficiência de remoção do sorvato pelo biossorvente empregado no processo. Dessa forma, a escolha do modelo cinético ideal depende das características do biossorvente, da solução onde se encontra o sorvato, das condições experimentais do processo e da transferência de massa do processo (MICHALAK et al., 2013).

Além disso, o modelo cinético é tido como eficaz se, quando feita a análise gráfica e avaliação dos dados, o coeficiente de correlação da reta – R^2 possuir o valor mais próximo de 1, representando então que o ajuste dos dados foi válido (PIETROBELLI, 2012 apud YANG; AL-DURI, 2005).

Existem vários modelos cinéticos para serem aplicados, entretanto, os modelos mais aplicados nos processos de biossorção são o modelo de Lagergren (pseudo-primeira ordem), o modelo de Ho e McKay (pseudo-segunda ordem), o modelo de Elovich e o modelo de difusão intrapartícula.

Segundo Pietrobelli (2012), os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem consideram que a cinética de adsorção ocorre principalmente pela difusão externa, ou seja, que a transferência de massa ocorre somente na camada externa do biossorvente.

O modelo de difusão intrapartícula pode ser aplicado em uma gama de processos de adsorção. Derivada da Lei de Fick, esse modelo assume a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (PIETROBELLI, 2012 apud YANG; AL-DURI, 2005).

Já o modelo cinético de Elovich admite sua aplicação é frequentemente utilizada em sistemas onde a superfície adsorvente é heterogênea e envolve o processo de quimiossorção (PIETROBELLI, 2012, apud PEREZ-MARIN et al., 2007).

Para os modelos propostos, a quantidade de corante adsorvido (q) no tempo (t), pode ser calculado a partir da Equação (1).

$$q_t = \frac{(C_i - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

Onde:

q_t : quantidade de poluente adsorvido em um tempo qualquer (mg g^{-1});

C_i : concentração inicial do corante na solução (mg L^{-1});

C_{eq} : concentração do poluente no equilíbrio em um tempo qualquer (mg L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do bioissorvente (g).

3.6.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi representado por Lagergren. Esse modelo atribui que “a taxa de variação de soluto adsorvido com o tempo é proporcional à diferença na capacidade de equilíbrio de adsorção e a quantidade adsorvida” (OLIVEIRA, 2016 apud LAGERGREN, 1898).

O modelo de pseudo-primeira ordem é dado pela Equação (2).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (2)$$

A solução da equação diferencial representada pela Equação (2) na condição inicial de $q(0) = 0$ é dada pela equação linearizada (3):

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) t \quad (3)$$

Onde:

q_t : quantidade de poluente adsorvido em um tempo t (mg g^{-1});

q_{eq} : quantidade de corante adsorvido no equilíbrio em (mg g^{-1});

k_1 : constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t : tempo de adsorção (min).

3.6.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi proposto por Ho e McKay (1998) e sugere que possivelmente a etapa limitante do processo de bioissorção – remoção do poluente, está na quiomiossorção, que envolve forças de compartilhamento ou troca de elétrons entre o sorvato e o sorvente (HO; MCKAY, 1998).

O modelo de pseudo-segunda ordem é dado pela Equação (4).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (4)$$

A solução da equação diferencial representada pela Equação (4) nas condições iniciais é dada pela equação linearizada (5).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (5)$$

Onde:

q_t : quantidade de poluente adsorvido em um tempo t (mg g^{-1});

q_{eq} : quantidade de corante adsorvido no equilíbrio em (mg g^{-1});

k_2 : constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

t : tempo de adsorção (min).

3.6.3 Modelo cinético de Elovich

Como descrito por Turner (1974), o modelo cinético de Elovich é considerado o mais efetivo na descrição da cinética de adsorção que envolve a quimiossorção. Esse modelo também é frequentemente utilizado em sistemas onde a superfície adsorvente é heterogênea.

O modelo de Elovich é dado pela Equação (6).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (6)$$

A solução da integração da Equação (6) nas condições limite resulta na Equação (7).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha_{el} \beta_{el}) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (7)$$

Onde:

q_t : quantidade de poluente adsorvido em um tempo t (mg g^{-1});

α_{el} : taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$);

β_{el} : relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimiossorção (g mg^{-1});

t : tempo de adsorção (min).

3.6.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula

O modelo cinético de difusão intrapartícula foi proposto por Weber e Morris (OLIVEIRA, 2016). Esse modelo é derivado da Lei de Fick e assume a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção, ou seja, a etapa limitante do processo de biossorção está na difusão do sorvato nos sítios do biossorvente. (PIETROBELLI, 2012; OLIVEIRA, 2016)

A Equação (8) apresenta a equação linear do presente modelo.

$$q_t = k_i t^{0,5} + x \quad (8)$$

Onde:

q_t : quantidade de poluente adsorvido em um tempo t (mg g^{-1});

k_i : a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{0,5}$);

x : o valor da intersecção da reta com o eixo q_t .

3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção possui por finalidade a determinação da quantidade de sorvato retida pelo biossorvente em uma temperatura constante, ou seja, a capacidade do biossorvente em remover o sorvato de uma solução. Dessa forma, por meio das isotermas de adsorção é possível estimar o comportamento do processo de biossorção em diferentes condições de operação (BROUERS; AL-MUSAWI, 2015).

As configurações mais comuns de isotermas de adsorção estão ilustradas na Figura 2.

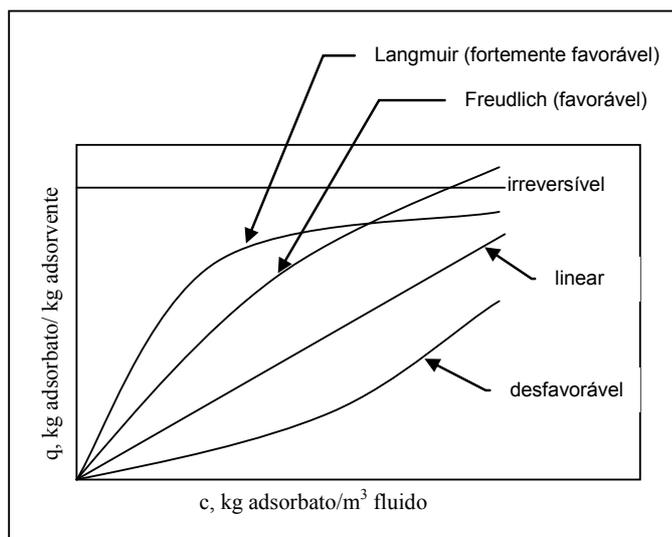


Figura 2 – Isotermas de adsorção.
Fonte: GEANKOPLIS (2003).

A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida de sorvato na fase sólida é proporcional à concentração da fase líquida. As isotermas côncavas são denominadas não favoráveis, visto que independente de ser empregado altas concentrações do sorvato na fase líquida, a concentração de sorvato na fase sólida é baixa. Já as isotermas convexas são denominadas favoráveis, visto que é possível obter quantidades adsorvidas de sorvato na fase sólida mesmo em baixas concentrações de sorvato na fase líquida. Por fim, as isotermas irreversíveis são muito favoráveis pois a quantidade adsorvida de sorvato independe da concentração dele na fase líquida (PIETROBELLI, 2012).

Os modelos de isotermas de adsorção mais empregados são o de Langmuir e Freundlich, e ambos possuem forma convexa e são considerados favoráveis ao processo de bioadsorção, no entanto outros modelos menos convencionais para bioadsorção podem ser empregados, como Temkin, Dubinin-Radushkevich e Toth.

3.7.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que o processo de bioadsorção ocorre apenas em sítios puramente específicos (TABARAKI et al., 2014, apud LANGMUIR, 1918).

Esse modelo é largamente empregado em processos de bioadsorção que seguem algumas hipóteses como por exemplo: o bioadsorvente possui apenas sítios homogêneos onde ocorre a adsorção; após a ocupação de sítio livre pelo sorvato, nenhum processo de adsorção pode ocorrer neste; o bioadsorvente possui sítios livre

limitados; não há interação entre as moléculas de sorvato adsorvidas e a vizinhança, entre outros (RANGABHASHIYAM et al., 2014 apud LANGMUIR, 1918).

A Equação (9) descreve a forma linear da isoterma de Langmuir.

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_{eq} \quad (9)$$

Onde:

q_{eq} : quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g⁻¹);

q_{max} : capacidade máxima de adsorção da monocamada (mg g⁻¹);

b : constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg⁻¹);

C_{eq} : concentração da fase líquida no equilíbrio (mg L⁻¹).

Os parâmetros b e $q_{m\acute{a}x}$ são importantes indicadores na isoterma de Langmuir, visto que estão relacionados com o material bioissorvente. O parâmetro b indica a taxa de adsorção e dessorção, sendo que elevados valores indicam grande afinidade do corante pelos sítios do bioissorvente (PIETROBELLI, 2012).

Devido às hipóteses estimadas para a aplicação do modelo de Langmuir, os dados experimentais podem não se ajustar adequadamente ao modelo de Langmuir, então é possível assumir que o processo foi realizado em multicamadas ou que a adsorção envolve mais de um tipo de ligação (PIETROBELLI, 2012 apud AVERY; TOBIN, 1993).

3.7.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma equação empírica que assume que o processo de adsorção é realizado em multicamadas e pode ser aplicado em sistemas de sorção não-ideais com sítios homogêneos (TABARAKI et al., 2014, apud FREUNDLICH, 1906). Adicionalmente, esse modelo permite assumir a existência de uma cobertura superficial infinita, correspondendo a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (PIETROBELLI, 2012).

A forma linear da isoterma de Freundlich é descrita pela Equação (10).

$$\log q_{eq} = \log k_F + n_F \log C_{eq} \quad (10)$$

Onde:

k_F : coeficiente de adsorção de Freundlich (mg g^{-1});

n_F : coeficiente de heterogeneidade (adimensional);

q_{eq} : quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1});

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

O parâmetro n_F fornece informações inerentes ao sistema. Se o parâmetro possui valor entre 0 e 1, indica que a adsorção é favorável. Caso o parâmetro seja equivalente à 1, a adsorção é linear (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

3.7.3 Isoterma de Temkin

Diferente dos modelos Langmuir e Freundlich, o modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas entre as moléculas do adsorbato e do adsorvente, além de relacionar a energia de adsorção das moléculas e a superfície do adsorvente (DANESHVAR et al., 2012).

Segundo Oliveira (2016 apud TEMKIN, 1940), este modelo pondera que o calor de adsorção das moléculas de adsorbato diminui linearmente com o preenchimento da superfície do adsorvente, devido ao fato que “os sítios de adsorção do material adsorvente são desiguais, possuindo distintos coeficientes de adsorção e conseqüentemente diferentes energias de adsorção”.

A Equação (11) apresenta a forma linear da isoterma de Temkin.

$$q_{eq} = B \ln k_t + B \ln C_{eq} \quad (11)$$

Onde:

k_t : constante de Temkin;

B : constante adimensional de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios;

q_{eq} : quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1});

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

3.7.4 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

O modelo desenvolvido por Dubinin e Radushkevich baseia-se no potencial de adsorção proposto previamente por Polany e considera uma superfície

heterogênea com potenciais de adsorção. Portanto, os sítios que vão sendo ocupados no adsorvente dependem do potencial de adsorção. Além disso, o modelo considera que as dimensões do adsorvente são comparáveis às das moléculas que estão sendo adsorvidas, e o equilíbrio de adsorção pode ser expresso independentemente de temperatura (DUBININ, 1959).

Este modelo é descrito pela Equação (12).

$$\ln q_{eq} = \ln q_{máxRD} - \beta_{RD} \varepsilon^2 \quad (12)$$

Onde:

ε : potencial de Polany descrito pela Equação (13).

β_{RD} : coeficiente de atividade relacionado com a energia média de sorção ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$);

$q_{máxRD}$: capacidade de sorção;

q_{eq} : quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}).

$$\varepsilon = R T \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (13)$$

Onde:

R : constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

T : temperatura (K);

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

3.7.5 Isoterma de Toth

A isoterma de Toth foi criada em 1962, sendo igualmente reconhecido por representar a adsorção de misturas gasosas em superfícies heterogêneas, bem como adsorção líquido-sólido (Toth, 1980).

