

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO
CASCA DE SEMENTE DE *Araucaria angustifolia*
COMO BIOSSORVENTE**

Dissertação de Mestrado

Betina Royer

Porto Alegre, janeiro de 2008

DECLARAÇÃO

Este trabalho foi realizado por Betina Royer, no Laboratório de Química Analítica Ambiental do Instituto de Química da UFRGS, sob orientação do Dr. Éder Cláudio Lima, entre agosto de 2006 e novembro de 2007.

Betina Royer

Dr. Éder Cláudio Lima

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Éder Cláudio Lima pelos ensinamentos, paciência, atenção, amizade e apoio. Ao Prof. Dr. Edílson Valmir Benvenuti pela colaboração ao trabalho, apoio e incentivo.

Aos colegas de laboratório, Araci, Nathália, Lucas, Jorge, Júlio, Leliz, Camila, pelo companheirismo, amizade e auxílio durante os trabalhos.

Aos demais colegas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela amizade e coleguismo.

Aos meus pais e aos meus irmãos, pelo amor, apoio, incentivo e paciência nos momentos difíceis, apesar da distância.

Aos colegas da Universidade Federal de Uberlândia, em especial ao Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho e a Prof^a. Dr^a. Rosana Nascimento de Assunção por me abrirem os caminhos para a pesquisa científica.

Aos meus amigos que, de longe ou de perto, sempre demonstraram muito apoio e compreensão.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

Benvenuti, E.V. ; Lima, E.C.; Royer, B.; Vagheti, J.C.P ; Brasil, J.L.; Simon, N.M; dos Santos, A.A; Pavan, F.A ; Dias, S.L.P; da Silva, E.A. *Adsorption of Cu(II) on Araucaria angustifolia wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments*. Journal of Hazardous Materials, 140, 211-220, **2007**.

Brasil, J.L.; Vaguetti, J.C.P.; Royer, B.; dos Santos Júnior, A. A.; Simon, N. M.; Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C. “*Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente.*” Química Nova 30(3), 548-53, **2007**

Lima, E. C.; Brasil, J.L., Vagheti, J.C.P., Martins, L.C., dos Santos Jr., A.A., Simon, N.M., Pavan, F.A., Dias, S.L.P., Royer, B., Noreña C.P.Z., *Planejamento Estatístico de Experimentos como uma Ferramenta para Otimização das Condições de Biossorção de Cu(II) em Batelada Utilizando-se Casca de Nozes Pecã como Biossorvente*, CD do 6° Encontro Brasileiro de Adsorção, Maringá-PR, de 13 a 16 de Agosto de 2006. Trabalho E1-25, pp 1-10.

Lima, E.C., Pavan, F.A. Mazzocato, A.C., Brasil, J.L., Vagheti, J.C.P., Dias, S.L.P., Martins, L.C., dos Santos Jr., A.A., Simon, N.M., Royer, B., *Planejamento Estatístico de Experimentos para a Otimização das Condições de Biossorção de Azul de Metileno em peles de Maracujá e de Tangerina*, CD do 6° Encontro Brasileiro de Adsorção, Maringá-PR, de 13 a 16 de Agosto de 2006. Trabalho E1-26, pp 1-10.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
SUMÁRIO.....	5
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS	9
ABREVIATURAS.....	10
ABSTRACT	12
RESUMO.....	13
1- INTRODUÇÃO	14
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1- HISTÓRICO DOS CORANTES	17
2.2- FIXAÇÃO DOS CORANTES:	18
2.2.1 - Interações Iônicas:	18
2.2.2 – Interações de Van der Waals:	18
2.2.3 – Interações de Hidrogênio:	19
2.2.4 – Interações Covalentes:.....	19
2.3 – CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES:.....	19
2.3.1- Corantes Reativos:.....	22
2.4 – CONSEQÜÊNCIAS DO USO DE CORANTES:.....	23
2.4.1 – Aspectos Toxicológicos:	23
2.4.2 – Aspectos Ecológicos:	24
2.5 – TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DA COR DE EFLUENTES:.....	25
2.5.1 - Tratamento biológico.....	25
2.5.2 - Tratamento químico	25
2.5.2.1 - Oxidação.....	26
2.5.2.2 - Tratamento eletroquímico.....	26
2.5.3 - Tratamento físico-químico.....	26
2.5.4 - Adsorção	26

2.6 – ADSORVENTE NATURAL: CASCA DA SEMENTE DO PINHÃO (<i>Araucaria angustifolia</i>).....	28
2.7 – MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO:	29
2.7.1 – Modelo cinético de pseudo primeira ordem:	29
2.7.2 – Modelo cinético de pseudo segunda ordem:	30
2.7.3 - Modelo cinético Elovich:	30
2.7.4 – Modelo de difusão intra-partícula:	30
2.8 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO:	31
2.8.1 – Modelo de Isoterma de Langmuir:	31
2.8.2 – Modelo de Isoterma de Freundlich:	32
2.8.3 – Modelo de Isoterma de Sips:	32
2.8.4 – Modelo de Isoterma de Redlich-Peterson:	33
3- PARTE EXPERIMENTAL.....	33
3.1 – MATERIAIS E MÉTODOS:	33
3.1.1 – Soluções e Reagentes:	33
3.1.2 – Preparação e Caracterização do adsorvente:	35
3.1.3 – Estudos de Adsorção:	37
3.1.4 – Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos das isotermas:	38
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1- CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES	38
4.2- EFEITO DA ACIDEZ NA ADSORÇÃO DOS CORANTES.....	45
4.3 – EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE	46
4.4 – EXPERIMENTOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	47
4.5 – ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO:.....	58
5. CONCLUSÕES:	63
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	65

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Exemplo de interação covalente entre um corante contendo grupos reativos e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.	19
FIGURA 2 - Mercado Mundial de corantes, Tendências Industriais, 2001 (CIBA). ..	22
FIGURA 3 – Processo de tintura do algodão contendo o grupo sulfatoetilsulfonila como centro reativo da molécula.	22
FIGURA 4 – Fórmula estrutural do Vermelho Reativo 194 não-hidrolisado NRR ($C_{27}H_{22}N_7O_{16}S_5Cl$).	34
FIGURA 5 – Fórmula estrutural do Vermelho Reativo 194 hidrolisado, denominado de HRR ($C_{27}H_{20}N_7O_{12}S_4Cl$).	34
FIGURA 6 – Distribuição do tamanho de poros dos bioissorventes, obtidos pelo método BJH.	40
FIGURA 7 – Espectro de FTIR do resíduo de pinhão.	41
FIGURA 8 – Curva TGA para bioissorvente PW em atmosfera de argônio.	43
FIGURA 9 – Microscopia eletrônica de varredura	44
FIGURA 10 – Efeito do pH na remoção de corante NRR de soluções aquosas utilizando uma concentração inicial de $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ e temperatura fixada em 25°C e tempo de 2 h.	45
FIGURA 11 - Modelos de cinética para remoção do HRR de soluções aquosas. Condições: concentração inicial dos corantes 25 mg L^{-1} , temperatura de 25°C , $\text{pH}=2$ e dosagem de bioissorvente de $5,0 \text{ g L}^{-1}$	47
FIGURA 12 - Modelos de cinética para remoção do NRR de soluções aquosas. Condições: concentração inicial dos corantes 25 mg L^{-1} , temperatura de 25°C , $\text{pH}=2$ e dosagem de bioissorvente de $5,0 \text{ g L}^{-1}$	48
FIGURA 13 - Gráfico da probabilidade de resíduos. A) Pseudo-segunda ordem; B) Difusão intra-partícula. Bioissorvente A-PW, e NRR como adsorvato.	52
FIGURA 14 - Dessorção de NRR carregado no bioissorvente A-PW. Os experimentos de dessorção foram realizados a temperatura de 25°C durante 1 h.	54
FIGURA 15 – Adsorção e remoção do NRR do bioissorvente PW	55
FIGURA 16 – Fórmula estrutural tridimensional otimizada do NRR e do HRR. As dimensões da molécula química foram calculadas utilizando software ACD/LABS versão 10.0.	57

FIGURA 17 - Modelos de isothermas para remoção do HRR de soluções aquosas. Condições: concentração inicial dos corantes 25 mg L ⁻¹ , temperatura de 25°C, pH=2 e dosagem de biossorvente de 5,0 g L ⁻¹	58
FIGURA 18 - Modelos de isothermas para remoção do NRR de soluções aquosas. Condições: concentração inicial dos corantes 25 mg L ⁻¹ , temperatura de 25°C, pH=2 e dosagem de biossorvente de 5,0 g L ⁻¹	59

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Classificação dos corantes segundo a classe química.....	20
Tabela II – Classificação dos corantes segundo a aplicação sobre o substrato.....	21
Tabela III – Propriedades Físicas dos Biossorventes	39
Tabela IV - Propriedades Químicas do biossorvente PW.....	42
Tabela V - Parâmetros cinéticos de adsorção e análise residual para NRR usando como biossorvente PW, Cr-PW, A-PW, Cr-A-PW.....	49
Tabela VI - Parâmetros cinéticos de adsorção e análise residual para HRR usando como biossorvente PW, Cr-PW, A-PW, Cr-A-PW.....	50
Tabela VII - Parâmetros das isotermas para adsorção do NRR usando como biossorventes PW, Cr-PW, A-PW e Cr-A-PW.....	60
Tabela VIII - Parâmetros das isotermas para adsorção do HRR usando como biossorventes PW, Cr-PW, A-PW e Cr-A-PW.....	61

ABREVIATURAS

PW : casca de pinhão

A-PW : casca de pinhão tratada com ácido

Cr-A-PW : casca de pinhão tratada com ácido e cromo

Cr-PW : casca de pinhão tratada com cromo

NRR : corante Vermelho Reativo 194 não-hidrolisado

HRR : corante Vermelho Reativo 194 hidrolisado

FTIR : Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

MEV : Microscopia Eletrônica de varredura

CHN : Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

BET: Método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de áreas superficiais

BJH: Método de Barret, Joyner e Halenda para determinação de tamanho de poros

C_0 : concentração inicial do corante na solução quando em contato com o adsorvato (mg L^{-1})

C_e : concentração do corante no equilíbrio (mg L^{-1})

m : massa do adsorvente (g)

v : volume do corante quando em contato com o adsorvente (L)

q : quantidade adsorvida de corante pelo adsorvente (mg g^{-1})

t : tempo de contato (h)

dq : diferencial de q

K_f : constante de pseudo primeira ordem (h^{-1})

q_t : quantidade de adsorvato adsorvido num certo tempo t (mg g^{-1})

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

K_s : constante de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)

h_0 : taxa inicial de adsorção da equação de pseudo segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)

α : taxa inicial de adsorção da equação de Elovich ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)

β : constante de Elovich relacionada com a extensão da superfície de cobertura e também com a energia de ativação envolvida na quimiossorção (g mg^{-1})

K_{id} : constante da difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$)

C : constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg g^{-1})

Q_{max} : capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1})

K_L : constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1})

n : expoentes adimensionais das equações de Freundlich e de Sips

K_F : constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção
[$\text{mg}^{-1} \text{g}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$]

K_S : constante de Sips relacionada com a constante de afinidade ($\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$

K_{RP} : constante de Redlich-Peterson (L g^{-1})

a_{RP} : constante de Redlich-Peterson ($\text{mg L}^{-1})^{-\beta}$

g : expoente de Redlich-Peterson (adimensional)

ABSTRACT

The Brazilian pine-fruit shell (*Araucaria angustifolia*) is a food residue, that was used as biosorbent for the removal of non-hydrolyzed reactive red 194 (NRR) and hydrolyzed reactive red 194 (HRR) forms from aqueous solutions. Chemical treatment of Brazilian pine-fruit shell (PW), with chromium (Cr-PW), with acid (A-PW), and with acid followed by chromium (Cr-A-PW) were also tested as alternative biosorbents for the removal of NRR and HRR from aqueous effluents. It was observed that the treatment of the Brazilian pine-fruit shell with chromium (Cr-PW and Cr-A-PW) led to a remarkable increase in the specific surface area and average porous volume of these biosorbents when compared to unmodified Brazilian pine-fruit shell (PW). The effects of shaking time, biosorbent dosage and pH on biosorption capacity were studied. In acidic pH region (pH 2.0) the biosorption of NRR and HRR were favorable. The contact time required to obtain the equilibrium was 24 hours at 25°C. The equilibrium data were fitted to Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich-Peterson isotherm models. For NRR reactive dye the equilibrium data were best fitted to the Sips isotherm model using PW and A-PW as biosorbents, and Redlich-Peterson isotherm model using Cr-PW and Cr-A-PW as biosorbents. For HRR reactive dye the equilibrium data were best fitted to the Sips isotherm model using PW, A-PW and Cr-A-PW and the Redlich-Peterson isotherm model for Cr-PW as biosorbent.

RESUMO

A casca de pinhão brasileiro (*Araucária angustifolia*) é um resíduo alimentar, que foi usado como um biossorvente para a remoção do corante Vermelho Reativo 194 não hidrolisado (NRR) e do corante Vermelho Reativo 194 hidrolisado (HRR) em soluções aquosas. A casca de pinhão (PW) tratada quimicamente com cromo (Cr-PW), com ácido (A-PW), e com ácido e cromo (Cr-A-PW) foram testados como alternativa de biossorventes para remover NRR e HRR de efluentes hídricos. Foi observado que o tratamento do pinhão brasileiro com o cromo (Cr-PW e Cr-A-PW) ajudou a aumentar notavelmente a área de superfície específica e o tamanho do volume dos poros deste biossorvente quando comparado com a casca de pinhão não modificada.

Foram estudados os efeitos do tempo de agitação, da dosagem de biossorvente e de pH na capacidade de biossorção. Na faixa de pH ácido (pH=2) a biossorção de NRR e HRR foi favorável. O tempo de contato requerido para atingir o equilíbrio foi de 24 horas a uma temperatura de 25°C.