O modelo é uma modificação do modelo de Langmuir com o objetivo de reduzir os erros entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo, sendo que o modelo de Toth considera a adsorção em superfície heterogênea (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

A Equação (14) apresenta a forma linear da isoterma de Toth.

$$\left(\frac{C_{eq}}{q_{eq}}\right)^{n_T} = \frac{1}{(q_{max} b_T)^{n_T}} + \frac{1}{(q_{max})^{n_T}} C_{eq}^{n_T} \quad (14)$$

Onde:

n_T : parâmetro de heterogeneidade de Toth;

b_T : constante de Toth (L min⁻¹);

q_{eq} : quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g⁻¹);

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);

C_{eq} : concentração da fase líquida no equilíbrio (mg L⁻¹).

O parâmetro n_T indica a heterogeneidade do sistema, sendo que se n_T igual à 1, a equação resume-se na isoterma de Langmuir. Dessa forma, quando mais o parâmetro n_T desvia da unidade, mais heterogênea a superfície (TERZYK et al., 2003). Portanto, assim como na isoterma de Langmuir, o parâmetro b_T representa a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (SATHISHKUMAR et al., 2008).

3.8 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

O estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção é importante na determinação da espontaneidade da reação, bem como da natureza exotérmica ou endotérmica do processo (DANESHVAR et al., 2012). Adicionalmente, a avaliação desses parâmetros permite a determinação da faixa de temperatura ideal para que o processo de biossorção ocorra de forma favorável (OLIVEIRA, 2016).

Os parâmetros termodinâmicos são determinados pela equação da energia de Gibbs, representada pela Equação (15).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (15)$$

Onde:

ΔG^0 : energia livre de Gibbs

ΔH^0 : entalpia;

ΔS^0 : entropia;

T : temperatura do meio.

A variação da energia livre de Gibbs do processo de adsorção pode ser relacionada com a constante de equilíbrio k_d , como apresentado na Equação (16) (FONTANA et al., 2016).

$$\Delta G^0 = -R T \ln k_d \quad (16)$$

Onde:

ΔG^0 : energia livre de Gibbs (J mol^{-1});

R : constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T : temperatura absoluta do meio (K);

k_d : constante de equilíbrio dada pela Equação (17), onde q_{eq} é a concentração de poluente removido no equilíbrio e C_{eq} a concentração de poluente restante na solução líquida.

$$k_d = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \quad (17)$$

E pela equação de Van't Hoff representada pela Equação (18) é possível determinar a relação entre a constante de equilíbrio e a entropia e entalpia.

$$\ln k_d = -\frac{\Delta H^0}{R T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (18)$$

Os três parâmetros termodinâmicos de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs possibilitam o entendimento termodinâmico do processo de biossorção.

A variação da entalpia (ΔH^0) determina as características endotérmicas ou exotérmicas do processo de biossorção, ou seja, se a variação da entalpia for positiva, tem-se um processo endotérmico, e se a variação da entalpia for negativa, tem-se um processo exotérmico (ALOTHMAN et al., 2014).

A variação da entropia (ΔS^0) indica a ordem do sistema após o processo de adsorção, ou seja, determina a mobilidade das moléculas do sorvato após a remoção. Valores positivos de variação da entropia indicam um aumento nessa mobilidade, enquanto valores negativos indicam menor mobilidade das moléculas após o processo (OLIVEIRA, 2016; ALOTHMAN et al., 2014).

A variação da energia livre de Gibbs representa se o processo de biossorção ocorre espontaneamente, indicando se o processo é favorável. Portanto, quando a variação da energia livre de Gibbs diminui ao longo do processo e é negativa, tem-se que o processo é espontâneo. E se a variação da energia livre de Gibbs

aumentar ao longo do processo e for positiva, o processo não é espontâneo, e por consequência não favorável na temperatura em estudo (CHAN et al., 2016).

Os dados experimentais da cinética de adsorção para as temperaturas 30, 40 e 50°C permite determinar a natureza física ou química da adsorção a partir da determinação da energia de ativação, descrita pela Equação (19), sendo que valores entre 5 e 40 kJ mol⁻¹ indicam adsorção física e valores entre de 40 e 800 kJ mol⁻¹ indicam adsorção química (WU, 2007).

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (19)$$

Onde:

k : constante de velocidade de adsorção de acordo com o modelo cinético;

A : constante de Arrhenius;

E_a : energia de ativação (J mol⁻¹);

R : constante dos gases ideais (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹);

T : temperatura (K).

4 METODOLOGIA

Neste capítulo são abordados os materiais e métodos utilizados para realização do presente estudo.

As etapas referentes aos procedimentos experimentais tem por referência o trabalho de Pietrobelli (2012).

4.1 MATERIAIS

Os principais materiais utilizados na realização do presente projeto são:

- O Corante Amarelo Reativo B2R também denominado como corante Amarelo Reafix B2R, doado pela empresa AGS Química, localizada na cidade de Barueri – São Paulo;
- A torta de chia – resíduo orgânico da extração de óleo de chia, cedido pela indústria H. Larocca Carbonar M.E., localizada na cidade de Castro – Paraná.

Para a realização do projeto, foram utilizados os laboratórios localizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa. Sendo eles:

- Laboratório de Métodos Instrumentais (C-005);
- Laboratório de Química Instrumental (H-003);
- Laboratório de Microbiologia (C-004).

4.2 PREPARO DA TORTA DE CHIA

A torta de chia cedida pela indústria H. Larocca Carbonar M.E. já estava previamente triturada. Dessa forma, o resíduo foi seco a temperatura de 35°C em estufa com circulação e renovação de ar (SOLAB - SL 102) por um período de 24 horas até massa constante e estocado em um recipiente hermético.

4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES E DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES

Para execução dos testes seguintes foram preparadas soluções sintéticas de corante Amarelo Reativo B2R (diluição em água deionizada) e o ajuste de pH foi feito utilizando soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico.

Inicialmente, foram preparadas soluções de corante Amarelo Reativo B2R com concentrações na faixa de 0 a 150 mg L⁻¹ (6,25; 12,5; 25; 50; 75; 100; 125; 150 mg L⁻¹) e feita a varredura em espectrofotômetro UV-Vis (Femto - 800 XI) com comprimento de onda entre 300 e 1000 nm para identificar o comprimento de onda no qual o corante absorve maior quantidade de luz, caracterizando como o comprimento de onda a ser utilizado em todos os testes.

Após identificação do comprimento de onda, o pH das soluções foi ajustado o conforme resultados da seção 4.6.2. A partir disso, as soluções foram lidas no espectrofotômetro UV-Vis de acordo com a banda de absorção do pH ótimo obtida em 4.6.1, obtendo-se a relação entre a leitura da absorbância das amostras e suas respectivas concentrações, gerando a curva de calibração.

A obtenção da curva de calibração é crucial na determinação da concentração de corante em função da absorbância obtida em leituras no espectrofotômetro UV-Vis.

4.4 TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares foram realizados de forma a se obter a otimização dos parâmetros de operação a serem aplicados nos testes cinético, termodinâmico e de equilíbrio.

Para determinar a eficiência de remoção do Corante Reativo B2R pelo bioissorvente torta de chia, após o tempo de contato as amostras foram centrifugadas à 3000 rpm por 10 minutos e em seguida realizadas as leituras das absorbâncias iniciais (solução-estoque acondicionada em cada experimento) e finais (sobrenadante) no espectrofotômetro UV-Vis em comprimentos de onda adequado, empregando a Equação (20) para obter a porcentagem de remoção.

$$\% \text{ Remoção} = 100 \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i} \quad (20)$$

Onde:

Abs_i : absorbância inicial – solução-estoque;

Abs_f : absorbância final – sobrenadante.

4.4.1 Influência do pH sobre a banda de absorção do corante

Este experimento tem por objetivo a determinação da faixa de pH em que pode haver possível deslocamento da banda de absorção do corante em leitura no espectrofotômetro UV-Vis.

O experimento foi realizado em duplicata, em béqueres contendo 25 mL da solução de corante Amarelo Reativo B2R com concentração inicial de 75 mg L^{-1} com pH ajustados em: 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12, e então realizadas as leituras em espectrofotômetro UV-Vis. Nesta etapa foi possível verificar o valor de absorbância e o comprimento de onda de máxima absorção do corante para cada faixa de pH. Os valores de comprimento de onda específicos encontrados nesse teste foram utilizados nos experimentos posteriores.

4.4.2 Teste de influência do pH na bioadsorção

Este experimento tem por objetivo a determinação a faixa de pH ótimo, ou seja, faixa de pH em que ocorre a maior porcentagem de remoção do corante pelo bioadsorvente torta de chia.

Em erlenmeyers numerados foram colocados 0,3 g de torta de chia e 50 mL de solução sintética de corante Amarelo Reativo B2R em concentração 75 mg L^{-1} com o pH ajustado utilizando soluções de NaOH 20% e HCl 50% conforme a necessidade. O experimento foi realizado em duplicata nos valores de pH 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11 e 12, tempo de contato de 22 horas, temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 100 rpm em incubadora shaker (Tecnal – modelo Te 420).

4.4.3 Teste de influência da temperatura na bioadsorção

Este experimento tem por objetivo a determinação da temperatura ótima de operação, ou seja, temperatura de operação na qual ocorre a maior porcentagem de remoção do corante pelo bioadsorvente torta de chia.

Com a faixa de pH ótima previamente determinada, em erlenmeyers foram colocados 0,3 g de torta de chia e 50 mL de solução sintética de corante Amarelo Reativo B2R com concentração de 75 mg L^{-1} em pH ótimo ajustado de acordo com os resultados obtidos em 4.6.2. O experimento foi feito em triplicata nas

temperaturas de 30, 40 e 50°C, no tempo de contato de 22 horas e velocidade de agitação de 150 rpm em incubadora shaker (Tecnal – modelo Te 420).

4.4.4 Teste de influência da agitação na bioadsorção

Este experimento tem por objetivo a determinação da velocidade de agitação ótima de operação, ou seja, agitação em que ocorre a maior porcentagem de remoção do corante pelo bioadsorvente torta de chia.

Com a faixa de pH e temperatura ótimas previamente determinadas, em enlennmeyers foram inseridos 0,3 g de torta de chia e 50 mL de solução sintética de corante Amarelo Reativo B2R com concentração de 75 mg L⁻¹ em pH ótimo ajustado. O experimento foi feito em triplicata nas velocidades de agitação de 0, 75 e 150 rpm em incubadora shaker (Tecnal – modelo Te 420), no tempo de contato de 22 horas e temperatura ótima.

4.4.5 Teste de granulometria

Este experimento tem por objetivo a verificação da influência do tamanho da partícula da torta de chia na capacidade de remoção do corante em solução aquosa.

Inicialmente foi feito o peneiramento da torta de chia em agitador eletromagnético com peneiras redondas (Bertel – AAKER) no tempo de 10 minutos. A seleção granulométrica foi realizada a partir do número de aberturas por polegadas linear das peneiras escolhidas (mesh) e separou-se em quatro diâmetros médios distintos e a mistura, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Separação da torta de chia por diâmetros médios de partícula

Mesh	Diâmetro médio (mm)
-16+20	0,925
-20+28	0,725
-48+60	0,275
-150+600	0,0655

Com a faixa de pH, temperatura e velocidade de agitação ótimas previamente determinadas, em enlennmeyers de volume 250 mL foram inseridos 0,3 g de torta de chia e 50 mL de solução sintética de corante Amarelo Reativo B2R com

concentração de 75 mg L^{-1} e pH ótimo ajustado. O experimento foi feito em triplicata utilizando a torta de chia nos quatro diâmetros selecionados e a mistura, totalizando cinco amostragens diferentes da torta de chia, no tempo de contato de 22 horas, em temperatura e velocidade de agitação ideais previamente obtidas.

4.5 TESTE CINÉTICO

O teste cinético visa a determinação do tempo de contato necessário para o sistema atinja o equilíbrio e para atingir tal objetivo é necessário avaliar a remoção do corante Amarelo Reativo B2R pela torta de chia em diferentes intervalos de tempo.

Inicialmente foram inseridos em erlenmeyers 0,3 g de torta de chia e 50 mL de solução sintética de corante Amarelo Reativo B2R com concentração de 75 mg L^{-1} em pH ótimo ajustado, sendo as condições de operação as determinadas nos testes preliminares, em triplicata tempo de contato de 0 à 5760 minutos (96 horas) e temperaturas de 30, 40 e 50°C .

Finalizado o tempo de contato, as amostras foram centrifugadas à 3000 rpm por 10 minutos e em seguida realizadas as leituras das absorvâncias iniciais e finais em espectrofotômetro UV-Vis.

Os dados experimentais de concentração inicial e final foram obtidas a partir da curva de calibração.

Ao final, modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Item 3.6.1), pseudo-segunda ordem (Item 3.6.2), Elovich (Item 3.6.3) e difusão intrapartícula (Item 3.6.4) foram ajustados aos dados experimentais para verificar qual modelo descreve melhor o processo e determinar os parâmetros cinéticos da biossorção.

4.6 TESTE DE EQUILÍBRIO

O teste de equilíbrio visa a determinação da quantidade necessária de biossorvente para que o sistema atinja o tempo de equilíbrio proposto no teste cinético.

Para determinação da capacidade de remoção pelo teste de equilíbrio, foram preparadas soluções sintéticas de corante Amarelo Reativo B2R nas concentrações de 50; 75; 150; 300; 375; 450; 525; 600; 675 mg L^{-1} e então, em erlenmeyers foram colocados 0,3 g de torta de chia e 50 mL de solução sintética de corante Amarelo

Reativo B2R nas concentrações determinadas com pH ótimo ajustado, em triplicata, sendo as condições de operação as determinadas nos testes preliminares e o tempo de contato o tempo de equilíbrio determinado pelo teste cinético.

Finalizado o tempo de contato, as amostras foram centrifugadas à 3000 rpm por 10 minutos e em seguida realizadas as leituras das absorvâncias iniciais e finais em espectrofotômetro UV-Vis.

Os dados experimentais de concentração inicial e final foram obtidas a partir da curva de calibração.

Para avaliar o comportamento da bioadsorção e verificar qual modelo descreve melhor o processo, os modelos apresentados na seção 3.7 foram ajustados aos dados experimentais.

4.7 TESTE TERMODINÂMICO

O teste termodinâmico tem por objetivo a determinação dos parâmetros termodinâmicos de forma a estabelecer se a reação de bioadsorção ocorre espontaneamente.

Para determinação dos parâmetros termodinâmicos foi feito o tratamento dos dados experimentais obtidos no teste cinético para as temperaturas 30, 40 e 50°C de acordo com a seção 3.8 deste trabalho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes aos procedimentos experimentais abordados na seção 4 referente à metodologia.

5.1 TESTES PRELIMINARES

As condições operacionais ótimas de processo foram definidas a partir dos resultados dos testes preliminares, apresentados a seguir.

5.1.1 Influência do pH sobre a banda de absorção do corante

O experimento teve por objetivo determinar se na faixa de pH entre 1 e 12 haveria deslocamento da banda de absorção do corante quando em leitura no espectrofotômetro UV-Vis, utilizando solução do corante com concentração de 75 mg L⁻¹.

Os resultados da influência do pH sobre a banda de absorção estão apresentados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4 – Influência do pH sobre a banda de absorção.

Faixa de pH	Comprimento de onda (nm)
1 – 2	439
3	428
4	418
5 – 12	411

Por meio dos resultados acima, conclui-se que a alteração do pH da solução de corante na concentração de 75 mg L⁻¹ desloca o comprimento de onda de maior absorção de luz medido no espectrofotômetro de UV-Vis. Isso ocorre devido à alteração da cor inicial do corante com a adição de ácido clorídrico para tornar a solução ácida, sendo possível observar na Figura 2.



Figura 2 – Soluções de mesma concentração de Corante Amarelo Reativo B2R em pH variado.

Comprovando esse fato, as Figuras 3, 4, 5 e 6 apresentam os gráficos das varreduras das amostras em comprimentos de onda de 380 à 600 nm gerados pelo equipamento.

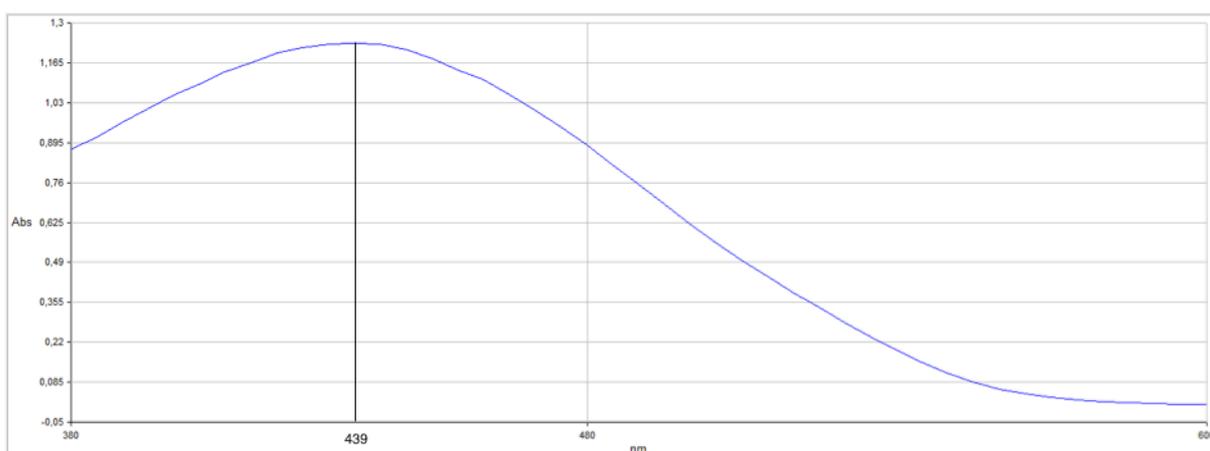


Figura 3 – Espectro de absorção da solução de Corante Amarelo Reativo B2R em concentração de 75 mg L^{-1} e pH 1-2 com pico em 439 nm.

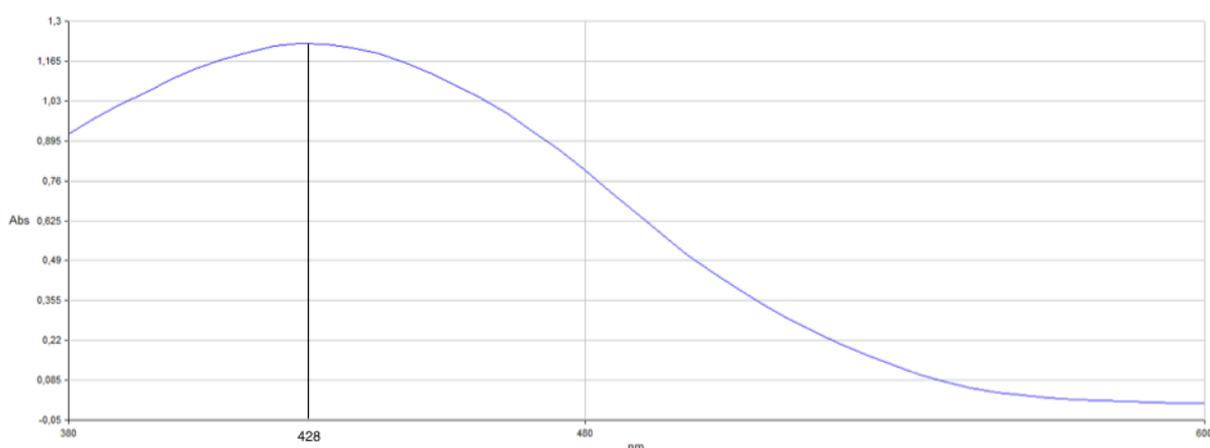


Figura 4 – Espectro de absorção da solução de Corante Amarelo Reativo B2R em concentração de 75 mg L^{-1} e pH 3 com pico em 428 nm.

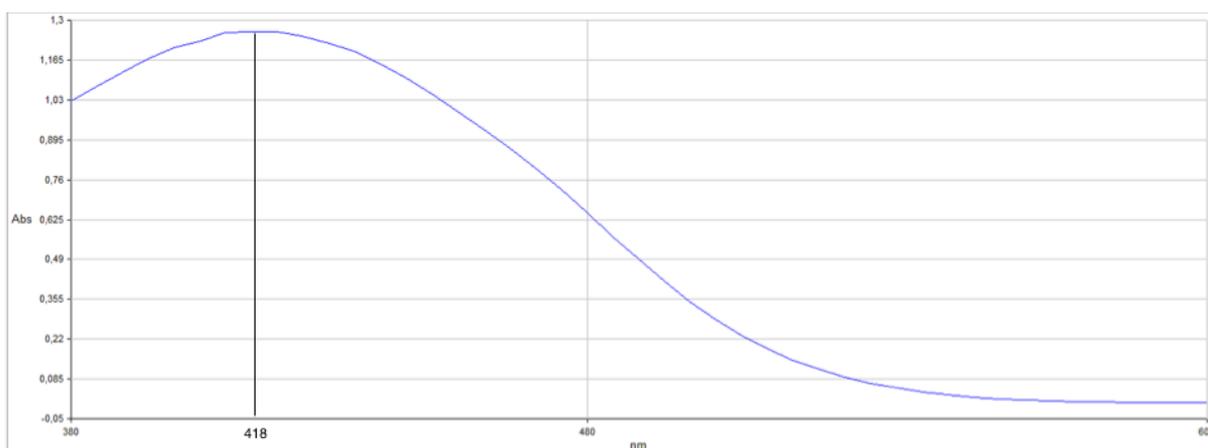


Figura 5 – Espectro de absorção da solução de Corante Amarelo Reativo B2R em concentração de 75 mg L⁻¹ e pH 4 com pico em 418 nm.

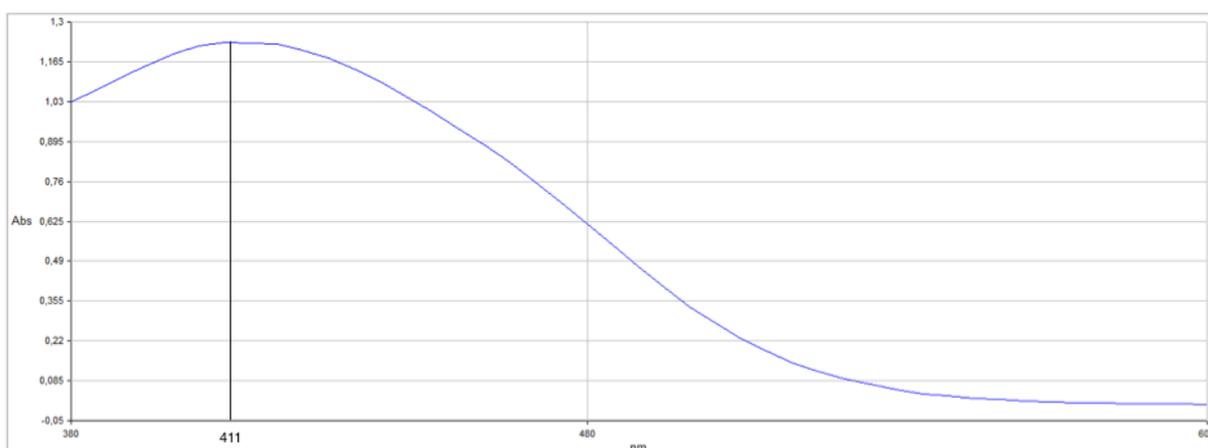


Figura 6 – Espectro de absorção da solução de Corante Amarelo Reativo B2R em concentração de 75 mg L⁻¹ e pH 5-12 com pico em 411 nm.

Dessa forma, para o teste seguinte de influência do pH na biossorção foram feitas as leituras das amostras no comprimento de onda adequado para cada faixa de pH, conforme indicado pela Tabela 4.

5.1.2 Influência do pH na biossorção

O pH é um dos mais importantes parâmetros a se controlar no processo de biossorção de corantes, visto que o pH da solução de poluente influencia na carga superficial do adsorvente, no grau de ionização do material em solução e na dissociação dos grupos funcionais dos sítios ativos do biossorvente (CRINI et al., 2007).

O experimento de determinação da influência do pH na remoção do corante Amarelo Reativo B2R teve por objetivo avaliar a influência do pH neste processo de biossorção. Para isso, as soluções de corante foram ajustadas em faixas de pH entre 1 e 12.

Os dados experimentais foram aplicados na Equação (20) para obtenção da porcentagem de remoção.