Os dados do equilíbrio foram analisados segundo os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. Para o corante reativo NRR os dados do equilíbrio foram ajustados ao modelo de isoterma de Sips usando PW e A-PW como biossorventes, e o modelo de isoterma de Redlich-Peterson quando utilizados Cr-PW e Cr-A-PW como biossorvente. Para o corante reativo HRR os dados de equilíbrio foram melhor ajustados ao modelo de isoterma de Sips usando PW, A-PW e Cr-A-PW e o modelo de isoterma de Redlich-Peterson para Cr-PW como biossorvente.

1- INTRODUÇÃO

A utilização de corantes se dá há milhares de anos, desde os primórdios das civilizações até os dias de hoje. Até meados do século XIX, todos os corantes eram de origem natural provenientes de vegetais, moluscos e minerais¹. A partir daí, começaram a surgir inúmeros corantes sintéticos e indústrias passaram a utilizá-los para diversos fins, como por exemplo, em indústrias alimentícias, de couro, papel, plásticos, madeiras, tintas e vernizes, solventes e principalmente de indústrias têxteis².

Para o tingimento têxtil são utilizados vários tipos de corantes^{3,4} e cada um é escolhido de acordo com a natureza da fibra têxtil, suas características estruturais, classificação do corante, propriedades de fixação do corante à fibra têxtil, custo econômico dentre outras características³.

Com o crescimento da indústria têxtil, a demanda por corantes cresceu significativamente⁵⁻⁷ e uma das classes de maior aplicabilidade quando se trata de tingimento têxtil, é a classe de corantes reativos^{4,8}. Este tipo de corante sintético apresenta na sua estrutura um grupo reativo (eletrofílico) com capacidade de formar ligação covalente com grupos hidroxila da fibra celulósica e a reação química ocorre diretamente através da substituição do grupo reativo pelo grupo hidroxila da fibra^{8,9}.

Pela própria natureza, os corantes são facilmente detectados a olho nu, sendo visíveis mesmo em concentrações bastante baixas. Por este motivo, qualquer quantidade utilizada por indústrias e lançada, após o seu uso, em efluentes aquáticos, pode causar uma mudança na coloração da água, gerando um comprometimento do sistema aquoso.

Assim, a remoção da coloração de sistemas aquáticos causados pela presença de corantes sintéticos é um assunto extremamente importante no ponto de vista ambiental¹⁰⁻¹², uma vez que muitos destes corantes apresentam toxicidade podendo causar problemas como alergias, dermatites e irritações cutâneas (entre elas mutagênicas e carcinogênicas) quando em contato com o ser humano^{3,8-12}.

Sistemas aquáticos que apresentam este tipo de contaminação conferem características visuais e organolépticas diferentes das de águas potáveis e não possibilitam sua utilização para consumo e uso em geral. Além disso, corantes presentes em sistemas aquáticos interferem no processo mais importante realizado

pela flora aquática, já que a contaminação pela coloração impede a penetração da luz, dificultando a atividade fotossintética das vegetações presentes no sistema^{3,13}.

Deste modo, efluentes contaminados com corantes, quando não tratados convenientemente e lançados em águas naturais, são capazes de por em risco o sistema aquático. Por esse motivo, o tratamento de efluentes industriais contendo corantes, é uma preocupação da área de Química Ambiental.

O maior problema observado quando se trata de sistemas aquáticos contaminados por corantes têxteis, é com relação à alta estabilidade destas espécies. Além disso, são resistentes à luz e a agentes oxidantes moderados, logo, não podem ser completamente tratados por métodos convencionais, como por exemplo, decomposição aeróbica ou anaeróbica^{14,15,16}.

Muitos procedimentos são utilizados para o tratamento de águas contaminadas por corantes, como por exemplo, coagulação e floculação¹⁷, ozonização^{18,19}, decomposição oxidativa utilizando processo Fenton¹⁶, degradação eletroquímica²⁰, filtração por membranas²¹, fotodecomposição catalítica com o uso de óxido de titânio como catalisador¹⁶ e adsorção em carvão ativado²².

De todos estes procedimentos citados para remoção de corantes têxteis de efluentes industriais, o processo de adsorção pode ser considerado o mais eficiente, já que as espécies que apresentam maior periculosidade são transferidas da fase aquosa para a fase sólida, diminuindo ao máximo possível a contaminação do efluente. Além disso, muitos adsorventes podem ser regenerados após o uso, ou ainda permanecerem em locais secos sem contato direto com o meio ambiente.

Já, outros procedimentos não se mostram tão eficientes, pois muitos corantes são dificilmente decompostos. Além disso, são processos que utilizam operações propensas a produzir novas espécies nocivas que podem aumentar ainda mais o risco da contaminação em efluentes aquosos^{16,23}.

Quando se trata de processos de adsorção, remete-se ao uso de carvão ativado, bastante empregado como adsorvente para remoção de corantes de sistemas aquosos principalmente pelas excelentes propriedades de adsorção deste material^{22,24-26}. Porém o uso extensivo de carvão ativado para descontaminação de efluentes industriais, limita sua grande aplicabilidade nestes tratamentos uma vez que o custo de sua utilização é elevado²⁷.

Contudo, vem crescendo o interesse pela busca de adsorventes alternativos

de baixo custo para a remoção de corantes de efluentes aquosos contaminados. O Brasil apresenta um grande potencial agrícola, produzindo um volume muito grande de resíduos que, na maioria das vezes, são simplesmente descartados, fato que também pode gerar um desequilíbrio ambiental. Neste contexto, aliando-se a necessidade de reduzir custos com adsorventes comerciais e empregando-se resíduos de origem vegetal como bioadsorventes para a remoção de corantes dos efluentes industriais, constitui-se uma união bastante vantajosa, para o nosso país, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

Entre os adsorventes alternativos de baixo custo que possam atuar na remoção de corantes de efluentes aquosos contaminados pode-se citar: cinzas de bagaço de cana^{27,28}, cascas carbonizadas²⁷, sedimento de esgoto carbonizado²⁷, arbustos²⁹, serragem de madeira³⁰, casca de eucalipto²⁷, turfa²⁷, musgos²⁷, mistura de resíduos de biogás¹⁶, mistura de resíduos de carvão³¹, sedimento reciclado de alumínio³², solos^{29,33,34}, bagaço de maçã³⁵, palha de trigo³⁵, cinzas volantes^{27,36}, raízes de plantas aquáticas³⁷, casca de laranja^{16,38}, casca de tangerina¹³, cascas de maracujá¹³, casca de banana¹⁶, casca de amendoim³⁹, microorganismos tipo fungos^{16,27}, bactérias²⁷, algas⁴⁰, quitina²⁷, quitosana⁴¹, borra de café⁴², casca de arroz²⁷ e cinzas de casca de arroz⁴³.

Neste trabalho, apresenta-se outro bioadsorvente, a casca de pinhão (*Araucaria angustifolia*), como uma alternativa eficiente e de baixo custo para a remoção de corantes de efluentes têxteis.

A *Araucaria angustifolia* syn *Araucaria brasiliensis* é uma árvore de aproximadamente 30-52 m do gênero *Araucaria* e são espécies típicas do sul e do sudeste do Brasil, podendo também ser encontradas no leste da Argentina⁴⁴⁻⁴⁶. A florada da *Araucaria angustifolia* produz cachos recobertos por escamas, que são chamados de pinhas. Cada uma destas pinhas apresenta um diâmetro de 10 a 25 cm e contém de 700 a 1200 escamas com aproximadamente 150 sementes, chamadas de pinhões, pesando de 4 a 7 Kg⁴⁴⁻⁴⁶.

O pinhão é utilizado na culinária e largamente consumido no Brasil, principalmente no sul e no sudeste. A casca do pinhão é geralmente descartada e leva muito tempo para se decompor. Aproximadamente 15 toneladas de cascas de pinhão são descartadas ao ano no Brasil⁴⁶.

Assim, será apresentada pela primeira vez, uma aplicação do uso da casca

da semente do pinhão brasileiro como um biossorvente para a remoção do corante Vermelho Reativo 194 de amostras de água contaminadas.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- HISTÓRICO DOS CORANTES

A origem exata do surgimento dos corantes não é totalmente conhecida, porém há indícios de que aproximadamente 40.000 anos atrás, iniciou-se o uso de pigmentos naturais pelas primeiras civilizações humanas. Os primitivos utilizavam pigmentos para demarcação de territórios, para inscrições em rochas e árvores, para tingir peles e para pintar seus corpos em épocas de guerra. No período glacial, caçadores utilizavam de fuligem e ocre para pintar manuscritos em cavernas e em múmias egípcias, datadas de 2.500 anos atrás, detectou-se a utilização de pigmentos em amostras de tecidos coletadas por historiadores¹.

Até o século XIX, todos os corantes eram de origem natural, ou seja, eram obtidos da extração de vegetais, minerais, insetos e moluscos. Muitos dos corantes naturais utilizados ao longo da história ainda são utilizados até hoje, como por exemplo, o índigo descoberto pelos egípcios e que era extraído das plantas *Isatis tinctoria* e a *Indigofera tinctoria*. O uso de corantes artificiais iniciou-se a partir de 1856 com William Henry Perkin, um químico inglês, que sintetizou a Mauveína, considerada então, como o primeiro corante sintético produzido². A partir daí, deu-se início a produção de corantes sintéticos em grande escala, como por exemplo, a produção de índigo através de uma rota sintética utilizando-se a anilina como precursor².

Nos últimos 100 anos, mais de 20.000 novos corantes foram sendo sintetizados e como a demanda por corantes é grande e variada^{3,4}, pesquisadores das grandes empresas fabricantes de corantes são desafiados a produzir compostos com propriedades particulares para os diferentes fins, como por exemplo, para indústrias de couro, papel, cosméticos, plásticos, alimentícia, automotiva, madeireira, vernizes, solventes e tintas, farmacêuticas, de saponáceos e detergentes e principalmente para a indústria têxtil².

Somente na indústria têxtil já estão catalogados mais de 8.000 corantes sintéticos⁴, diversidade esta justificada pelos diferentes critérios que influenciam na

escolha de determinado corante, como por exemplo, natureza da fibra têxtil, características estruturais do corante e da fibra, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação, custo econômico, dentre outras propriedades³.

2.2- FIXAÇÃO DOS CORANTES:

Corantes têxteis são compostos orgânicos cuja finalidade é conferir coloração a um determinado substrato, ou seja, a uma determinada fibra, seja ela sintética ou natural. Os corantes apresentam dois componentes principais na sua estrutura: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras dos tecidos^{7,8}. A forma da fixação da molécula do corante as fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, de Van der Waals e ligações covalentes³.

2.2.1 - Interações Iônicas:

São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo de grupos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e poliamida³.

2.2.2 – Interações de Van der Waals:

São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita³. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose³.

2.2.3 – Interações de Hidrogênio:

São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante, e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontradas na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

2.2.4 – Interações Covalentes:

São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico), e um grupo nucleofílico.

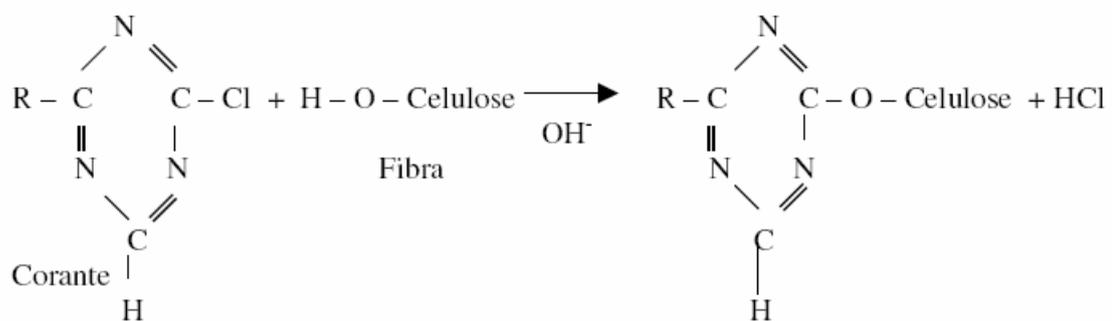


FIGURA 1 - Exemplo de interação covalente entre um corante contendo grupos reativos e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.

2.3 – CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES:

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são apresentados nas Tabelas I e II a seguir⁵⁻⁷.

Tabela I – Classificação dos corantes segundo a classe química.

CLASSE	CLASSIFICAÇÃO POR APLICAÇÃO
Acridina	Básicos
Aminocetona	À tina, mordentes
Antraquinona	Ácidos, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos
Ao enxofre	Enxofre, à cuba
Azina	Ácidos, básicos, solventes
Azo	Ácidos diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos
Azóico	Básicos, naftóis
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos
Ftalocianina	Ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes
Indigóide	À tina
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes
Oxazina	Básicos, mordentes
Quinolina	Ácidos, básicos
Tiazina	Básicos, mordentes
Triazol	Branqueadores ópticos, básicos , diretos
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Xanteno	Ácidos, básicos, branqueadores ópticos, solventes

Tabela II – Classificação dos corantes segundo a aplicação sobre o substrato.

CLASSE	PRINCIPAIS CAMPOS DE APLICAÇÃO
Branqueadores ópticos	Detergentes, fibras naturais, fibras artificiais, fibras sintéticas, óleos, plásticos, sabões, tintas e papel
Corantes	
À cuba	Fibras naturais e artificiais
À tina	Fibras naturais
Ácidos	Alimentos, couro, fibras naturais e sintéticas, lã e papel
Ao enxofre	Fibras naturais
Azóicos	Fibras naturais e sintéticas
Básicos	Couro, fibras sintéticas, lã, madeira, papel
Diretos	Couro, fibras naturais e artificiais, papel
Dispersos	Fibras naturais e sintéticas
Mordentes	Alumínio anodizado, lã, fibras naturais e sintéticas
Reativos	Couro, fibras naturais e artificiais, papel
Solventes	Ceras, cosméticos, gasolina, madeira, plásticos, solventes orgânicos, vernizes e tintas
Pré-metalizados	Fibras protéicas e poliamidas

De todos os diferentes tipos de corantes, os reativos é a classe de corantes de maior utilização pelas indústrias têxteis. Na figura abaixo, podemos observar a demanda mundial para o seu uso.