Os resultados da influência do pH no processo de remoção do corante pelo biossorvente torta de chia são mostrados na Figura 7.

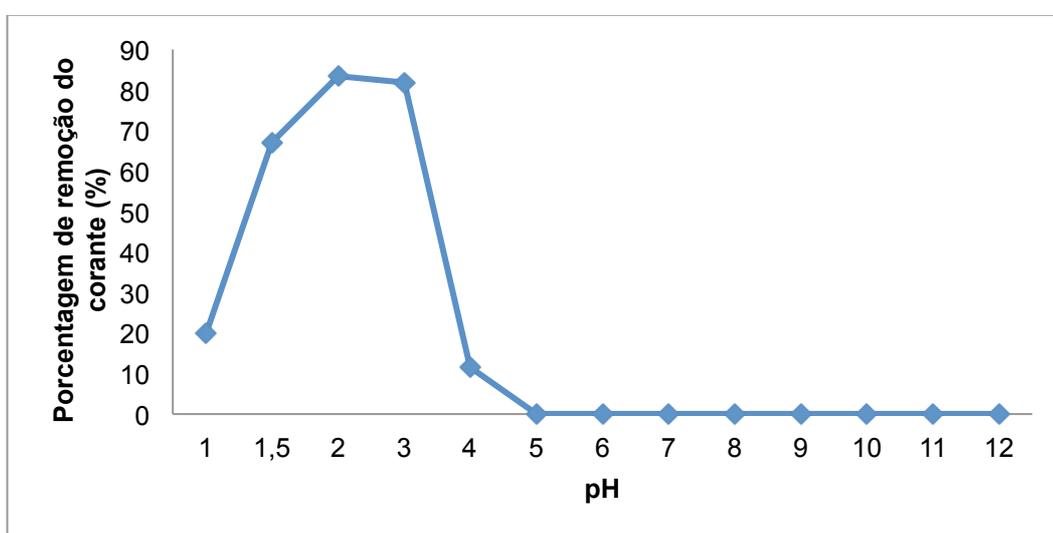


Figura 7 – Influência do pH no processo de biossorção.

Em análise à Figura 7, percebe-se que a partir do pH 4 a porcentagem de remoção foi decaindo até ficar nula. Enquanto isso, a faixa de pH entre 2 e 3 se mostrou muito favorável ao processo de biossorção, apresentando uma porcentagem aproximada de 82% de remoção do corante Amarelo Reativo B2R pelo biossorvente torta de chia.

De acordo com a análise dos dados de influência do pH no processo de biossorção, quanto maior o aumento do pH da solução mais baixa a eficiência de remoção, tendo como justificativa a interação eletrostática entre o corante e o biossorvente. Segundo os autores Fiorentin et al. (2010), o decréscimo do pH ocasiona em aumento de prótons disponíveis na solução de corante e consequente diminuição do número de sítios ativos carregados negativamente na superfície do corante, e portanto a superfície do biossorvente fica mais carregada positivamente devido à condução dos prótons da solução para o biossorvente. Sendo assim, a

repulsão eletrostática entre o corante reativo azo e o bioissorvente diminui devido à característica aniônica do corante, resultando em favorecimento da adsorção.

Para o presente estudo, conclui-se que, devido à característica aniônica do corante Amarelo Reativo B2R, em meio ácido com pH 2 os sítios da superfície da torta de chia tornaram-se mais carregados positivamente e portanto aumentou-se a atração eletrostática entre o corante e o bioissorvente, sendo este fato responsável pela máxima adsorção do corante. Foi observado que a adsorção do corante de acordo com o aumento do pH resultou na diminuição dos sítios positivos da superfície da torta de chia, diminuindo a atração eletrostática entre o corante e o bioissorvente e caracterizando baixa eficiência de adsorção do corante.

Nos estudos de Fontana et al. (2016) na remoção do corante Laranja Solimax TGL 182% utilizando bagaço de malte e Safa et al. (2011) na remoção dos corantes Vermelho Direto 31 e Laranja Direto 31 utilizando casca de arroz, foi observado a máxima eficiência de adsorção em meios ácidos e baixa eficiência em meios básicos.

Tendo determinado pH ótimo de processo como 2, foi possível a execução dos experimentos de influência de outras variáveis como temperatura, velocidade de agitação e diâmetro da partícula no processo de bioissorção.

5.1.3 Influência da velocidade de agitação na bioissorção

A velocidade de agitação é um parâmetro que tem se mostrado atuante no processo de bioissorção, visto que pode influenciar na dispersão do soluto por entre a solução e na redução da camada limite formada por um filme de soluto nos arredores do bioissorvente, diminuindo a resistência à transferência de massa (GEETHAKARTHI, 2011).

A influência da velocidade de agitação no processo de bioissorção foi avaliada sob velocidades de 75, 100 e 150 rpm em incubadora shaker, e a Equação (20) foi aplicada aos dados experimentais para obtenção da porcentagem de remoção.

Os resultados da influência da velocidade de agitação no processo de remoção do corante Amarelo Reativo B2R pelo bioissorvente torta de chia são mostrados na Figura 8.

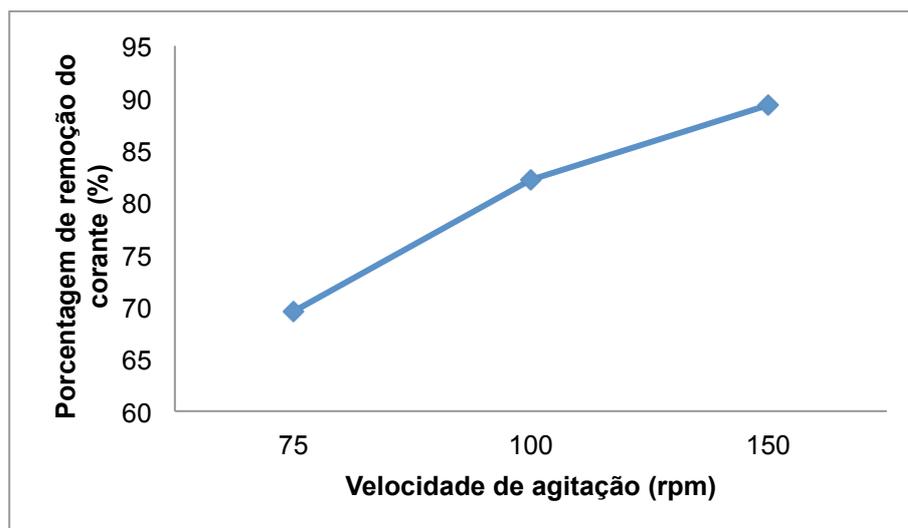


Figura 8 – Influência da velocidade de agitação no processo de bioissorção.

A interpretação dos resultados obtidos possibilitou certificar que a velocidade de agitação selecionada para o processo, em incubadora shaker, influencia na remoção final do corante, visto que em 75 rpm a porcentagem de remoção final de remoção foi 70% e em 150 rpm a porcentagem de remoção final de remoção foi 89%. Dessa forma, a aplicação de uma velocidade ótima de agitação em 150 rpm é justificada.

5.1.4 Influência da temperatura na bioissorção

O estudo da temperatura empregada no processo de bioissorção é importante na determinação das condições ideais. No entanto, na literatura é possível observar variados tipos de comportamento, dependendo do adsorvente empregado no processo, como por exemplo o aumento da temperatura pode ocasionar tanto em aumento da porcentagem de remoção quanto na redução da capacidade de bioissorção, sendo sempre preferível conduzir o experimento em temperatura ambiente (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

O experimento de determinação da influência da temperatura na remoção do corante Amarelo Reativo B2R teve por objetivo avaliar a aplicação das temperaturas de 30, 40 e 50°C no processo de bioissorção do corante Amarelo Reativo B2R.

A Equação (20) foi aplicada aos dados experimentais para obtenção da porcentagem de remoção.

Os resultados da influência da temperatura no processo de remoção do corante pelo bioissorvente torta de chia são mostrados na Figura 9.

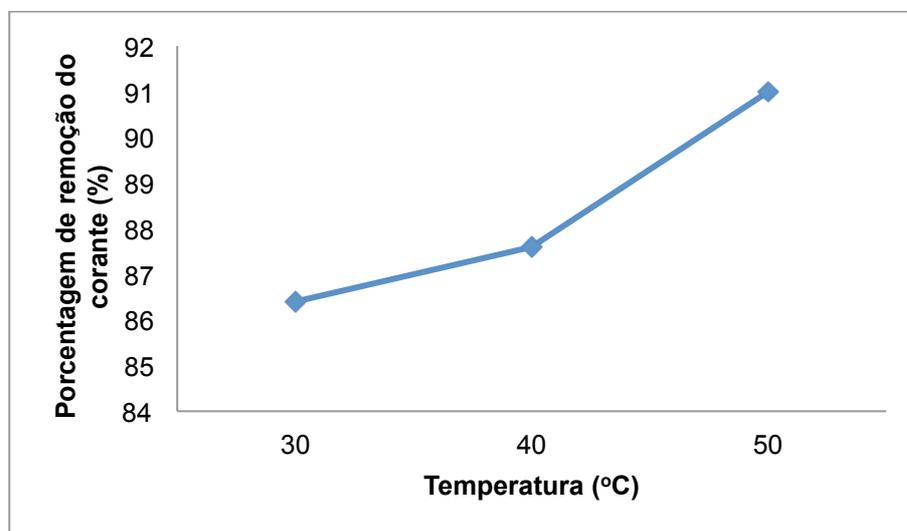


Figura 9 – Influência da temperatura no processo de bioissorção.

O aumento da temperatura ocasionou em aumento da porcentagem de remoção do corante Amarelo Reativo B2R pelo bioissorvente torta de chia de 86,4% em 30°C, para 91% em 50°C. No entanto, vale ressaltar que a diferença foi de aproximados 5%, sendo necessário avaliar a viabilidade de execução e manutenção do sistema em 50°C levando em consideração o consumo de energia para atingir tal temperatura, bem como a legislação requerida para remoção do corante de águas residuárias. Sendo assim, foi definido como temperatura ótima de execução dos experimentos deste trabalho como 30°C quando não requerido variação de temperatura, pois tal apresentou níveis ótimos de remoção do corante.

5.1.5 Influência do diâmetro da partícula do bioissorvente na bioissorção

O diâmetro da partícula do bioissorvente pode influenciar diretamente na eficiência do processo de bioissorção, pois quanto menor as partículas, maior a área superficial de adsorção, aumentando a quantidade de poluente adsorvido (KLIMAVICIUTE et al., 2010).

O experimento de granulometria possibilitou ponderar a influência do diâmetro médio das partículas de torta de chia na remoção do corante Amarelo Reativo B2R, e para isso os diâmetros de partícula de bioissorvente apresentados na Tabela 3

foram utilizados para avaliação. Posteriormente a Equação (20) foi aplicada aos dados experimentais para obtenção da porcentagem de remoção.

Os resultados da influência do diâmetro da partícula do bioissorvente no processo de remoção do corante pelo bioissorvente são apresentados na Figura 10.

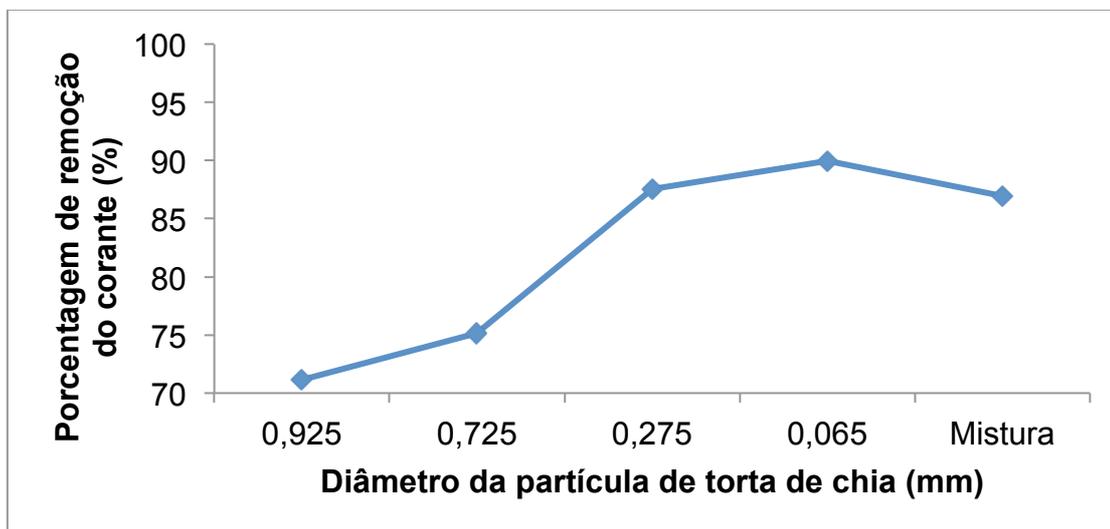


Figura 10 – Influência do diâmetro da partícula de bioissorvente no processo de bioissorção.