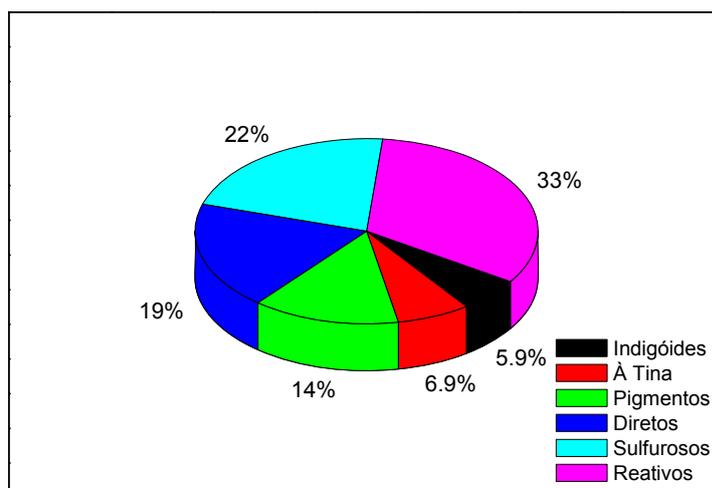


FIGURA 2 - Mercado Mundial de corantes, Tendências Industriais, 2001 (CIBA).

2.3.1- Corantes Reativos:

São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupo hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é aquele do tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona⁵⁻⁷.

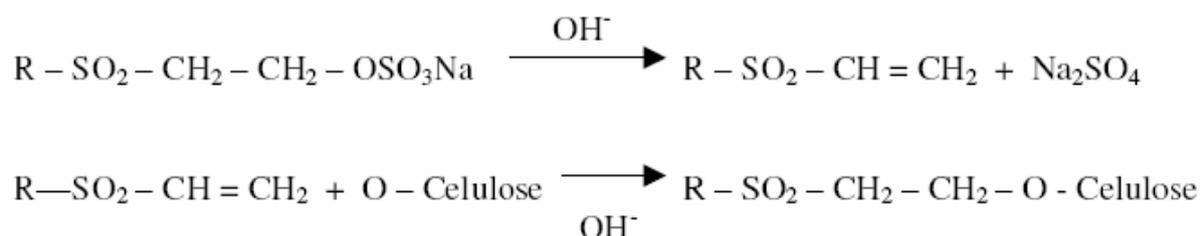


FIGURA 3 – Processo de tintura do algodão contendo o grupo sulfatoetilsulfonila como centro reativo da molécula.

Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade⁸.

2.4 – CONSEQÜÊNCIAS DO USO DE CORANTES:

Com a extensiva utilização de corantes reativos pelas indústrias têxteis, ocorre a geração de um grande volume de efluentes contaminados durante os processos de tingimento têxtil. Esta contaminação se dá, pelas perdas ocorridas durante os processos de fixação da tintura às fibras e pode ser facilmente detectada a olho nu, sendo visível mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 mg L^{-1} .

Por este motivo, uma pequena quantidade de corantes lançada em efluentes aquáticos promove uma alteração na coloração da água, gerando um possível comprometimento do sistema aquático³. Este fato tornou-se um dos aspectos mais importantes do ponto de vista ambiental, uma vez que alterações ecológicas e toxicológicas podem ser observadas após a contaminação de efluentes geradas pelo uso de corantes em indústrias têxteis¹⁰⁻¹².

2.4.1 – Aspectos Toxicológicos:

Os corantes reativos são altamente solúveis em água e por isso podem proporcionar um grande absorção pelo organismo. Isto por que, estes corantes reagem facilmente com substâncias contendo grupos amina e hidroxila, presentes nas fibras naturais que também estão presentes em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas, etc¹⁰.

Logo, a exposição destes produtos à pele e/ou ao sistema respiratório, acarretam um risco toxicológico promovendo a sensibilização da pele e/ou das vias respiratórias. Com relação aos problemas de ordem cutânea, os efeitos mais preocupantes giram em torno de processos de dermatites, irritações e alergias causados pelo contato contínuo de resíduos não fixados às fibras e que são

mantidos em contato a zonas cutâneas sujeitas à transpiração. Já com relação aos problemas respiratórios, os de maior diagnóstico são asma e rinite alérgica^{3,10}.

Entretanto, o maior risco se dá pela ingestão oral destes compostos, isto por que, corantes se catalisados por enzimas específicas do organismo, podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas, como por exemplo, toluidinas, benzidinas, radicais ativos, entre outros^{3,10-12}.

2.4.2 – Aspectos Ecológicos:

Os efluentes provenientes de indústrias de corantes ou de processos envolvendo tingimento têxtil, quando não tratados convenientemente, antes de serem lançados em águas naturais, são capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água colocando em risco todo um sistema aquático³.

Este tipo de contaminação em sistemas aquáticos confere características visuais e organolépticas diferentes das de sistemas de água potável e não possibilitam sua utilização para o consumo da população e o seu uso em geral, promovendo uma alteração na coloração e uma diminuição da transparência da água.

Logo, corantes presentes em sistemas aquáticos promovem uma alteração no processo mais importante realizado pela flora aquática, já que a contaminação pela coloração, impede a penetração da radiação solar, dificultando a atividade fotossintética das vegetações presentes no sistema. Além disso, esse risco pode ainda provocar distúrbios na solubilidade de gases, causando danos ao sistema respiratório de organismos aquáticos e ainda perturbar seus locais de desova e refúgio¹⁰⁻¹³.

Mesmo pouco difundidas as informações sobre os riscos da contaminação por corantes e o impacto causado pelos seus rejeitos na qualidade da água e em ecossistemas aquáticos, sabe-se que esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos na biota terrestre e aquática, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno³.

2.5 – TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DA COR DE EFLUENTES:

O maior problema observado quando se trata de efluentes contaminados por corantes têxteis é com relação à alta estabilidade desses compostos, que são extremamente resistentes à luz e a agentes oxidantes moderados, logo o desenvolvimento de tecnologia adequada para o tratamento de efluentes, tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos pela comunidade científica.

Vários métodos para a remoção de coloração de efluentes vêm sendo utilizados, os quais podem ser divididos em: biológicos e físico-químicos. Dentre eles, alguns dos encontrados na literatura, são citados a seguir.

2.5.1 - Tratamento biológico

O tratamento biológico é geralmente a alternativa mais econômica quando comparado com outros processos químicos e físicos^{15,16}. Alguns métodos de biodegradação, tais como descoloração por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de bioremediação, são freqüentemente aplicados para tratamento de efluentes industriais, pois muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes¹⁴. Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas. O tratamento biológico requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações climáticas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos. Uma vantagem do tratamento biológico sobre outros métodos de tratamentos físicos e químicos é que grande parte do material orgânico presente, que é medido por testes de DQO, pode ser convertido em material sólido¹⁴.

2.5.2 - Tratamento químico

Alguns métodos químicos para tratamento de efluentes industriais incluem coagulação ou floculação¹⁷, combinados com flotação e filtração, métodos de oxidações convencionais por agentes oxidantes¹⁹, ozonização^{18,19} ou processos eletroquímicos¹⁴. Estas técnicas químicas são geralmente dispendiosas e, embora o corante seja removido, ocorre geração de lodos, que é um outro resíduo. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos.

2.5.2.1 - Oxidação

O processo químico de oxidação para remoção de cor é freqüentemente o mais usado devido ao seu manejo simples. Os corantes modernos são resistentes a condições moderadas de oxidação, como ocorre em sistemas de tratamento biológico. Então, uma remoção de cor adequada deve ser realizada por agentes oxidantes mais poderosos, como por exemplo ozônio^{18,19} ou até mesmo pelo processo de decomposição oxidativa utilizando processo Fenton¹⁹.

2.5.2.2 - Tratamento eletroquímico

O tratamento eletroquímico de efluentes coloridos é considerado um processo moderno e um método poderoso de controle de poluição, oferecendo boa eficiência de remoção. Este processo não requer nenhum tipo de produto químico adicional. Os equipamentos necessários e a operação são geralmente simples. Porém, são processos que podem promover a formação de subprodutos indesejáveis que podem ser mais nocivos do que as espécies iniciais do processo³.

2.5.3 - Tratamento físico-químico

Diferentes métodos físicos são também amplamente usados para a remoção de cor, tais como processos de filtração com membrana²¹ (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise), troca iônica e técnicas de adsorção por carvão ativado, por exemplo²². A maior inconveniência do processo de membrana é o custo de instalação do processo e o custo de reposição periódica da membrana, inviabilizando economicamente muitas vezes sua utilização.

2.5.4 - Adsorção

De acordo com informações na literatura, adsorção em fase líquida é um dos métodos mais populares e eficientes para remoção de poluentes de efluentes. O processo de adsorção sólido-líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas presentes em soluções aquosas. Dessa forma, os componentes das soluções aquosas podem ser separados. O material inicial a ser adsorvido é o adsorvato, e o material sólido onde

ocorre a adsorção é chamado de adsorvente. Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisiossorção) ou química (quimiossorção). Adsorção física, ou adsorção de van de Waals, é um fenômeno reversível. A fisiossorção é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Esta substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície.

Adsorção química é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. O processo é freqüentemente irreversível. Na quimiossorção as forças de interação adsorvato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Na quimiossorção há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente. A descoloração do efluente é o resultado de dois mecanismos, a adsorção e a troca iônica (sítios com cargas no adsorvente) e é influenciada por fatores físico-químicos, tais como a interação entre adsorvato e o adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho de partícula, tamanho de poros do adsorvente, temperatura, acidez da solução do adsorvato (pH) e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.

A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas tanto para reutilização de águas como para regeneração de muitos adsorventes após seu uso. Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para a remoção do adsorvato. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo. Carvão ativado é geralmente o adsorvente mais utilizado para remoção de corantes devido a sua alta capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção^{18, 20-23}. Esta capacidade é devida, principalmente, pela sua característica estrutural e pela estrutura dos poros, o que dá ao adsorvente uma grande área superficial e uma distribuição de tamanhos de poros apropriada. Além disso, sua natureza química permite que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico para melhorar suas propriedades²⁰⁻²². Entretanto, carvão ativado apresenta várias desvantagens, tais como alto custo, ineficiência com alguns tipos

de corantes, e em alguns casos existe certa dificuldade no processo de regeneração com provável perda de adsorvente²³.

Nos últimos anos, devido a estes inconvenientes encontrados no uso do carvão ativado, há uma procura em produzir adsorventes alternativos para substituir o carvão ativado. A atenção tem sido direcionada para vários materiais sólidos naturais que são capazes de remover poluentes de água contaminada a um baixo custo. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo, se ele requerer pouco processamento para ser empregado; estar disponível em abundância (na natureza ou ser um subproduto industrial).

Dentre os adsorventes alternativos de baixo custo que possam atuar na remoção de corantes de efluentes aquosos contaminados pode-se citar: cinzas de bagaço de cana^{27,28}, cascas carbonizadas²⁷, sedimento de esgoto carbonizado²⁷, arbustos²⁹, serragem de madeira³⁰, casca de eucalipto²⁷, turfa²⁷, musgos²⁷, mistura de resíduos de biogás¹⁶, mistura de resíduos de carvão³¹, sedimento reciclado de alumínio³², solos^{29,33,34}, bagaço de maçã³⁵, palha de trigo³⁵, cinzas volantes^{27,36}, raízes de plantas aquáticas³⁷, casca de laranja^{16,38}, casca de tangerina¹³, cascas de maracujá¹³, casca de banana¹⁶, casca de amendoim³⁹, microorganismos tipo fungos^{16,27}, bactérias²⁷, algas⁴⁰, quitina²⁷, quitosana⁴¹, borra de café⁴², casca de arroz²⁷ e cinzas de casca de arroz⁴³.

Outro adsorvente alternativo, que será apresentado neste trabalho, como uma alternativa para a remoção de cor de efluentes industriais é a casca da semente do pinhão brasileiro (*Araucaria angustifolia*).

2.6 – ADSORVENTE NATURAL: CASCA DA SEMENTE DO PINHÃO (*ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA*)

A *Araucaria angustifolia* syn *Araucaria brasiliensis*, é uma espécie da família *Araucariaceae*. É uma gimnosperma e pode atingir até 52 m de altura. São espécies exclusivas do hemisfério sul, abrangendo o sul e o sudeste do Brasil, bem como o leste da Argentina^{44,45}.

A florada da *Araucaria angustifolia* produz cachos recobertos por escamas, que são chamadas de pinhas. A árvore produz 40 pinhas por ano ao longo de sua vida (que pode chegar a 200 anos). Cada pinha apresenta um diâmetro que varia de 10 a 25 cm, peso de 4 a 7 Kg e contém de 100 a 150 sementes - o pinhão. São

chamados pseudo-frutos e são muito nutritivos, servindo de alimento a aves, animais selvagens e ao homem⁴⁶.

A *Araucaria angustifolia* cresce em solo fértil e profundo, em climas tropical úmido, subtropical úmido e subtropical de altitude, geralmente em altitudes superiores a 500 m e atingem bom desenvolvimento em 50 anos. O pinhão é utilizado na culinária e é largamente consumido no Brasil, principalmente no sul e no sudeste. A sua casca é geralmente descartada e leva muito tempo para se decompor. Anualmente no Brasil, são descartadas aproximadamente 15 toneladas de cascas de semente de pinhão⁴⁴⁻⁴⁶.

2.7 – MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO:

O estudo cinético de adsorção é muito importante no tratamento de efluentes aquosos, pois fornece informações valiosas sobre o andamento das reações e sobre o mecanismo do processo de adsorção.

2.7.1 – Modelo cinético de pseudo primeira ordem:

A equação de Lagergren⁴⁷ é uma equação muito utilizada para entender o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida. Este modelo cinético é empregado para descrever o processo de difusão entre o adsorvato e a superfície do adsorvente.

$$\frac{dq}{dt} = k_f \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde q_t é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um tempo t (mg g^{-1}), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), k_f é a constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1}) e t é o tempo de contato (h). A integração da equação (1) com as condições iniciais $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t= q_t$ para $t=t$, levam a:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_f \cdot t \quad (\text{Equação 2})$$

Após rearranjar a equação numa forma não-linear de cinética de pseudo-primeira ordem, tem-se a equação:

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_f \cdot t)] \quad (\text{Equação 3})$$

2.7.2 – Modelo cinético de pseudo segunda ordem:

A taxa de adsorção depende da quantidade adsorvida ao quadrado⁴⁸.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde, k_s é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Integrando a equação (5), com as condições iniciais $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t= q_t$ para $t=t$, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem não-linear é:

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_s \cdot t} \quad (\text{Equação 5})$$

A taxa de adsorção inicial (h_0 , expressa em $\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) pode ser obtida quando o valor de t aproxima-se de zero.

$$h_0 = k_s \cdot q_e^2 \quad (\text{Equação 6})$$

2.7.3 - Modelo cinético Elovich:

A equação de Elovich é uma equação cinética envolvendo processo de quimiossorção⁴⁹. Essa equação é freqüentemente validada para sistemas em que a superfície adsorvente é heterogênea, e é formulada com:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{Equação 7})$$

Integrando esta equação para as condições limite, temos:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \text{Ln}(t) \quad (\text{Equação 8})$$

onde α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) e β é a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimiossorção (g mg^{-1}).

2.7.4 – Modelo de difusão intra-partícula:

A possibilidade da resistência da difusão intra-partículas influencia na adsorção

e foi investigada utilizando-se o modelo de difusão intra-partícula⁴⁹ dado por:

$$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad (\text{Equação 9})$$

onde k_{id} é a constante da difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$), e C é a constante relacionada com a espessura das camada de difusão (mg g^{-1}).

2.8 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO:

Isotermas de adsorção são requisitos básicos para projetar um sistema de adsorção. Isotermas expressam a relação entre a quantidade de adsorvato (mg) removido para a fase líquida por unidade de massa do adsorvente (g) em uma temperatura constante.

Uma descrição matemática exata da capacidade de adsorção no equilíbrio é indispensável para prever a confiabilidade dos parâmetros de adsorção e a comparação quantitativa do comportamento de adsorção para os diferentes sistemas de adsorção ou para as várias condições dentro de um mesmo sistema.

Estes parâmetros das isotermas de equilíbrio geralmente fornecem algumas percepções, ambas sobre o mecanismo de sorção e propriedades superficiais bem como a afinidade do adsorvente. Portanto, isto é importante para estabelecer uma correlação mais adequada das curvas de equilíbrio de adsorção de maneira a aperfeiçoar as condições para projetar sistemas de adsorção.

Existem muitas equações para analisar os dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Neste trabalho foram testados os modelos de Langmuir⁵⁰, Freundlich⁵¹, Sips⁵² e Redlich-Peterson⁵³.

2.8.1 – Modelo de Isoterma de Langmuir:

A isoterma de Langmuir⁵⁰ está baseada nas seguintes suposições:

- Adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos;
- Cada sítio somente pode reter uma única espécie adsorvente;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não há interação entre as espécies adsorventes.

A equação da isoterma de Langmuir é:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}), K_L é a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}), Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}) assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente.

2.8.2 – Modelo de Isoterma de Freundlich:

O modelo de isoterma de Freundlich⁵¹ é uma equação exponencial e, portanto, assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente diminui com a concentração do adsorvato. Teoricamente, usando esta expressão, uma quantidade infinita de adsorção pode ocorrer. A equação é muito aplicada em sistemas heterogêneos. O modelo de isoterma de Freundlich é:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 11})$$

Na qual:

K_F é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$] e n é o expoente de Freundlich (adimensional).

2.8.3 – Modelo de Isoterma de Sips:

Este modelo é a combinação de isotermas do tipo Langmuir e Freundlich. O modelo de Sips⁵² tem a seguinte equação:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n}} \quad (\text{Equação 12})$$

Na qual:

K_S é a constante de Sips relacionada com a constante de afinidade ($\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ e Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção para Sips (mg g^{-1}).

A baixa concentração é efetivamente reduzida para a isoterma de Freundlich, quando uma alta concentração do adsorvato é exatamente a capacidade de adsorção de monocamada, característica de isoterma de Langmuir.

2.8.4 – Modelo de Isoterma de Redlich-Peterson:

Esta é uma equação empírica que descreve uma isoterma de equilíbrio⁵³.

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g} \quad \text{onde } g \leq 1 \quad \text{(Equação 13)}$$

Na qual:

K_{RP} e a_{RP} são constantes de Redlich-Peterson, com as respectivas unidades ($L \cdot g^{-1}$) e ($mg \cdot L^{-1}$) e g é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional), cujo valor deve ser ≤ 1 . Esta equação pode ser reduzida para uma isoterma linear no caso de baixa cobertura na superfície e para isoterma de Langmuir quando g for igual a 1.

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – MATERIAIS E MÉTODOS:

3.1.1 – Soluções e Reagentes:

Água deionizada foi utilizada durante a preparação das soluções. O corante azo-reativo, C.I. Vermelho Reativo 194 (FIGURA 4) chamado de NRR, usado nos experimentos foi obtido da Cotton Química (Novo Hamburgo – RS - Brasil), com uma formulação designada como Rubi Reativo XLR3, com 85% de pureza.

As soluções estoque foram preparadas pela dissolução do corante precisamente pesado em água destilada numa concentração de $1000 \text{ mg } L^{-1}$ de NRR.

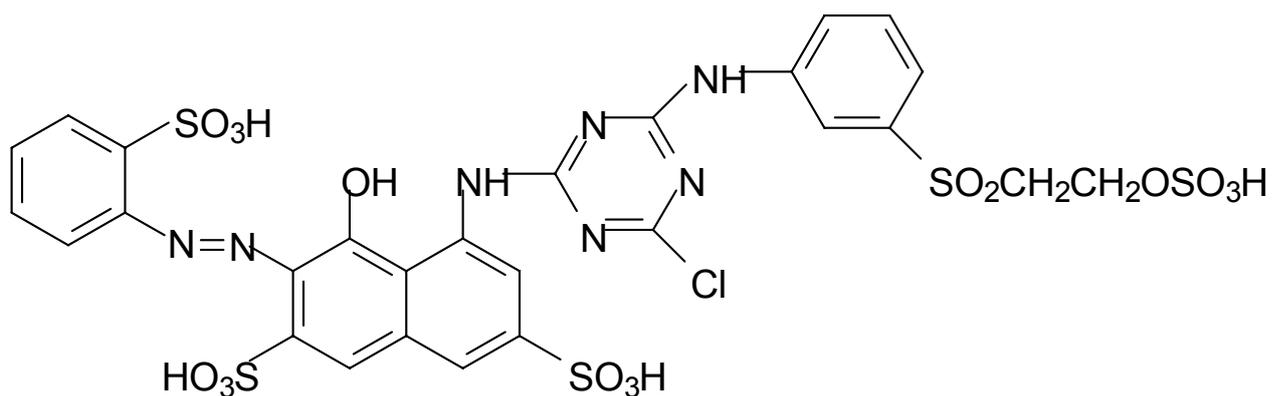


FIGURA 4 – Fórmula estrutural do Vermelho Reativo 194 não-hidrolisado NRR ($C_{27}H_{22}N_7O_{16}S_5Cl$). MM = 896,29 g mol⁻¹. Solubilidade 65 g L⁻¹, $\lambda_{\text{máx}}$ = 500 nm em pH = 2. C.I. 18214, CAS nº de registro 23354-52-1.

Para simular um efluente contaminado por corante no processo de tingimento de tecidos com o corante reativo, foi realizada uma hidrólise, na qual uma quantidade adequada do corante não-hidrolisado foi adicionada a 50 mL de solução NaOH 0,1 mol L⁻¹ sob refluxo (95°C) por 3 h, até a eliminação dos grupos sulfônicos do corante reativo¹³. Depois disto, o volume foi completado a 500 mL com água destilada, obtendo uma solução de concentração de 1000 mg L⁻¹ do corante hidrolisado, então chamado de HRR. (FIGURA 5).

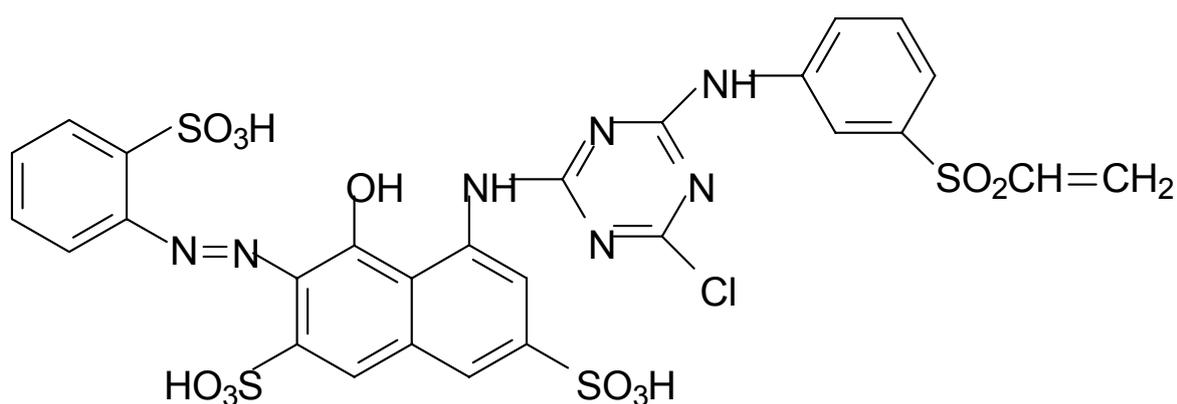


FIGURA 5 – Fórmula estrutural do Vermelho Reativo 194 hidrolisado, denominado de HRR ($C_{27}H_{20}N_7O_{12}S_4Cl$). MM = 798,21 g mol⁻¹. $\lambda_{\text{máx}}$ = 515 nm em pH = 2.

As soluções de trabalho do NRR e HRR foram obtidas por diluição serial das soluções estoque. Os ajustes de pH das soluções foram feitos com alíquotas de soluções de HCl e NaOH 1,0 mol L⁻¹, utilizando um pHmetro portátil fornecido pela Schott (Mainz, Alemanha), modelo- Handylab 1, provido de um eletrodo combinado de vidro, modelo Blue Line 23.

3.1.2 – Preparação e Caracterização do adsorvente:

O pinhão foi adquirido em um mercado local de Porto Alegre – RS, Brasil. O peso de cada semente varia entre 7 e 9 g. As cascas da semente correspondem aproximadamente a 22 % de toda a semente. Aproximadamente 2 Kg de pinhão foram cozidos por 2 h em um frasco de vidro com 10 L de água e depois as sementes foram separadas das cascas. A solução aquosa marrom, resultante do cozimento do pinhão, podendo conter fenóis oxidados^{44,45}, foi descartada.

Depois, o resíduo do pinhão foi novamente aquecido por mais 2 h, para remover os compostos fenólicos solúveis^{44,45}, evitando liberar estes compostos para a solução aquosa nos experimentos de adsorção.

Posteriormente, o resíduo de pinhão foi lavado em água destilada, secado em estufa com suprimento de ar a 70° C por 8 h. Após esta etapa, o resíduo do pinhão foi moído em moinho de facas e a seguir peneirado. A parte do adsorvente que foi utilizada apresentava partículas de diâmetro ≤ 250 µm. Esse biossorvente não modificado, foi denominado de PW (resíduo de pinhão).

Para avaliar também a possível reutilização deste biossorvente carregado com metais⁴⁴ para a remoção do NRR e do HRR de efluentes aquosos, realizaram-se algumas modificações químicas com o resíduo de pinhão, usando alguns tratamentos químicos descritos abaixo.

A uma quantidade de 5,0 g de PW foram adicionados 200,0 mL de uma solução de Cr (VI) 500 mg L⁻¹ com pH=2. Essa mistura foi agitada magneticamente por 24 h. Depois, filtrou-se a mistura em funil de vidro sinterizado e a fase sólida foi lavada com água destilada. A seguir, o material foi levado a uma estufa com suprimento de ar, a uma temperatura de 70°C por 8 h, produzindo um resíduo sólido de pinhão carregado com Cr, designado de Cr-PW.

Um procedimento similar foi utilizado para mais 5,0g de PW adicionando-se 200,0 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹, obtendo um novo resíduo tratado com ácido e

chamado de A-PW. A seguir, 2,0 g de A-PW, foi tratado com uma solução de Cr (VI) 500 mg L⁻¹ com pH=2, utilizando o mesmo procedimento já realizado nas duas amostras anteriores, obtendo assim, uma terceira amostra de resíduo de pinhão, agora acidificada e carregada com Cr, designada Cr-A-PW.