A análise dos dados indica que o diâmetro da partícula do bioissorvente influencia na porcentagem final de remoção do corante Amarelo Reativo B2R, comprovando que quanto maior a área superficial de contato, maior a remoção. No entanto, a mistura apresentou remoção aproximada de 87% contra o máximo obtido de 90% em diâmetro médio de 0,0655 mm. Sendo assim, para esse trabalho a utilização de recursos de peneiramento para obtenção do diâmetro específico e descarte do restante em razão da maior eficiência não foi justificado, aproveitando-se todo o resíduo de torta de chia disponibilizado para o estudo.

5.1.6 Condições ótimas finais

Segundo os testes preliminares realizados utilizando as variáveis de processo, foi encontrado as seguintes condições ótimas de processo para esse estudo conforme Tabela 5:

Tabela 5 – Condições ótimas de operação para o processo de biossorção de corante Amarelo Reativo B2R em torta de chia.

Variáveis	Condições ótimas de operação
pH	2
Temperatura	30°C
Velocidade de agitação	150 rpm
Diâmetro da partícula de biossorvente	Mistura

5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

De acordo com os resultados apresentados pela seção 5.1.2, a curva de calibração foi realizada utilizando soluções de corante Amarelo Reativo B2R em pH 2, determinado como pH ótimo pela referida seção.

Soluções de corante em concentrações de 6,25, 12,5, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg L⁻¹ foram lidas em espectrofotômetro UV-Vis em 439 nm, comprimento de onda referente ao pH 2 como determinado em 5.1.1, e os valores obtidos de absorbância para cada concentração estão apresentados na Figura 11.

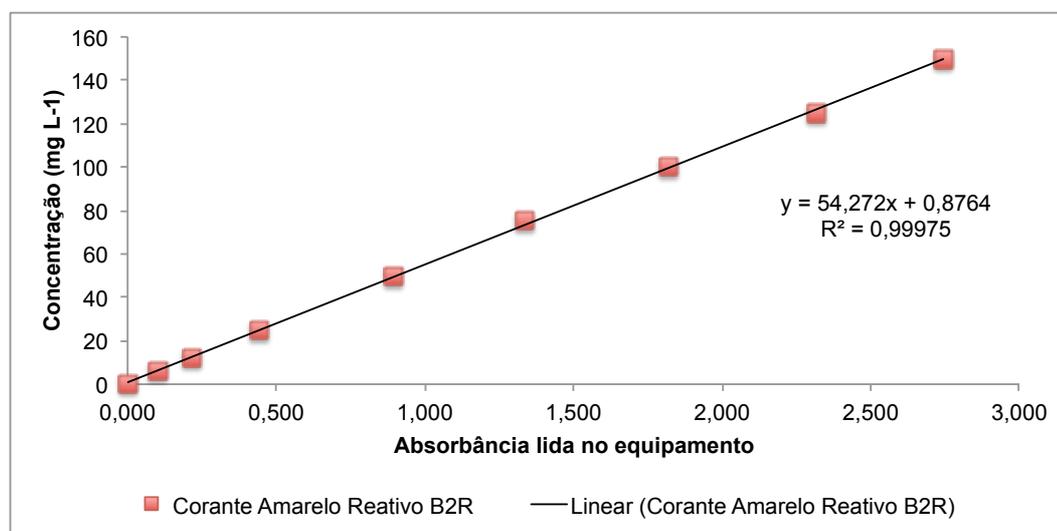


Figura 11 – Curva de calibração para solução de corante Amarelo Reativo B2R em pH 2.

Em análise à Figura 11, observa-se que a reta obteve ótima correlação linear com R^2 de 0,99975. Sendo assim, a Equação (21) representa a relação entre a concentração de corante Amarelo Reativo B2R em pH 2 e a absorbância lida em espectrofotômetro UV-Vis, onde o eixo x representa a absorbância e o eixo y a concentração em mg L^{-1} .

$$C = 54,272 \cdot Abs + 0,8764$$

Onde:

Abs: absorbância lida em espectrofotômetro UV-Vis (adimensional);

C: concentração (mg L^{-1}).

A Equação (21) foi aplicada a todos os dados experimentais obtidos nos estudos cinético e de equilíbrio.

5.3 ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético tem por objetivo determinar o tempo de contato ótimo entre a solução e o biossorvente (DANESHVAR et al., 2012), ou seja, o tempo de contato necessário para que o sistema torta de chia e solução de corante Amarelo Reativo B2R entre em equilíbrio.

O experimento foi realizado sob as condições ótimas de pH, diâmetro da partícula e velocidade de agitação para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C com tempo de contato de 0 à 5760 minutos (96 horas).

O perfil cinético de bioadsorção do corante Amarelo Reativo B2R pela torta de chia é ilustrado na Figura 12.

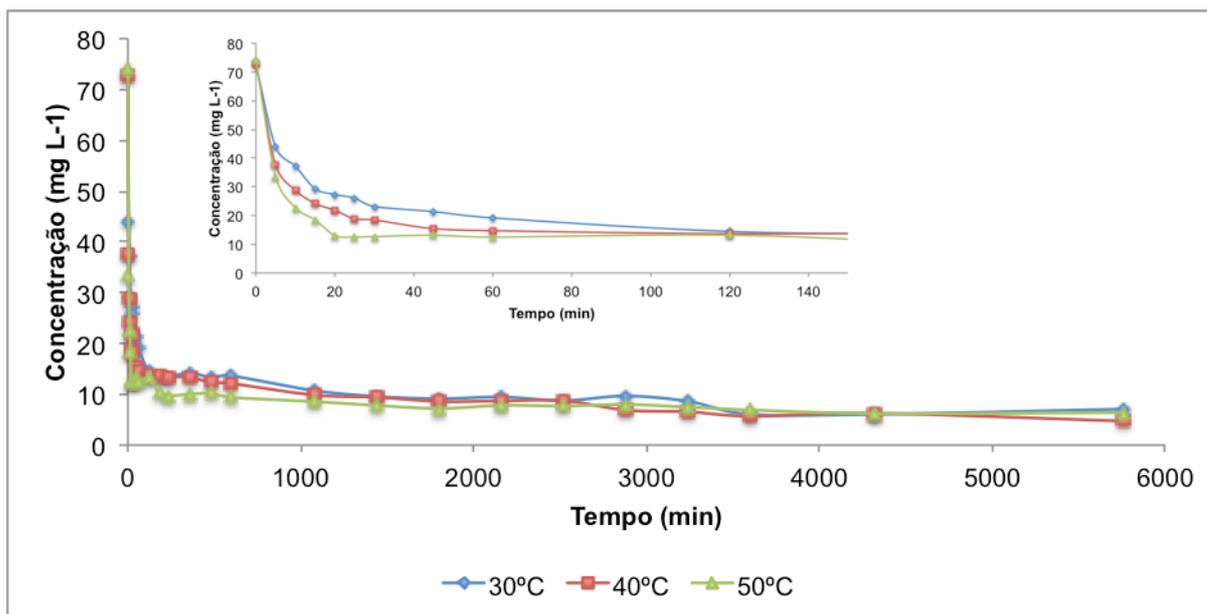


Figura 12 – Perfil cinético de biossorção do corante Amarelo Reativo B2R em torta de chia com zoom na fase inicial de sorção.

Os resultados principais do estudo cinético estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados principais do estudo cinético.

Tempo de contato (horas)	Remoção (%)		
	30°C	40°C	50°C
0	0	0	0
0,08	40,21	46,27	55,45
0,17	49,52	59,01	70,11
0,25	60,40	65,74	75,93
1	74,52	83,37	84,08
10	82,26	83,52	88,33
24	87,89	88,17	90,30
60	92,42	92,55	92,65

Em análise às Figura 12 e Tabela 6, observa-se que a taxa de sorção inicial é muito rápida nos primeiros instantes, sendo de aproximadamente 40, 46 e 55% nas primeiras 0,08 horas – 5 minutos para 30, 40 e 50°C respectivamente, progredindo

lentamente até o tempo de equilíbrio de 60 horas, com aproximadamente 92% de remoção do corante para as três temperaturas e concentração de 6,05, 6,24 e 6,23 mg L⁻¹ respectivamente.

Além disso, o perfil cinético caracteriza uma possível aplicação industrial no tratamento de efluentes têxteis, visto que no tempo de 0,25 horas – 15 minutos a remoção atingiu 60, 66 e 76%, e no tempo de 1 hora a remoção atingiu 74, 83, 84% nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C respectivamente, sendo viável aplicação real se estas forem concentrações pretendidas de efluente final.

É indiscutível ao analisar a Tabela 6 que a aplicação de uma temperatura mais elevada no processo de biossorção de corante Amarelo Reativo B2R ocasiona em maior taxa de remoção considerando os períodos iniciais. Portanto, para uma possível aplicação externa é necessário avaliar a viabilidade de execução e manutenção do sistema em 50°C levando em consideração o consumo de energia para atingir tal temperatura, bem como a legislação requerida para remoção do corante de águas residuárias, visto que é possível operar o processo de biossorção com alta eficiência em 30°C.

A torta de chia não é um resíduo orgânico industrial com aplicações atuais, e no processo de biossorção o resíduo é inovador. Sendo assim, não há outros processos de biossorção a serem comparados com o da remoção do corante Amarelo Reativo B2R.

Alguns estudos de aplicações de resíduos orgânicos industriais como biossorbentes na remoção de corante apresentaram comportamento semelhante no que se diz respeito à velocidade de sorção ser muito rápida nos primeiros instantes, como no estudo da remoção de corante Azul Reativo 5G utilizando bagaço de laranja dos autores Fiorentin et al. (2010) apresentou tempo de equilíbrio de 30 minutos e 85% de remoção.

De acordo com os autores Ahmad et al. (2009) em seu estudo da remoção do corante azul de metileno, o comportamento apresentado pela Figura 12 possui três fases distintas: a primeira fase, na qual a rapidez da taxa inicial de sorção é devido às fortes atrações eletrostáticas entre o corante e a superfície externa do sorvente a segunda fase, representada pela progressão lenta do processo de sorção, devido à ocupação dos sítios ativos do sorvente pelas moléculas de corante, criando forças de repulsão, e a terceira e última fase, com o alcance do equilíbrio de adsorção, ou seja, quando todos os sítios ativos do sorvente já foram ocupados.

5.3.1 Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos são muito úteis na determinação dos mecanismos de adsorção e na avaliação da eficiência de remoção do sorvato pelo bioissorvente empregado no processo (MICHALAK et al., 2013).

Para este estudo, os modelos cinéticos de Lagergren (pseudo-primeira ordem), Ho e McKay (pseudo-segunda ordem), Elovich e difusão intrapartícula foram aplicados aos dados obtidos.

Na Tabela 7 são apresentados as equações lineares para os modelos cinéticos empregados neste estudo.

Tabela 7 – Modelos cinéticos aplicados no estudo e suas respectivas equações lineares.

Modelo cinético	Equação linear	Número
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t$	Eq. (3)
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}t$	Eq. (5)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	Eq. (7)
Difusão intrapartícula	$q_t = k_i t^{0,5} + x$	Eq. (8)

Os modelos cinéticos foram ajustados ao dados experimentais, e o modelo de pseudo-segunda ordem foi o qual melhor ajustou-se aos dados, conforme apresentado na Figura 13.