As amostras de biossorvente, PW, Cr-PW, A-PW e Cr-A-PW, foram caracterizadas por FTIR onde foram preparadas amostras em KBr e analisadas na região do infravermelho usando o espectrofotômetro Shimadzu, FTIR, modelo 8300 (Kyoto, Japão). Os espectros vibracionais foram obtidos com resolução de 4 cm⁻¹, com 100 varreduras cumulativas.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ líquido foram obtidas na temperatura de ebulição do N₂ líquido, em um aparato volumétrico acoplado a um sistema de alto vácuo empregando uma bomba de vácuo turbo molecular da Edwards. A medição da pressão foi feita utilizando-se de um barômetro capilar de Hg. O aparato foi freqüentemente checado com amostras de referência de alumina (Aldrich) de 150 mesh, 5,8 nm e 155 m² g⁻¹. Antes de realizar as medições, as amostras dos biossorbentes foram degaseificadas sob vácuo à 150 °C por 2 h.

As áreas superficiais específicas foram determinadas pelo método de BET (Brunauer, Emmett e Teller)⁵⁴ e a distribuição de tamanho de poros foi obtida usando o método de BJH (Barret, Joyner e Halenda)⁵⁵.

As amostras dos biossorbentes também foram analisadas por MEV (Microscopia eletrônica de varredura), num microscópio Jeol, modelo JEOL JSM 6060, usando uma voltagem de 20 kV com aumento de 100 até 40.000 vezes.

Para determinação dos principais componentes minerais do biossorvente PW, um procedimento de digestão utilizando HNO₃/H₂O₂⁵⁶, foi empregado. A composição mineral presente no biossorvente PW após a digestão do biomaterial foi determinada utilizando-se um espectrofotômetro Analyst 200 (Perkin-Elmer).

O teor de matéria orgânica do biossorvente PW, foi determinado utilizando um equipamento de análise elementar CHN, Perkin-Elmer M CHNS/O, modelo 2400, após tratamento dos materiais por aquecimento a 150 °C por 1 h sob vácuo. As análises foram feitas em triplicata.

O conteúdo das fibras do biossorvente PW foram avaliados segundo métodos recomendados pela AOAC (Association of Official Analytical Chemists)⁵⁷, por serviços terceirizados da Faculdade de Veterinária da UFRGS.

Os pontos de carga zero dos quatro biossorventes foram obtidos utilizando-se o método de titulação de massa^{45,58}.

3.1.3 – Estudos de Adsorção:

Os estudos de adsorção utilizando os biossorventes PW, Cr-PW, A-PW e Cr-A-PW, para remoção de corantes NRR e HRR de soluções aquosas, foram realizados utilizando processo de adsorção em batelada. Para estes experimentos, quantidades fixas de biossorventes (20,0 - 50,0 mg) foram colocados em frascos erlenmeyers de 50,0 mL contendo 20,0 mL da solução de corante (2,00 a 500 mg L⁻¹) com acidez variando de pH de 2 a 10, e com tempo de contato de 0,08 a 72 h.

A seguir, os frascos erlenmeyers foram colocados num agitador recíprocante Tecnal modelo TE-240 (Piracicaba-SP) e agitados a 150 rpm a temperatura de 25°C.

Após a agitação, separou-se o biossorvente das soluções aquosas por centrifugação a 2400 rpm por 10 min, utilizando uma centrífuga Fanem modelo Baby I (São Paulo-SP) e alíquotas de 1-10 mL do sobrenadante foram diluídas com água em balões volumétricos de 5,0 a 50,0 mL.

As concentrações finais das soluções do corante foram determinadas por espectrometria de absorção molecular. Depois, multiplicou-se o valor encontrado das concentrações das soluções após o processo de adsorção, pelo fator de diluição apropriado.

Para estas medições, utilizou-se um espectrômetro na faixa do visível (Femto modelo 600 S, São Paulo-SP), provido de uma célula óptica de vidro com 1,00 cm de comprimento e 1,5 mL de volume. Medidas de absorvância foram feitas no comprimento de onda máximo de 500 e 515 nm, para NRR e HRR respectivamente, em pH = 2.

O estudos de dessorção em batelada foram realizados agitando-se 20,0 mL da solução do corante 25,0 mg L⁻¹ e uma massa de 50,0 mg de biossorvente, com tempo de agitação de 48 h, descartando-se o sobrenadante no final do processo. Uma quantidade do biossorvente carregado com corante foi inicialmente lavada com água para remoção do corante não-adsorvido. Então, o biossorvente carregado com o corante foi agitado com 20,0 mL de solução aquosa de NaOH 0,050 – 0,15 mol L⁻¹ ou de NaCl ou KCl 0,050-0,50 mol L⁻¹ e HCl 0,05 - 0,10 mol L⁻¹, por 1 h.

O corante desorvido da superfície foi analisado como descrito acima. As quantidades do corante adsorvido pelo bioissorvente foram calculadas aplicando-se a seguinte equação:

$$q = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{m} \quad (\text{Equação 14})$$

onde q é a quantidade adsorvida do corante pelo adsorvente (mg g^{-1}), C_o é a concentração inicial do corante colocado em contato com o adsorvente (mg L^{-1}), C_f é a concentração final do corante (mg L^{-1}) após o procedimento de adsorção em batelada, m é a massa do bioissorvente (g) e V é o volume da solução do corante colocado em contato com o adsorvente (L).

3.1.4 – Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos das isotermas:

Neste trabalho, os modelos de equilíbrio e cinética foram ajustados empregando o método de ajuste não-linear, utilizando o programa Microcal Origin 7.0. Além disso, os modelos também foram avaliados pelo gráfico da distribuição normal de probabilidade dos resíduos, que é a diferença entre o q_i teórico e q_i experimental, onde q_i teórico é cada valor de q previstos pelo ajuste do modelo e q_i experimental é cada valor de q medido experimentalmente⁵⁹, utilizando o programa estatístico Minitab Statistical Software versão 14.20.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

As propriedades físicas do PW, Cr-PW, A-PW e Cr-A-PW, estão apresentadas na Tabela III.

Tabela III. Propriedades Físicas dos biossorventes.

Área de superfície – BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	
PW	63 ± 8
Cr-PW	300 ± 20
A-PW	153 ± 10
Cr-A-PW	215 ± 15
Volume de poros – BJH ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	
PW	$0,07 \pm 0,01$
Cr-PW	$0,13 \pm 0,01$
A-PW	$0,08 \pm 0,01$
Cr-A-PW	$0,12 \pm 0,01$
Potencial de carga zero (pH)	
PW	4,73
Cr-PW	4,20
A-PW	3,41
Cr-A-PW	3,79

Observou-se que, tratamentos químicos com Cr na fibra do pinhão, promoveram mudanças notáveis na morfologia da fibra. Ao compararmos os materiais Cr-PW e Cr-A-PW com o PW, a área de superfície específica teve um aumento de 4 a 5 vezes e o volume do poro foi praticamente dobrado. Contrário a esse comportamento observou-se que a medida que as amostras sofreram tratamento químico, seus valores de pH, para os potenciais de carga zero, foram diminuindo significativamente, como demonstrado na Tabela III.

A curva de distribuição de poros, obtida pelo método BJH, é apresentada na FIGURA 6 que segue abaixo.

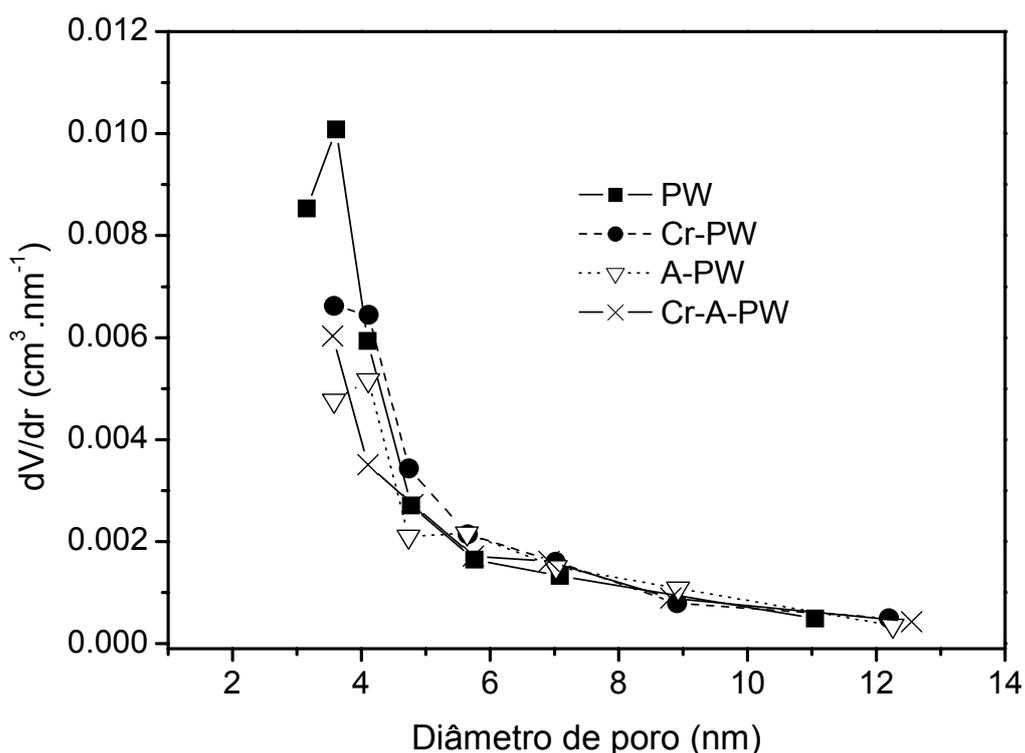


FIGURA 6 – Distribuição do tamanho de poros dos biossorbentes, obtidos pelo método BJH.

Como pode-se observar, a distribuição da curva dos diâmetros médios de poros é descendente, onde o máximo apresentado é em 3,5 nm, e uma pequena quantidade de poros variando entre 3,5 e 12 nm. Entretanto, esse material pode ser considerado uma mistura de material microporoso e mesoporoso⁵⁸⁻⁶⁰, contendo predominantemente microporos (definido como um material que apresenta um tamanho de poro com diâmetro abaixo de 2 nm)⁵⁸⁻⁶⁰. Isto pode ser explicado, pois a curva apresentada é uma curva característica de material microporoso, com uma pequena fração de mesoporos variando entre 3,5 e 12 nm. Além disso, o sistema experimental utilizado no laboratório é limitado para análise na região de microporos, que permite medir apenas a partir de 2,0 nm.

Na FIGURA 7, é apresentado o espectro vibracional de FTIR do resíduo de pinhão.

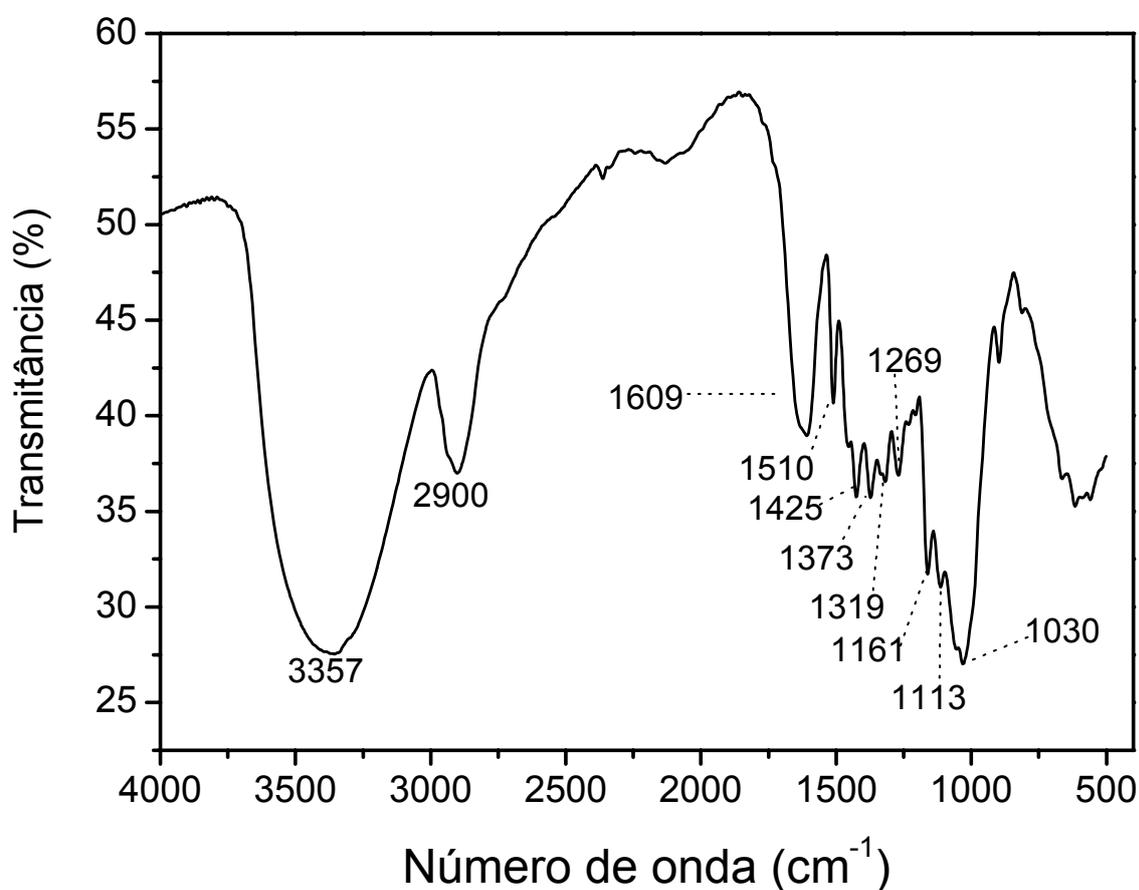


FIGURA 7 – Espectro de FTIR do resíduo de pinhão.

As bandas do espectro vibracional com máximo em torno de 3600 cm^{-1} e máximo em torno de 2900 cm^{-1} indicam a presença de ligação O-H (estiramento) envolvendo associações macromoleculares e a banda da ligação C-H (estiramento), respectivamente^{61,62}. Uma banda intensa é nitidamente observada em 1609 cm^{-1} indicando estiramento C=C de anel aromático⁶¹. Além disso, as bandas de 1510 e 1425 cm^{-1} confirmam a presença de C=C do anel aromático. Várias bandas entre 1319 a 1030 cm^{-1} podem ser atribuídas a ligações C-O de fenóis. Esse padrão de diversas bandas é característico de diferentes tipos de ligações C-O em diferentes grupos fenólicos, indicando que, possivelmente, resíduos de pinhão são ricos em taninos^{44,45}. Estes resultados de FTIR corroboraram para a quantidade de grupos fenólicos no material com a análise elementar, mostrado na Tabela IV, que indica

que os grupos funcionais presentes no resíduo de pinhão como por exemplo, OH e anéis aromáticos podem ser potenciais sítios de adsorção para interações com os corantes aniônicos. O espectro de FTIR para o A-PW, Cr-PW e Cr-A-PW, não apresentaram mudanças relevantes em relação ao espectro de PW, portanto não foram apresentados neste trabalho.

Na Tabela IV são apresentadas os teores dos componentes orgânicos e inorgânicos presentes no bioissorvente PW. Destaca-se a quantidade de grupos fenólicos presentes nas fibras do bioissorvente PW, que deve ser o principal sítio de adsorção para os corantes, principalmente quando esses estiverem em soluções ácidas (pH= 2).

Tabela IV. Propriedades Químicas do bioissorvente PW.

Análise elementar para PW	
C (%)	44,21
H (%)	13,17
N (%)	0,41
Grupos carbonila para PW (mmol g ⁻¹)	0,01
Fenólicos (mmol g ⁻¹)	1,86
Teor de cinzas (%)	1,76
Fibras totais (%)	32,3
Composição Mineral do PW	
Na (%)	0,102
K (%)	0,0980
Ca (%)	0,214
Mg (%)	0,114
P (%)	0,203
Fe (%)	0,062
Al (%)	0,101
Mn (%)	0,0450
Zn (%)	0,0034
Cu (%)	0,0012

O bioissorvente PW foi também submetido a uma análise termogravimétrica, sob atmosfera de argônio e a curva TGA é apresentada na FIGURA 8.

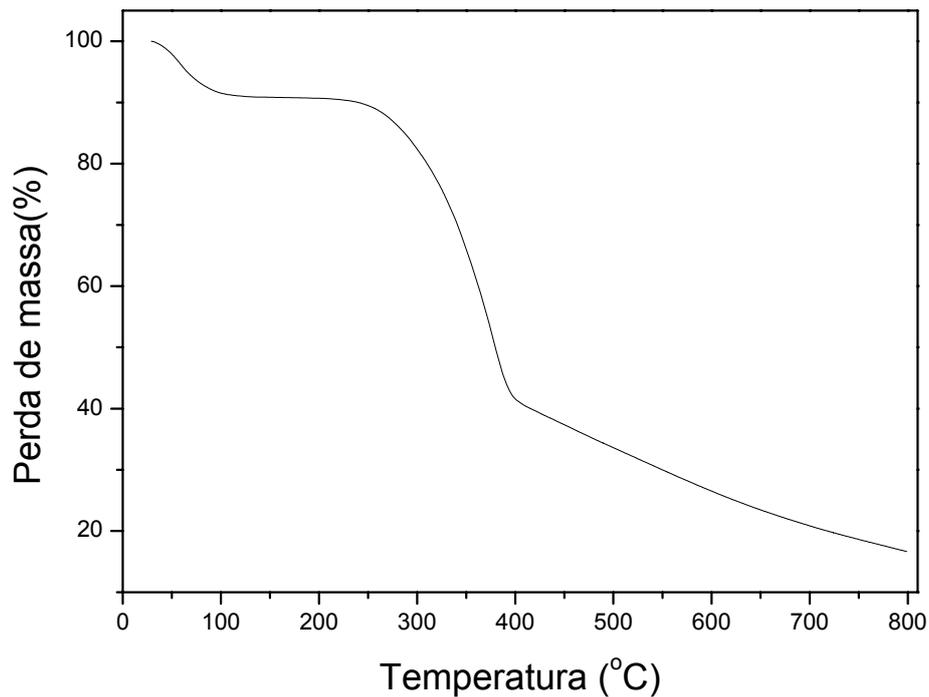


FIGURA 8 – Curva TGA para biossorbente PW em atmosfera de argônio.

A perda de massa (10%) a partir da temperatura ambiente (25°C) até aproximadamente 100 °C foi devido à perda de água do material. De 150 °C até 240 °C o material apresentou uma elevada estabilidade térmica. Esta alta estabilidade é uma característica particular de biossorbentes fibrosos, admitindo uma análise da sua estrutura por isotermas de adsorção/dessorção de N₂. A partir de 240° C a casca de pinhão sofre degradação térmica, promovendo a formação de um resíduo carbonáceo ao atingir 800°C. Este resíduo carbonáceo pode ser considerado um carvão, porém não ativado.

As micrografias da Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos quatro diferentes biossorbentes empregados neste trabalho estão apresentadas na FIGURA 9.

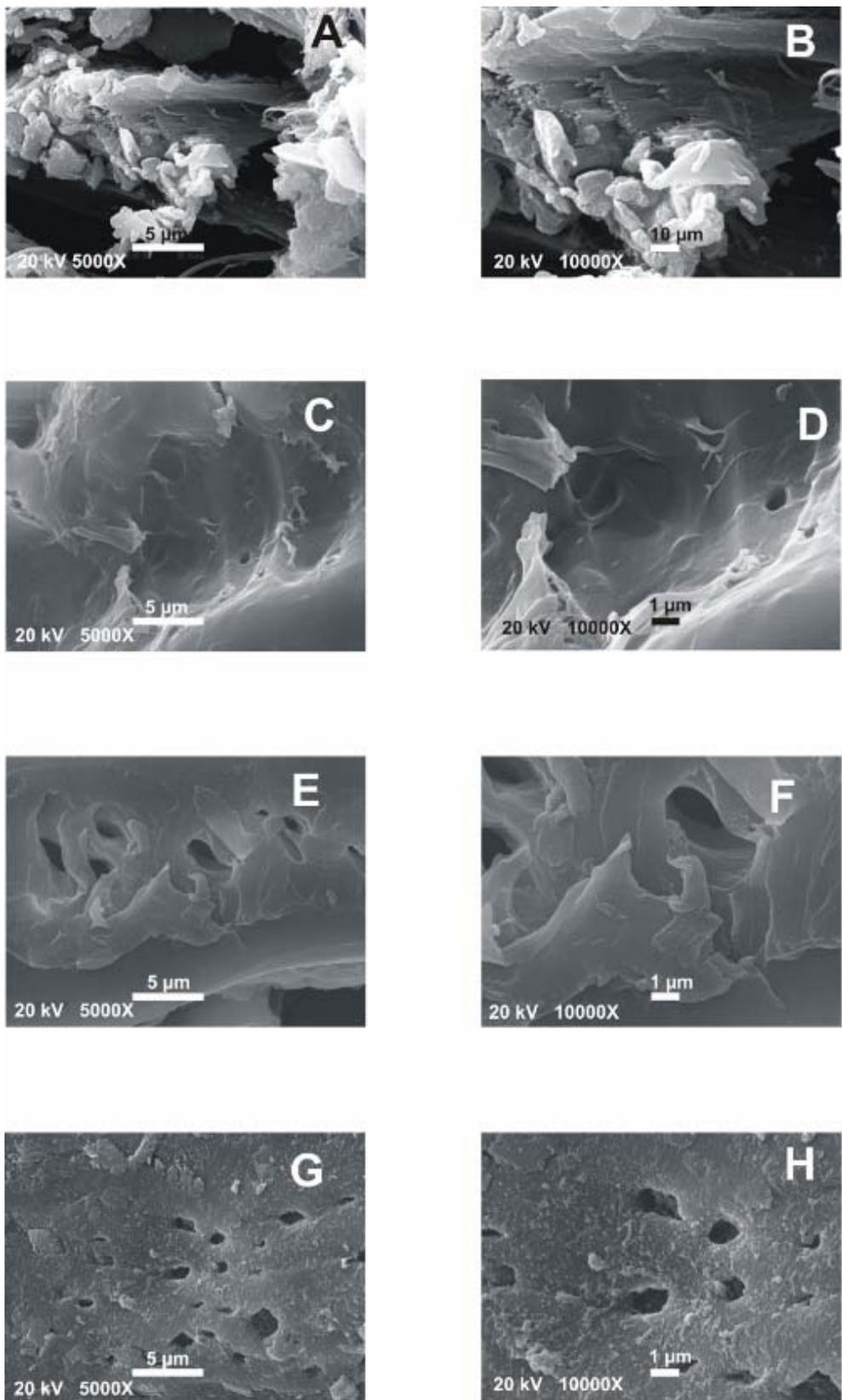


FIGURA 9 – Microscopia eletrônica de varredura para: A : PW – 5.000X, B: PW – 10.000X, C: Cr-PW-5.000X, D: Cr-PW-10.000X, E: A-PW-5.000X, F: A-PW-10.000X, G: Cr-A-PW-5.000X,H: Cr-A-PW-10.000X.

Estas micrografias mostram as estruturas das fibras, para PW, Cr-PW, A-PW e de Cr-A-PW. Algumas fissuras nestas fibras podem ser vistas como indicativo da presença de pequena fração de macroporos na estrutura com tamanho de poros maiores que 1 μm , que podem contribuir com pequena parcela para a adsorção dos corantes (NRR e HRR). Contudo a melhor contribuição para a adsorção dos corantes pode ser atribuída pelos micro e mesoporos que não puderam ser visualizados nas micrografias, mas que são apresentadas na Tabela III pelos resultados de área superficial específica.

4.2- EFEITO DA ACIDEZ NA ADSORÇÃO DOS CORANTES

A FIGURA 10 descreve o efeito da acidez na remoção do corante NRR para os quatro biossorventes empregados.

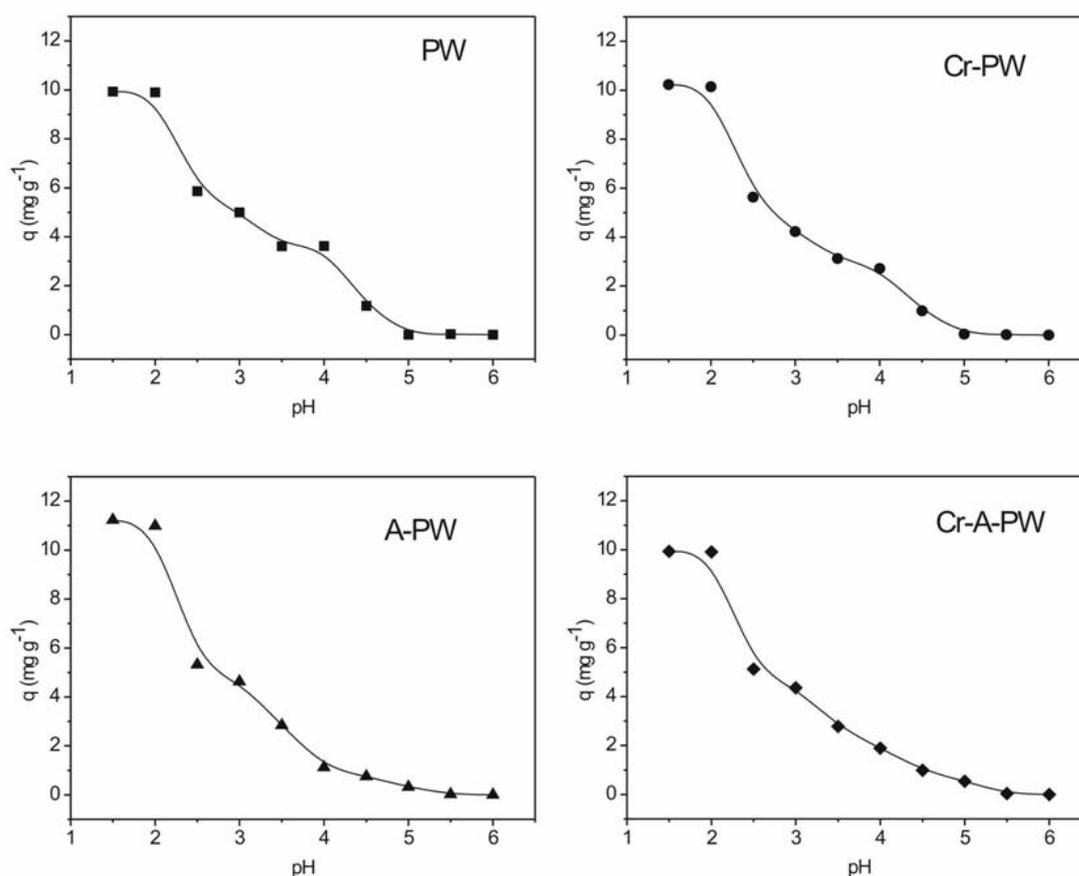


FIGURA 10 – Efeito do pH na remoção de corante NRR de soluções aquosas utilizando uma concentração inicial de $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ e temperatura fixada em 25°C e tempo de 2 h.

A remoção do NRR diminui drasticamente com o aumento dos valores pH no intervalo de 2,5 a 6,0 para todos os adsorventes estudados. Para valores de pH maiores de 4,5, a adsorção do corante praticamente foi anulada. O máximo de adsorção do NRR ocorre em soluções de valores de pH entre 1,5 e 2,0. Para o corante HRR, comportamento similar foi observado. Para continuar este estudo, a solução de trabalho foi fixada em pH = 2,0, o qual evita o rompimento das estruturas das fibras do bioissorvente³⁹. Para este valor de pH, não foi observada nenhuma variação na solubilidade dos componentes orgânicos do bioissorvente em fase aquosa após tempo de contato de até 72 h.