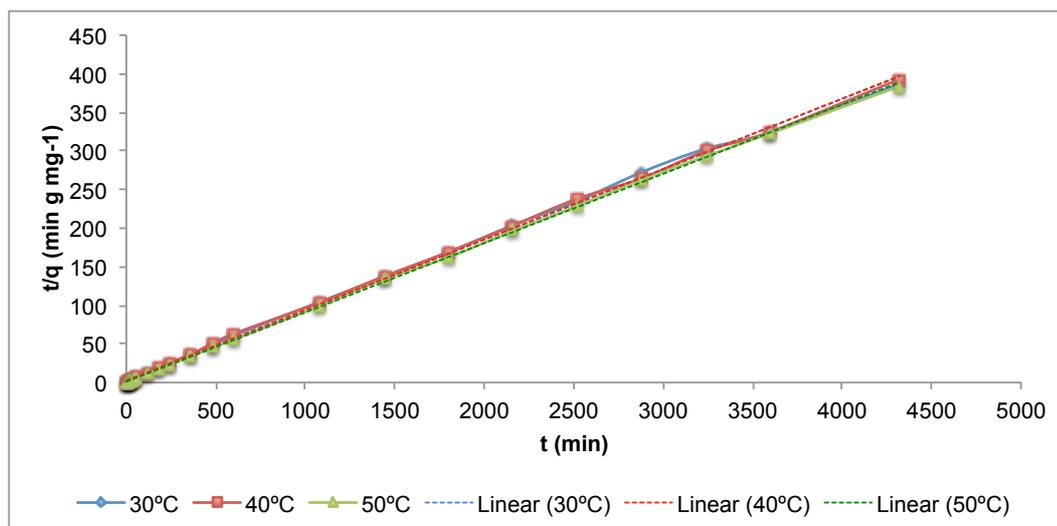


Figura 13 – Modelo cinético pseudo-segunda ordem ajustado aos dados experimentais.

A avaliação dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais foi feita pela comparação entre os valores dos coeficientes de correlação (R^2) dos modelos aplicados. Estes estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros de adsorção e coeficientes de correlação R^2 para os modelos cinéticos aplicados.

Modelo cinético	Parâmetros	Temperatura		
		30°C	40°C	50°C
Pseudo-primeira ordem	q_{eq} ($mg\ g^{-1}$)	1,4709	2,4575	1,2853
	K_1 (min)	0,0004	0,0004	0,0004
	R^2	0,2498	0,5434	0,5627
Pseudo-segunda ordem	q_{eq} ($mg\ g^{-1}$)	10,9649	10,9770	11,1358
	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	0,0032	0,0043	0,0075
	R^2	0,9991	0,9994	0,9998
Elovich	α ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	131,8518	123,1448	6079,1840
	β ($g\ mg^{-1}$)	1,1896	1,1397	1,4601
	R^2	0,7449	0,7811	0,5332

Difusão intrapartícula	k_i (mg g ⁻¹ min ^{0,5})	0,0502	0,0596	0,0307
	x	7,9772	8,0470	9,6293
	R ²	0,4904	0,6933	0,4385
Experimental				
Tempo equilíbrio 60 horas	q_{eq} (mg g ⁻¹)	11,1107	11,1619	11,1408

O modelo cinético é tido como eficaz se o coeficiente de correlação da reta – R² possuir o valor mais próximo de 1, representando então que o ajuste dos dados foi válido (PIETROBELLI, 2012 apud YANG; AL-DURI, 2005). Dessa forma, ao analisar os dados da Tabela 8, observa-se que o modelo que melhor ajustou-se aos dados experimentais foi o modelo de Ho e McKay – pseudo-segunda ordem, sendo a quantidade de corante adsorvido no tempo de equilíbrio (q_{eq}) para o modelo foi próximo ao obtido experimentalmente.

Oguntimein (2015), em seu estudo da remoção de corantes reativos e diretos de efluente industrial utilizando cascas de semente de girassol, verificou que o modelo pseudo-segunda ordem poderia descrever a cinética de adsorção do seu trabalho, visto que o modelo apresentou coeficiente de correlação entre 0,993 e 0,998 para as variações de concentração aplicadas.

Da mesma forma, Honorato et al. (2015) em seu estudo do processo de bioadsorção do corante azul de metileno em resíduos palha de milho e bainha do palmito pupunha constatou que o modelo pseudo-segunda ordem foi o qual melhor ajustou-se aos dados experimentais.

Segundo Ho e McKay (1998), o modelo pseudo-segunda ordem sugere que provavelmente a etapa limitante do processo de bioadsorção está na quimioadsorção, que envolve forças de compartilhamento ou troca de elétrons entre o sorvato e o sorvente.

5.4 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção possui por finalidade a determinação da quantidade de sorvato retida pelo bioadsorvente em uma temperatura constante, ou seja, a capacidade do bioadsorvente em remover o sorvato de uma solução (BROUERS; AL-MUSAWI, 2015). Para tanto, é indispensável a aplicação apropriada das isotermas

de adsorção para que seja possível prever com confiança o comportamento e os parâmetros de adsorção (FOO; HAMEED, 2010).

O experimento foi realizado sob as condições ótimas em soluções de corante Amarelo Reativo B2R com concentrações de 50, 75, 150, 300, 375, 450, 525, 600 e 675 mg L⁻¹. O tempo de contato utilizado neste experimento foi o tempo de equilíbrio encontrado no estudo cinético: 60 horas.

As equações lineares das isotermas de adsorção foram aplicadas aos dados experimentais e estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Equações lineares das isotermas de adsorção.

Isoterma de Adsorção	Equação linear	Número
Langmuir	$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_{eq}$	Eq. (09)
Freundlich	$\log q_{eq} = \log k_F + n_F \log C_{eq}$	Eq. (10)
Temkin	$q_{eq} = B \ln k_t + B \ln C_{eq}$	Eq. (11)
Dubinin-Radushkevich	$\ln q_{eq} = \ln q_{máxRD} - \beta_{RD} \varepsilon^2$	Eq. (12)
Toth	$\left(\frac{C_{eq}}{q_{eq}}\right)^{n_T} = \frac{1}{(q_{max} b_T)^{n_T}} + \frac{1}{(q_{max})^{n_T}} C_{eq}^{n_T}$	Eq. (14)

Os parâmetros de ajuste e os respectivos coeficientes de correlação determinados a partir do ajuste das equações lineares aos dados experimentais são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de equilíbrio e coeficientes de correlação R^2 para as isotermas de adsorção aplicadas aos dados experimentais.

Isoterma de adsorção	Parâmetros	Coeficiente de correlação (R^2)
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	76,3359
	b (L mg ⁻¹)	0,0368
Freundlich	k_F (mg g ⁻¹)	5,6157
	n_F	0,5041
Temkin	k_t (L min ⁻¹)	0,4255
	B	15,7780
Dubinin-Radushkevich	q_{maxRD} (mg g ⁻¹)	52,0081
	β_{RD} (mol ² kJ ⁻²)	$8 \cdot 10^{-6}$
Toth	q_{max} (mg g ⁻¹)	70,9495
	b_T (L mg ⁻¹)	0,0335
	n_T	1,2785

Em análise aos dados da Tabela 10, as isotermas de Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich não mostraram-se confiáveis no ajuste aos dados experimentais, visto que apresentaram coeficientes de correlação de 0,8767, 0,9262 e 0,8334 respectivamente.

Observa-se que a isoterma que melhor ajustou-se aos dados experimentais foi a isoterma de Toth, possuindo coeficiente de correlação de 0,9927. Adicionalmente, a isoterma de Langmuir apresentou coeficiente de correlação de 0,9903.

Um dos parâmetros definidos por ambas isotermas Toth e Langmuir é capacidade máxima de sorção de corante pelo bioissorvente (q_{max}), pois segundo Pietrobelli (2012), a capacidade máxima de sorção indica a quantidade de sítios disponíveis no bioissorvente, ou seja, completa saturação da superfície do bioissorvente. De acordo com o ajuste da isoterma de adsorção de Toth aos dados experimentais, a capacidade máxima de sorção de corante Amarelo Reativo B2R pelo bioissorvente torta de chia foi de 70,95 mg g⁻¹ e para a isoterma de Langmuir, a capacidade máxima de sorção foi de 76,34 mg g⁻¹.

O segundo parâmetro encontrado por meio da isoterma de Toth e Langmuir é o coeficiente de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (b) e quanto maior o valor de (b), maior a afinidade (SATHISHKUMAR et al., 2008). O valor obtido para o presente estudo foi de $0,033 \text{ L mg}^{-1}$

A Tabela 11 evidencia uma relação entre pesquisadores, seus respectivos estudos, valores de capacidade máxima de sorção (q_{max}) e valores de coeficiente de afinidade (b).

Tabela 11 – Capacidades máxima de adsorção e coeficientes de afinidade de corantes por diferentes bioadsorventes

Bioadsorvente	Corante	q_{max} mg g^{-1}	b (L mg^{-1})	Referência
Casca de laranja	Laranja Procion	1,33	0,059	Namasivayam et al., 1996
Casca de laranja	Rodamina-B	3,23	0,049	Namasivayam et al., 1996
Caule de abacaxi	Azul Básico 3	58,98	0,035	Chan et al., 2016
Farelo de trigo	Azul de metileno	16,63	0,089	Wang et al., 2008
Casca de laranja	Violeta Ácido 17	19,88	0,033	Sivaraj et al., 2001
Casca de laranja	Vermelho Congo	22,44	0,068	Namasivayam e al., 1996
Bagaço de malte	Laranja Solimax TGL 182%	23,20	0,837	Fontana et al., 2016
Casca de amendoim	Preto Reativo 5	53,63	0,080	Tanyildizi, 2011
Caule de abacaxi	Vermelho Congo	11,97	0,012	Chan et al., 2016
Farelo de arroz	Verde Malaquita	68,97	0,097	Wang et al., 2008
Casca de soja	Azul Reativo BF-5G	72,43	0,041	Honorio et al., 2014.

Torta de chia	Amarelo Reativo B2R	70,95	0,033	Presente estudo
Palha de milho	Azul de metileno	106,38	0,048	Honorato et al., 2015

A proximidade entre os valores de b e q_{max} encontrados para as isotermas Toth e Langmuir é explicada devido à isoterma de Toth ser uma adaptação da isoterma de Langmuir com a inclusão do parâmetro n_T , que indica a heterogeneidade do sistema, sendo que se n_T igual à 1, a equação resume-se na isoterma de Langmuir e quanto mais n_T desvia-se da unidade, mais heterogênea a superfície (TERZYK et al., 2003). Sendo assim, o valor do parâmetro n_T de 1,2785 obtido na isoterma de Toth indica um leve grau de heterogeneidade da superfície do bioissorvente torta de chia por estar próximo à unidade. Em razão disso, a isoterma de Langmuir não apresentou melhores valores para o coeficiente de correlação (R^2), ainda que este e os parâmetros encontrados situaram-se próximos dos parâmetros de Toth.

Wu et al. (2013) em seu estudo da remoção de azul de metileno a partir de carvão ativado RDFK1 obteve resultados semelhantes entre os parâmetros das isotermas Langmuir e Toth, sendo que q_{max} foi de 409 e 414 $g\ kg^{-1}$, b de 0,241 e 0,205 $m^3\ g^{-1}$ e R^2 de 0,9997 e 0,9999 respectivamente, na qual o parâmetro de heterogeneidade de Toth (n_T) foi de 0,94.

A determinação das isotermas de adsorção tem por objetivo também estimar o comportamento do processo de bioissorção em diferentes condições de operação, ou seja, determinar se o processo é favorável ou não (BROUERS; AL-MUSAWI, 2015). A partir da característica da isoterma de Toth afirma-se que o processo de bioissorção é fortemente favorável, e segundo Toth (1981) o presente estudo é do tipo IV na qual $m_a(n_T)$ é maior que 1, conforme Figura 14.