A alta adsorção do NRR e do HRR para os quatro bioissorventes (PW, Cr-PW, A-PW e Cr-A-PW) em soluções de valores de pH baixos pode ser perfeitamente explicada considerando as interações eletrostáticas entre a superfície do bioissorvente, positivamente carregada em $\text{pH} \leq 2,0$, onde os grupos fenólicos do bioissorvente^{44,45} passam a estar protonados, uma vez que o valor do potencial de carga zero para os quatro bioissorventes, foi de 3,41 a 4,73, com cargas negativas do corante, os grupos sulfônicos, que estão dissociadas em soluções altamente ácidas, desde que o valor de pKa desses ácidos sulfônicos seja menor que zero⁶³.

4.3 – EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE

O estudo da dosagem dos bioissorventes PW, Cr-PW, A-PW e Cr-A-PW para a remoção dos corantes NRR e HRR em soluções aquosas foi realizado com diferentes doses de bioissorvente ($1,0 - 25,0 \text{ g.L}^{-1}$) usando concentração de $25,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de corante. Foi observado que a remoção quantitativa dos corantes foi atingida para dosagens a partir $5,0 \text{ g.L}^{-1}$. Para dosagens de bioissorvente mais altas que estas, a remoção dos corantes permaneceu constante. O aumento na área superficial do adsorvente pode ser atribuído pelo aumento na porcentagem de remoção de corantes com as dosagens dos adsorventes, o que possibilita uma maior disponibilidade de sítios de adsorção. Para os experimentos seguintes, a dosagem dos adsorventes foi fixada em $5,0 \text{ g.L}^{-1}$.

4.4 – EXPERIMENTOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para descrever a adsorção dos corantes NRR e HRR nos biossorventes PW, Cr-PW, A-PW e Cr-A-PW para os quatro modelos cinéticos discutidos anteriormente, foi realizado o ajuste demonstrado pelas FIGURAS 11 e 12.

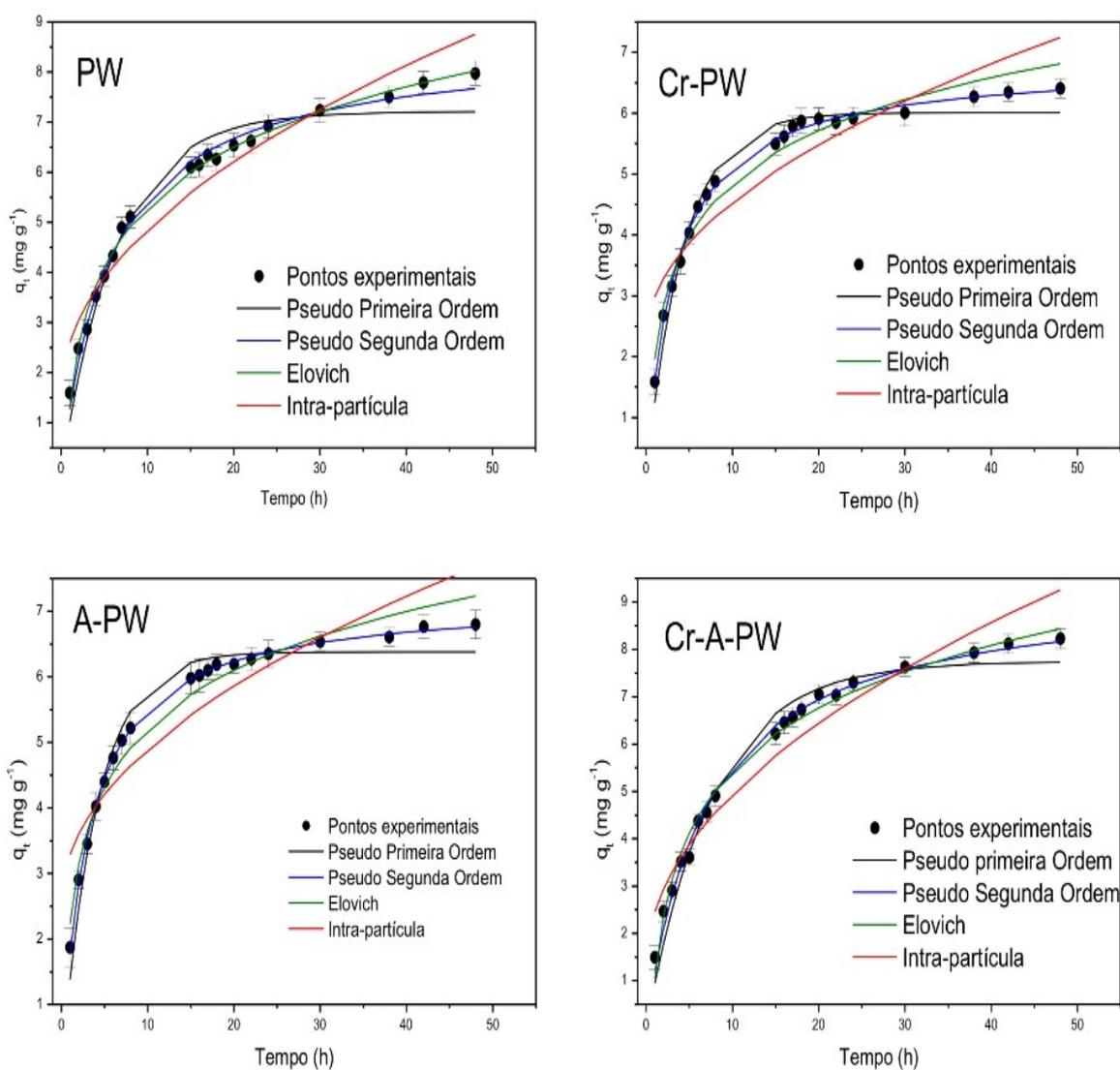


FIGURA 11 - Modelos de cinética para remoção do HRR de soluções aquosas. Condições: concentração inicial dos corantes 25 mg L⁻¹, temperatura de 25°C, pH=2 e dosagem de biossorvente de 5,0 g L⁻¹.

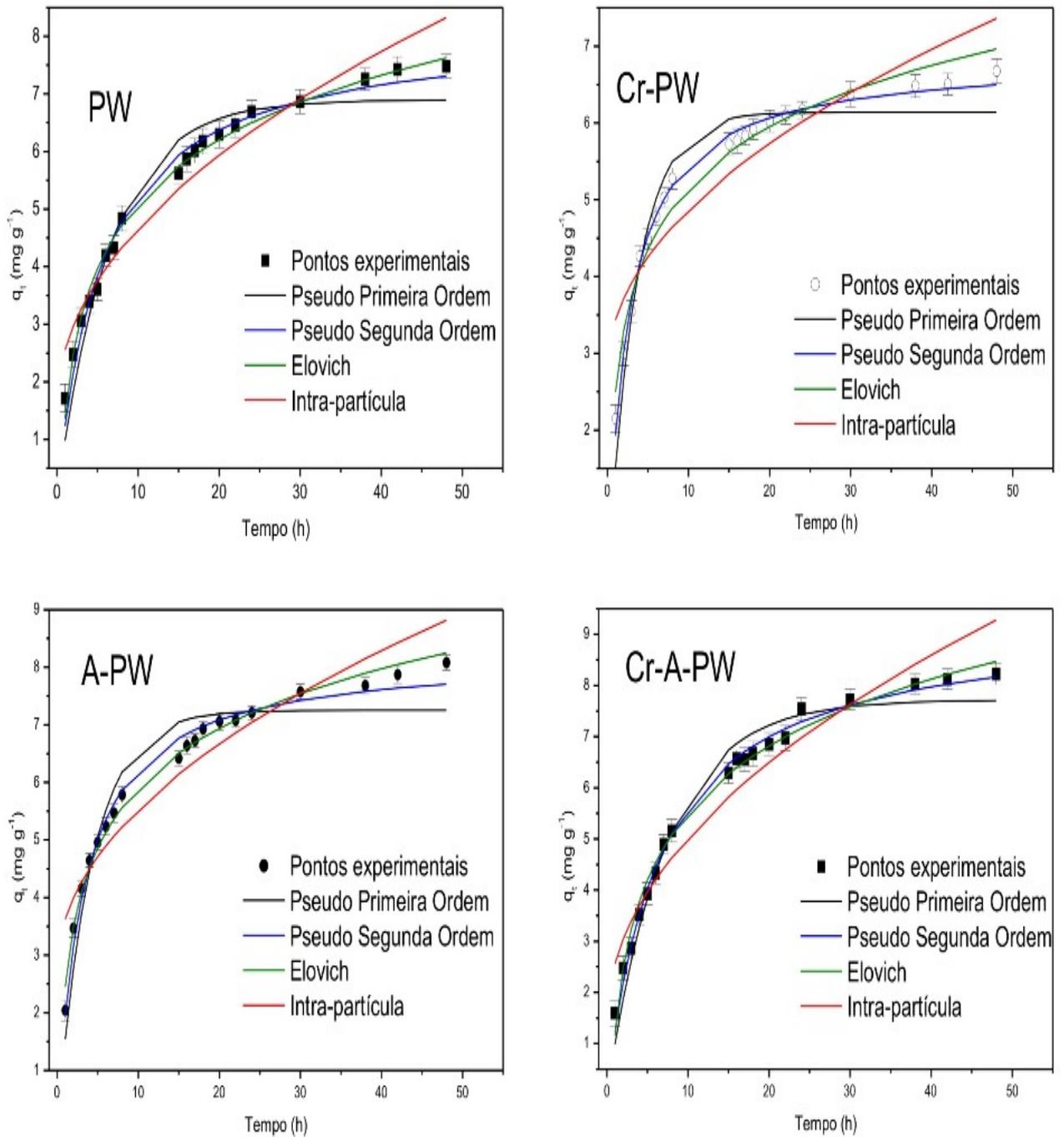


FIGURA 12 - Modelos de cinética para remoção do NRR de soluções aquosas. Condições: concentração inicial dos corantes 25 mg L⁻¹, temperatura de 25°C, pH=2 e dosagem de biossorvente de 5,0 g L⁻¹.

Os parâmetros cinéticos do ajuste do modelo estão apresentados nas Tabelas V e VI.

Tabela V - Parâmetros cinéticos de adsorção e análise residual para NRR usando como bioissorvente PW, Cr-PW, A-PW, Cr-A-PW. Condições: Temperatura fixada em 25 °C, pH=2, dosagem de adsorvente=5,0 g L⁻¹ e concentração do adsorvato=25,0 mg L⁻¹.

	NRR			
	PW	Cr-PW	A-PW	Cr-A-PW
Pseudo-primeira ordem				
k _f (h ⁻¹)	0,153	0,283	0,239	0,137
q _e (mg g ⁻¹)	6,89	6,14	7,25	7,72
R ²	0,9469	0,9440	0,9244	0,9685
Análise Residual				
Resíduos	-7,04.10 ⁻²	-3,05.10 ⁻²	4,45.10 ⁻²	-6,50.10 ⁻²
Desvio padrão	0,401	0,300	0,447	0,361
Probabilidade	0,260	0,095	0,199	0,176
Pseudo-segunda ordem				
k _s (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	2,17.10 ⁻²	5,73.10 ⁻²	3,78.10 ⁻²	1,65.10 ⁻²
q _e (mg g ⁻¹)	8,17	6,84	8,22	9,27
h ₀ (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	1,45	2,68	2,55	1,42
R ²	0,9867	0,9935	0,9866	0,9937
Análise Residual				
Resíduos	-2,57.10 ⁻²	-4,68.10 ⁻³	-9,37.10 ⁻³	-1,89.10 ⁻²
Desvio Padrão	0,202	0,103	0,189	0,163
Probabilidade	0,880	0,677	0,748	0,227
Quimiossorção Elovich				
α (g mg ⁻¹)	3,74	1,55	7,70	3,48
β (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	0,618	3,63.10 ⁻²	0,668	0,529
R ²	0,9917	0,9713	0,9913	0,9897
Análise Residual				
Resíduos	-5,26.10 ⁻¹¹	2,92.10 ⁻¹⁸	1,32.10 ⁻¹⁰	1,14.10 ⁻¹⁰
Desvio padrão	0,1608	0,216	0,153	0,209
Probabilidade	0,864	0,119	0,061	0,188
Difusão Intra-partícula				
K _{id} (mg g ⁻¹ h ^{-0,5})	0,973	0,663	0,876	1,13
C (mg g ⁻¹)	1,58	2,77	2,75	1,43
R ²	0,9401	0,8372	0,8890	0,9321
Análise Residual				
Resíduos	1,05.10 ⁻¹⁰	5,26.10 ⁻¹¹	-5,26.10 ⁻¹¹	4,21.10 ⁻¹⁰
Desvio Padrão	0,4326	0,514	0,545	0,538
Probabilidade	0,065	0,007	0,004	0,041

Tabela VI - Parâmetros cinéticos de adsorção e análise residual para HRR usando como biossorvente PW, Cr-PW, A-PW, Cr-A-PW. Condições: Temperatura fixada em 25 °C, pH=2, dosagem de adsorvente=5,0 g L⁻¹ e concentração do adsorvato=25,0 mg L⁻¹.