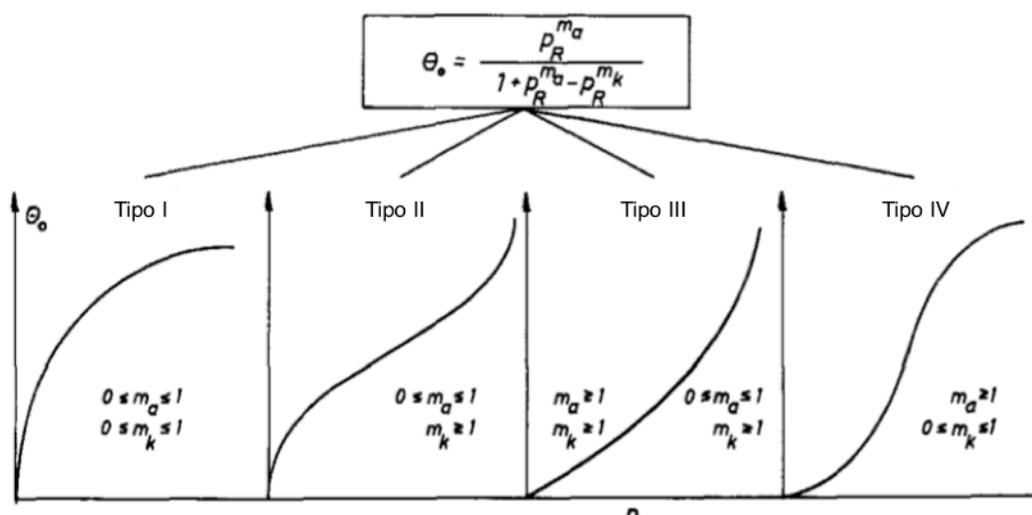


Figura 14 – Aplicação da equação geral de isoterma de adsorção para diferentes tipos de isotermas. Fonte: (Toth, 1981). Tradução própria.

Sendo assim, de acordo com as isotermas de Toth e Langmuir, supõe-se que a torta de chia para o presente estudo apresenta a característica de monocamada suposta por Langmuir, superfície levemente heterogênea suposta por Toth e o processo de biossorção de corante Amarelo Reativo B2R pela torta de chia é fortemente favorável.

5.5 ESTUDO TERMODINÂMICO

O estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção é importante na determinação da espontaneidade da reação, bem como da natureza exo ou endotérmica do processo (DANESHVAR et al., 2012). São eles: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

Na Tabela 12 são apresentadas as Equações 16, 17 e 18 aplicadas aos dados experimentais do estudo cinético em 30, 40 e 50 °C para determinação dos parâmetros termodinâmicos.

Tabela 12 – Equações aplicadas para determinação dos parâmetros termodinâmicos associados ao processo de biossorção.

	Equação	Número
Varição da energia de Gibbs	$\Delta G^0 = -R T \ln k_d$	Eq. (16)

Constante de equilíbrio de adsorção	$k_d = \frac{q_{eq}}{C_{eq}}$	Eq. (17)
--	-------------------------------	----------

Equação linearizada de van't Hoff	$\ln k_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$	Eq. (18)
--	---	----------

Os parâmetros termodinâmicos encontrados para o processo estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros termodinâmicos do processo de bioadsorção do corante Amarelo Reativo B2R em torta de chia.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	k_d (L g ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
30	303,15	1,74	-1,1395	1,5269	0,0096
40	313,15	1,78	-1,5038		
50	323,15	1,81	-1,5885		

De acordo com Allothman et al. (2014), a variação da entalpia (ΔH^0) possibilita a determinação das características endotérmicas ou exotérmicas do processo de bioadsorção, ou seja, se a variação da entalpia for positiva, tem-se um processo endotérmico, e se a variação da entalpia for negativa, tem-se um processo exotérmico.

Para o processo de bioadsorção em estudo observa-se que o valor de entalpia (ΔH^0) é positivo em 1,5269 kJ mol⁻¹, caracterizando que o processo é endotérmico e pode indicar que quanto maior a temperatura maior a eficiência de bioadsorção.

A variação da entropia (ΔS^0) indica a ordem do sistema após o processo de adsorção, ou seja, determina a mobilidade das moléculas do sorvato após a remoção. Valores positivos de variação da entropia indicam um aumento nessa mobilidade, enquanto valores negativos indicam menor mobilidade das moléculas após o processo (OLIVEIRA, 2016; ALOTHMAN et al., 2014).

O estudo apresentou valor positivo para a entropia de 0,0096 kJ mol⁻¹ K⁻¹, indicando que há o aumento da mobilidade e por consequência da desorganização das moléculas após o processo.

Por fim, a variação da energia livre de Gibbs representa se o processo de bioadsorção ocorre espontaneamente, indicando se o processo é favorável. Portanto, quando a variação da energia livre de Gibbs diminui ao longo do processo e é negativa, tem-se que o processo é espontâneo, e se a variação da energia livre de Gibbs aumentar ao longo do processo e for positiva, o processo não é espontâneo, portanto não favorável na temperatura em estudo (CHAN et al., 2016).

Em análise à Tabela 13 nota-se que a variação da energia de Gibbs para o estudo é negativa diminui ao longo do processo. A partir disso, conclui-se que o processo de bioadsorção do corante Amarelo Reativo B2R ocorre de forma espontânea e favorável nas temperaturas em estudo.

O mesmo comportamento termodinâmico foi observado no processo de bioadsorção de corantes têxteis pelos autores Fontana et al. (2015) com o bagaço de malte e Cao et al. (2014) com a casca de nozes.

A partir dos dados experimentais da cinética de adsorção para as temperaturas 30, 40 e 50°C foi possível determinar a energia de ativação de acordo com a Equação (19), expressa na Tabela 14 concomitantemente com as constantes de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem encontradas na cinética de adsorção (Tabela 8).

Tabela 14 – Equação de Arrhenius e as constantes cinéticas.

Equação de Arrhenius	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)		
	30°C	40°C	50°C
$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$	0,0032	0,0043	0,0075

A Tabela 15 apresenta os parâmetros da equação de Arrhenius determinados a partir dos coeficientes linear e angular da reta.

Tabela 15 – Parâmetros da equação de Arrhenius.

A/10 ³	E _a (kJ mol ⁻¹)
2,0841	33,8247

A energia de ativação representa a energia mínima requerida para que o processo de bioadsorção ocorra, além de indicar a natureza física ou química da adsorção, na qual valores entre 5 e 40 kJ mol⁻¹ indicam adsorção física e valores entre 40 e 800 kJ mol⁻¹ indicam adsorção química (BANERJEE et al., 1997).

Em análise aos parâmetros da equação de Arrhenius, nota-se que a energia de ativação do presente processo de bioadsorção foi de 33,82 kJ mol⁻¹, caracterizando que o processo é de natureza física.

Segundo Ruthven (1938), a adsorção física envolve forças intermoleculares fracas, como de Van der Waals e interações eletrostáticas incluindo a polarização, possui baixa energia de ativação, pode ser adsorção monocamada ou multicamada e torna o processo de adsorção reversível.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo foi avaliado o potencial da torta de chia na biossorção do corante Amarelo Reafix B2R em solução aquosa.

Os testes preliminares possibilitaram verificar que o pH influenciou na banda de absorção do corante Amarelo Reativo B2R, sendo constatado comprimento de onda 439 nm para pH 1 e 2, 428 nm para pH 3, 418 nm para pH 4 e 411 nm para pH acima de 5. Acredita-se que alteração da cor inicial do corante com a adição de ácido clorídrico para tornar a solução ácida é responsável pelo deslocamento da banda de absorção no espectrofotômetro UV-Vis.

O teste de influência do pH na remoção evidenciou que o processo de biossorção é pouco eficiente em meio básico. Em meio ácido verificou-se maior eficácia, obtendo-se remoção de 82% em pH 2, tendo como justificativa a interação eletrostática entre o corante e o biossorvente, na qual repulsão eletrostática entre o corante e o biossorvente diminui devido à característica aniônica do corante, resultando em favorecimento da adsorção.

Verificou-se também que velocidade de agitação aplicada no processo de biossorção influencia na porcentagem de remoção do corante Amarelo Reativo B2R pela torta de chia, obtendo-se 70% de remoção em 75 rpm e 89% em 150 rpm. Este fato pode ser explicado pelo aumento da dispersão do soluto por entre a solução e redução da camada limite formada por um filme de soluto nos arredores do biossorvente, diminuindo a resistência à transferência de massa e aumentando a eficiência de remoção.

Na avaliação da temperatura no processo de biossorção foi constatado que a remoção em 30°C foi de 86,4% e em 50°C foi de 91%, e apesar de apresentar maior remoção em 50°C, é imprescindível avaliar a viabilidade de execução e manutenção do sistema nesta temperatura levando em consideração o consumo de energia e a legislação requerida para remoção do corante de águas residuárias. Portanto, para o presente estudo foi definido temperatura ótima de 30°C.

A remoção do corante foi influenciada pelo diâmetro da partícula da torta de chia, apresentando remoção de 71% em diâmetro médio de 0,925 mm e 90% em diâmetro médio de 0,065 mm. No entanto, em relação à mistura, a remoção foi de 87%, não sendo justificado a aplicação de recursos de peneiramento para obtenção do diâmetro específico e descarte do restante em razão da maior eficiência.

A partir dos testes preliminares, as condições ótimas de operação para este estudo foram definidas como solução de corante Amarelo Reativo B2R em pH 2, velocidade de agitação em 150 rpm, temperatura de 30°C, e partícula de biossorvente em mistura.

O tempo de equilíbrio do processo de biossorção foi atingido após 60 horas de contato entre adsorvato e biossorvente e o percentual de remoção no tempo de equilíbrio foi de 92% para as temperaturas de 30, 40 e 50°C. No entanto, o início do processo de biossorção foi marcado pelo aumento da velocidade de reação de acordo com o aumento da temperatura, visto que no tempo de contato de 15 minutos a remoção atingiu 60, 66 e 76%, e no tempo de 1 hora a remoção atingiu 74, 83, 84% nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C respectivamente, caracterizando viabilidade de aplicação real se estas forem concentrações pretendidas de efluente final.

O modelo cinético que melhor ajustou-se aos dados experimentais foi o modelo pseudo-segunda ordem, apresentando coeficiente de correlação próximo à 1, bem como coerência entre os parâmetros cinéticos de quantidade de corante adsorvido no tempo de equilíbrio e de constantes de velocidade de adsorção.

Dos modelos Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich e Toth ajustados aos dados experimentais de equilíbrio, a isoterma de Toth apresentou o melhor coeficiente de correlação no valor de 0,9927, sendo a capacidade máxima de adsorção de 70,95 mg g⁻¹ e constante de afinidade de 0,033 L mg⁻¹. Adicionalmente, a isoterma de Langmuir apresentou coeficiente de correlação de 0,9903, capacidade máxima de 76,34 mg g⁻¹ e constante de afinidade de 0,037 L mg⁻¹. Observa-se a semelhança entre os parâmetros de equilíbrio de Toth e Langmuir.

A isoterma de Toth, que é uma adaptação da isoterma de Langmuir, possui o parâmetro n_T responsável por indicar a heterogeneidade do sistema, sendo que se n_T igual à 1, a equação resume-se na isoterma de Langmuir e quanto mais n_T desvia-se da unidade, mais heterogênea a superfície. Para o presente estudo, o valor da constante de heterogeneidade foi de 1,2785, evidenciando um leve grau de heterogeneidade da superfície do biossorvente torta de chia por estar próximo à unidade, e por apresentar superfície levemente heterogênea a isoterma de Langmuir não apresentou melhores valores para o coeficiente de correlação, ainda que este e os parâmetros encontrados para Langmuir situaram-se próximos dos parâmetros de Toth.

Dessa forma, conclui-se a partir dos parâmetros de equilíbrio que a superfície do bioissorvente possivelmente é levemente heterogênea devido ao coeficiente de correlação ótimo de Toth e em monocamada por apresentar afinidade com a isoterma de Langmuir. Além disso, torta de chia evidenciou apresentar boa capacidade de remoção e afinidade pelo corante Amarelo Reativo B2R.

Os parâmetros termodinâmicos de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs indicaram que o processo de bioissorção do corante Amarelo Reativo B2R a partir do bioissorvente torta de chia é endotérmico com aumento da desordem das moléculas após o processo, e ocorre de forma espontânea e favorável nas temperaturas em estudo.

Outro parâmetro termodinâmico encontrado é a energia de ativação, que apresentou valor de $33,82 \text{ kJ mol}^{-1}$ caracterizando que o processo é de natureza física. Apesar de o modelo pseudo-segunda ordem indicar quimissorção, Ho e McKay (1998) evidenciaram que não é sempre o modelo se ajusta exclusivamente para adsorção química. E segundo Ruthven (1938), a adsorção física envolve forças intermoleculares fracas, como de Van der Waals e interações eletrostáticas incluindo a polarização, possui baixa energia de ativação, pode ser adsorção monocamada ou multicamada e torna o processo de adsorção reversível.

No decurso dos resultados obtidos experimentalmente para o estudo da remoção de corante Amarelo Reativo B2R a partir do bioissorvente resíduo industrial torta de chia, conclui-se que em condições favoráveis o bioissorvente apresenta ótimo potencial para o tratamento de efluentes contendo corante Amarelo Reativo B2R, e que o processo ocorre de modo favorável, espontâneo e por meio da adsorção física, indicando possível processo de reversão, ou seja, recuperação de corante e reaproveitamento do bioissorvente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste estudo, sugere-se para os trabalhos futuros:

- Avaliar o processo de dessorção do corante Amarelo Reativo B2R em torta de chia;
- Caracterizar a torta de chia após o processo de bioissorção;
- Aplicar a técnica de bioissorção em sistema contínuo;
- Estudar o potencial da torta de chia na remoção de corantes em efluente industrial têxtil.

REFERÊNCIAS

AGS Química. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos – FISPQ.** Disponível em <<http://www.agsquimica.com.br/fispq/FISPQ%20-%20AMARELO%20REAFIX%20B2R.pdf>>. Acesso em: 15 mai. 2016.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v.40, n.3–4, p.997-1026, mar. 2005.

ALMEIDA, L. N. B. **Remoção do corante amarelo reativo B2R utilizando bagaço de cana-de-açúcar.** Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa-PR, 2015.

ALOTHMAN, Z. A.; HABILA, M. A.; ALI, Rahmat; GHAFAR, A. A.; HASSOUNA, M. S. E. Valorization of two waste streams into activated carbon and studying its adsorption kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamics for methylene blue removal. **Arabian Journal of Chemistry**, v.7, n.6, p.1148-1158, dez. 2014.

AHMAD, A.; RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; IBRAHIM, M. H.; HASHIM, R. Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 357-365, 15 out. 2009.

AVERY, S.; TOBIN, J. M. Mechanism of adsorption of hard and soft metal ions to *Sacharomyces cerevisiae* and influence of hard and soft anions. **Applied and Environmental Microbiology**, v 59, p. 2851-2856, 1993.

AYDIN, A. H.; BULUT, Y.; YAVUZ, O. Acid dyes removal using low cost adsorbents. **International Journal of Environmental Pollution**, v.21, p.97–104, 2004.

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

BANERJEE, K.; CHEREMISINOFF, P. N.; CHENG, S. L. Adsorption kinetics of o-xylene by flyash. **Water Resources**, v. 31, n. 2, p. 249-261, 1997.

BEZERRA, F. D. **Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil no brasil e no nordeste.** Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços, n. 2, Ano VIII, Fortaleza, 2014.

BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; RONDA, A.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.20, p.2754-2760, 2014.

BRASIL. **Conselho Nacional do meio ambiente – CONAMA, resolução nº 430/11.** Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 10. jun. 2016.

BROUERS, F.; AL-MUSAWI, T. J. On the optimal use of isotherm models for the characterization of biosorption of lead onto algae. **Journal of Molecular Liquids**, v.212, p.46–51, 2015.

CAO, J.; LIN, J.; FANG FANG; ZHANG, M.; HU, Z. A new absorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v.163, p. 199-205, jul. 2014.

CAPITANI, M. I.; SPOTORNO, V.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Physicochemical and functional characterization of by-products from chia (*Salvia hispanica* L.) seeds of Argentina. **LWT - Food Science and Technology**, v.45, n.1, p.94-102, jan. 2012.

CAPITANI, M. I.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Effect of Mucilage Extraction on the Functional Properties of Chia Meals, **Food Industry**, Dr. Innocenzo Muzzalupo, InTech, 2013.

CASTRO, B., CONTI, S. M., OSHIRO, M. T., SAKATA, S. K. Remoção do corante têxtil Violeta Reativo 5 utilizando bagaço de cana-de-açúcar nas formas bruta e ativada. **X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**. Guarujá-SP, abr. 2014.

CHAN, S.; TAN, Y. P.; ABDULLAH, A. H.; ONG, S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.61, April 2016, p.306-315, abr. 2016.

COSTA, A. C. R. da; ROCHA, E. R. P. Panorama da Cadeia Produtiva Têxtil e de Confecções e a Questão da Inovação. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.29, p.159-202, mar. 2009.

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

CRINI, G.; PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 1, p. 97-110, 15 fev. 2007.

DANESHVAR, E.; KOUSHA, M.; SOHRABI, M. S.; KHATAEE, A.; CONVERTI, A. Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v.195, p.297–306, 2012.

DUBININ, M. M. **The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces.** Institute of Physical Chemistry, Academy of Science, Moscow, USSR, 15 mai. 1959.

FIORENTIN, L. D.; TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D.; SANTOS, O. A. A. 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, p. 68-77, 15 set. 2010.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. L. R. L.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.124, p.329-336, feb. 2016.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 01 jan. 2010.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v.30, n.7, p. 953-971, set. 2004.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in loungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, p.57A, p.385-470, 1906.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport process and separation process principles.** Prentice Hall Professional Technical reference, 4 ed., New Jersey, 2003.

GEETHAKARTHI, A.; PHANIKUMAR, B. R. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by tannery sludge developed activated carbon: kinetic and equilibrium studies. **International Journal of Environmental Science Technology**, v. 8, p.561–570, 2011.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p.71-78, 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v.90, n.8, p.2313-2342, jun. 2009.

HIRATUKA, C.; VIANA, C.; ARAÚJO, R. D. de; MELLO, C. H.; ULHARUZO, C. G. **Relatório de Acompanhamento Setorial: Têxtil e confecção.** v.1, Campinas, São Paulo, 2008. Disponível em: <[http://www.abdi.com.br/Estudo/textil e confeccao junho 08.pdf](http://www.abdi.com.br/Estudo/textil_e_confeccao_junho_08.pdf)>. Acesso em: 27 mai. 2016.

HO, Y. S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**. v.34, p.451-465, 1998.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.19, n.7, p.705-710, 2015.

HONORIO, J. F.; GONÇALVES, G. C.; VEIT, M. T.; FAGUNDES-KLEN, M. R. Adsorção do corante Reativo Azul BF-5G em casca de soja: parâmetros de processo e isoterma. **X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**. Guarujá-SP, abr. 2014.

HONORIO, J. F. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 114p., 2013.

IXTAINA, V. Y.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS M. C. **Characterization of chia (Salvia hispanica L.) white and dark seeds and oils**. Ed. M. C. Tomás, Advances in Fats and Oils Research, Transworld Research Network Kerala, India, p.135-147, 2010.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.51-57, jul./set. 1999.

KLIMAVICIUTE, R.; BENDORAITIENE, J.; RUTKAITE, R.; ZEMAITAITIS, A. Adsorption of hexavalent chromium on cationic cross-linked starches of different botanic origins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 624–632, 2010.

KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. Advances in the Biosorption of Heavy Metals. **TIBTECH**, 16: 291-300, 1998.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. de; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Revista Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LAGERGREN, S. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances**. *Kungl. Svenska vetenskapsakademiens handlingar*, v.24, p.1-39, 1898.
LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v.40, p.1361-1403, 1918.

LIN, S. H.; LIU, W. Y. Treatment of textile wastewater by ozonation in a packed-bed reactor. **Environmental Technology**, v.15, n.4, 1994.

MARTON, J. M. **Avaliação de um sistema contínuo composto por colunas de carvão ativo e resinas de troca iônica para o tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar**. 218p. Tese (Doutorado em

Biotecnologia Industrial), Faculdade de Engenharia Química de Lorena, São Paulo, 2005.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. **Applied Biochemistry & Biotechnology**, v.170, p.1389-1416, mai. 2013.

NAMASIVAYAM, C.; MUNIASAMY, N.; GAYATRI, K.; RANI, M.; ATHAN, K.. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. **Bioresource Technology**, v.57, p.37–43, 1996.

OGUNTIMEIN, G. B. Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2647-2661, dez. 2015.

OLIVEIRA, A. P. **Estudo do mecanismo de remoção dos íons Cr (III) e Cr (VI) pela macrófita *Salvinia auriculata***. 136p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2016.

PAHLAVANZADEH, H.; KESHTKAR, A. R.; SAFDARI, J.; ABADI, Z. Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies, **Journal of Hazardous Materials**, v.175, n.1–3, p.304-310, mar. 2010.

PATEL, H.; VASHI, R. T. **Characterization and Treatment of Textile Wastewater**. 164p., Elsevier, Massachusetts, 2015.

PEARCE, C. I.; LLOYD, J. R.; GUTHRIE, J. T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes and Pigments**, v.58, p.179–196, 2003.

PEREZ-MARIN, A. B.; MESEGUER-ZAPATA, V.; ORTUÑO, J.F.; AGUILAR, M.; SAES, J.; LLORENS, M., **Journal os Hazardous Materials**, v.139, p.122-131, 2007.

PIETROBELLI, J. M. T. de A. **Remoção dos íons Cádmio, Cobre e Zinco utilizando Macrófita *Egeria Densa***. 125p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.177, n.1–3, p.70-80, mai. 2010.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; GIRI NANDAGOPAL, M. S.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, p.398–414, 2014.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p.247-255, mai. 2001.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. A Wiley-Interscience publication, 433p., 1939.

SAFA, Y.; BHATTI, H. N. Biosorption of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes by rice husk: Application of factorial design analysis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 12, p.2566-2574, dez. 2011.

SAFARIKOVA, M.; PATAKCOVA, L.; KIBRIKOVA, I.; SAFARIK, I. Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *uvarum* cells. **Chemosphere**, v.59, p.831–835, 2005.

SANTOS, S. **Impacto Ambiental Causado Pela Indústria Têxtil**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 1997. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep1997_t6410.pdf>. Acesso em: 27 mai. 2016.

SATHISHKUMAR, M.; VIJAYARAGHAVAN, K.; BINUPRIYA, A. R.; STEPHAN, A. M.; CHOI, J.G.; YUN, S. E. Porogen effect on characteristics of banana pith carbon and the sorption of dichlorophenols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 320, n. 1, p. 22-29, 01 abr. 2008.

SEGURA-CAMPOS, M. R.; CIAU-SOLÍS, N.; ROSADO-RUBIO, G.; CHEL-GUERRERO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Physicochemical characterization of chia (*Salvia hispanica*) seed oil from Yucatán, México. **Agricultural Sciences**, v.5, p.220-226, 2014.

SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, v. 21, n. 1, p. 105-110, 2001.

TABARAKI, R.; NATEGHI, Ashraf; AHMADY-ASBCHIN, Salman. Biosorption of lead (II) ions on *Sargassum ilicifolium*: Application of response surface methodology. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.93, p.145-152, 2014.

TANYILDIZI, M. Ş. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1234-1240, 15 abr. 2011.

TAVARES, L. S. **Extração e caracterização da mucilagem e de subprodutos da semente de chia (*Salvia hispanica* L.)**. 109p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos), Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2016.

TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms. **Acta Physiochem**, p. 217–222, URSS, 1940.

TERZYK, A. P.; CHATŁAS, J.; GAUDEN, P. A.; RYCHLICKI, G.; KOWALCZYK, P. Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 266, n. 2, p. 473-476, 15 out. 2003.

TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, Raju; BARROW, Colin J.; ADHIKARI, Benu. Microencapsulation of chia seed oil using chia seed protein isolate-chia seed gum complex coacervates. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.91, p.347-357, 2016.

TÓTH, J. A uniform interpretation of gas/solid adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 79, n. 1, p. 85-95, 1981.

TURNER, N. H.. Kinetics of chemisorption: An examination of the Elovich equation. **Journal of Catalysis**, v.36, n.3, mar. 1975.

URIBE, J. A. R.; PEREZ, J. I. N.; KAUIL, H. C.; RUBIO, G. R.; ALCOCCER, C. G. Extraction of oil from chia seeds with supercritical CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.56, n.2, p.174-178, mar. 2011.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154-168, jan. 2012.

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

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology**, v.11, p.235-250, 1995.

WANG, X. S.; ZHOU, Y.; JIANG, Y.; SUN, C. The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 374-385, 15 set. 2008.

WU, C. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1–2, p. 93-100, 01 jun. 2007.

WU, K.; WU, P.; WU, F.; JRENG, R.; JUANG, R. A novel approach to characterizing liquid-phase adsorption on highly porous activated carbons using the Toth equation. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 373-381, 01 abr. 2013.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.287, p.25-34, 2005.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry**, 2 ed., V. C. H. Publishers, New York, 1991.