	HRR			
	PW	Cr-PW	A-PW	Cr-A-PW
Pseudo-primeira ordem				
k _f (h ⁻¹)	0,153	0,232	0,244	0,130
q _e (mg g ⁻¹)	7,21	6,01	6,38	7,74
R ²	0,9570	0,9721	0,9681	0,9721
Análise Residual				
Resíduos	-5,69.10 ⁻²	-2,59.10 ⁻²	-3,02.10 ⁻²	-6,58.10 ⁻²
Desvio padrão	0,388	0,230	0,253	0,341
Probabilidade	0,332	0,021	0,026	0,153
Pseudo-segunda ordem				
k _s (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	2,03.10 ⁻²	4,41.10 ⁻²	4,51.10 ⁻²	1,54.10 ⁻²
q _e (mg g ⁻¹)	8,59	6,82	7,20	9,35
h ₀ (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	1,50	2,05	2,34	1,35
R ²	0,9916	0,9965	0,9987	0,9941
Análise Residual				
Resíduos	-1,68.10 ⁻²	-7,55.10 ⁻⁴	-2,68.10 ⁻³	-2,08.10 ⁻²
Desvio Padrão	0,173	0,0824	0,0512	0,158
Probabilidade	0,242	0,443	0,838	0,224
Quimiossorção Elovich				
α (g mg ⁻¹)	3,70	5,94	7,26	3,30
β (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	0,577	0,796	0,774	0,524
R ²	0,9936	0,9695	0,9715	0,9891
Análise Residual				
Resíduos	5,26.10 ⁻¹¹	2,10.10 ⁻¹⁰	1,05.10 ⁻¹⁰	5,26.10 ⁻¹¹
Desvio padrão	0,151	0,242	0,241	0,218
Probabilidade	0,917	0,157	0,088	0,717
Difusão Intra-partícula				
K _{id} (mg g ⁻¹ h ^{-0,5})	1,04	0,719	0,7399	1,15
C (mg g ⁻¹)	1,57	2,26	2,55	1,31
R ²	0,9315	0,8326	0,8336	0,9362
Análise Residual				
Resíduos	-2,11.10 ⁻¹⁰	1,58.10 ⁻¹⁰	-5,26.10 ⁻¹¹	-5,26.10 ⁻¹¹
Desvio Padrão	0,495	0,568	0,582	0,527
Probabilidade	0,088	0,034	0,018	0,070

Como se pode observar, os modelos de pseudo-segunda ordem e de quimiossorção de Elovich ajustados, apresentaram boas análises residuais⁶⁰, com baixo desvio padrão e uma média residual quase igual a zero, além disso apresentam uma probabilidade maior que 0,05 que indica a ausência do desvio sistemático dos valores de q obtidos para o modelo ($q_{i \text{ modelo}}$) com os valores medidos experimentalmente ($q_{i \text{ experimental}}$).

A análise residual é o gráfico da probabilidade de resíduos ($q_{i \text{ modelo}} - q_{i \text{ experimental}}$) situada na abscissa versus a probabilidade situada na ordenada. Cada ponto é um resíduo individual. Se o resíduo seguir uma tendência normal na distribuição, o ponto estará situado sobre a linha central, que apresenta um valor de zero de resíduos para probabilidade de 50% ($P=0,5$). Como a distribuição de resíduos é pequena no eixo da abscissa, pequeno será o desvio padrão dos resíduos, significando que os valores de q obtidos para o modelo proposto estão de acordo com os valores experimentais de q . Além disso, se o resíduo seguir uma distribuição normal, metade dos resíduos estarão distribuídos na abscissa com valores menores que zero (negativos) e outra metade de resíduos estarão distribuídos na abscissa com valores maiores que zero (positivos). Se os resíduos estão dentro do intervalo de confiança de 95%, cada resíduo individual deverá estar situado entre as faixas superiores e inferiores do intervalo de confiança. Se isso ocorrer esta probabilidade é menor que 5% ($< 0,05$). Por razões simplificadas, somente dois dos trinta e dois gráficos de probabilidade tratados com a cinética adequada serão mostrados na FIGURA 13.

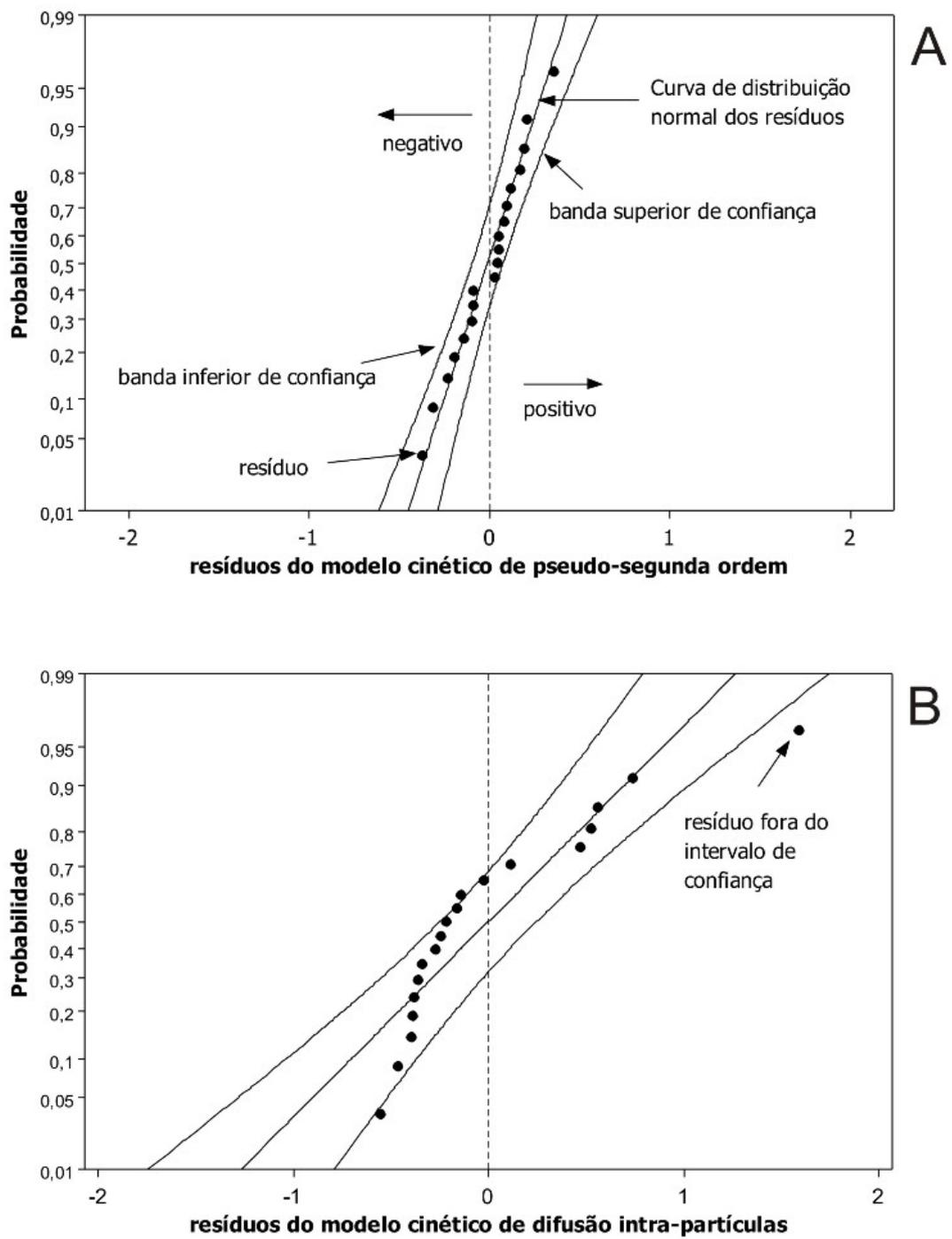


FIGURA 13 - Gráfico da probabilidade de resíduos. A) Pseudo-segunda ordem; B) Difusão intra-partícula. Biossorvente A-PW, e NRR como adsorvato.

De todos os quatro modelos cinéticos, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste quando comparado com o modelo de quimiossorção de Elovich, que apresentou um baixo desvio padrão ($< 0,202 \text{ mg.g}^{-1}$), significando que o ajuste do valor de q para o modelo foi quase o mesmo para o valor de q medido experimentalmente para todos os pontos experimentais. A análise residual também foi confirmada pelo valor de R^2 , contudo a distribuição de resíduos é uma melhor maneira para se avaliar um modelo, uma vez que esse artifício estatístico leva em conta cada ponto individual⁶⁰. Portanto, o modelo de pseudo-segunda ordem e o modelo de quimiossorção de Elovich em ordem decrescente de importância, apresentaram uma explicação sobre a adsorção dos corantes NRR e HRR utilizando os quatro biossorventes (PW, Cr-PW, A-PW, Cr-A-PW). Além disso, verificou-se que os modelos cinéticos de difusão intra-partícula e de pseudo-primeira ordem não foram ajustados apropriadamente em diversos casos, apresentando uma probabilidade de resíduos (diferença de q_i teórico $- q_i$ experimental) abaixo de 0,05, que significa que o ajuste residual não seguiu uma distribuição normal com nível de confiança de 95%, indicando que estes modelos apresentaram alguns desvios sistemáticos para o ajuste de valores de q do modelo em relação aos valores de q medido experimentalmente.

Baseado nos resultados cinéticos e nos estudos de acidez descritos anteriormente, há diversos argumentos que indicam que o mecanismo de adsorção do NRR e HRR com os biossorventes PW, Cr-PW, A-PW e Cr-A-PW é uma atração eletrostática, isto é, biossorventes imersos em soluções de pH 2,0 são carregados positivamente (como mostra a Tabela I para os potenciais de carga zero de todos os biossorventes), podendo atrair os grupos sulfônicos dos corantes carregados negativamente. O tempo de contato até atingir o equilíbrio é longo (aproximadamente 24 h, como mostram as FIGURAS 11 e 12), visto que os biossorventes apresentam uma estrutura com predominância de microporos com relação ao mesoporos (como visto na FIGURA 6) e pouquíssimos macroporos (como visto na FIGURA 9). Portanto o transporte de massa dos corantes do volume de solução para a superfície do biossorvente foi lento, retardando o processo de adsorção.

Para confirmar a atração eletrostática do biossorvente carregado positivamente em soluções de pH 2,0 com o corante carregado negativamente, experimentos de

dessorção foram realizados. Várias soluções contendo 0,05 a 1,5 mol.L⁻¹ de NaOH, 0,05 a 0,50 mol.L⁻¹ de KCl ou NaCl e 0,05 a 0,10 mol L⁻¹ de HCl foram testados para regenerar o biossorvente carregado com o corante como mostra a FIGURA 14.

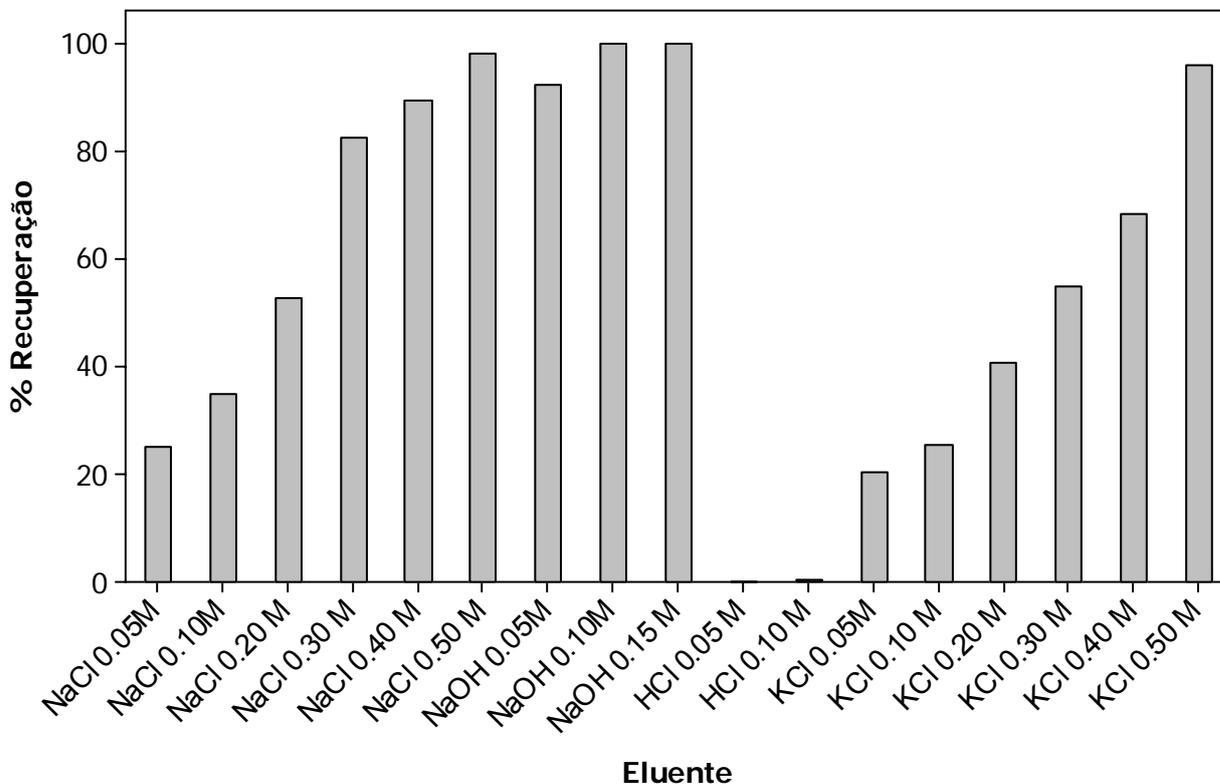


FIGURA 14 - Dessorção de NRR carregado no biossorvente A-PW. Os experimentos de dessorção foram realizados a temperatura de 25°C durante 1 h.

Pode-se mencionar que a adição de soluções com concentrações maiores que 0,05 mol.L⁻¹ de NaOH removem imediatamente os corantes da superfície dos biossorventes, por outro lado, a recuperação quantitativa do biossorvente utilizando KCl ou NaCl como uma solução regeneradora, levaram aproximadamente 1h sob agitação para acontecer.

Baseado em todas as discussões destes resultados, um mecanismo foi proposto para a remoção de NRR e HRR de soluções aquosas como descreve o FIGURA 15.

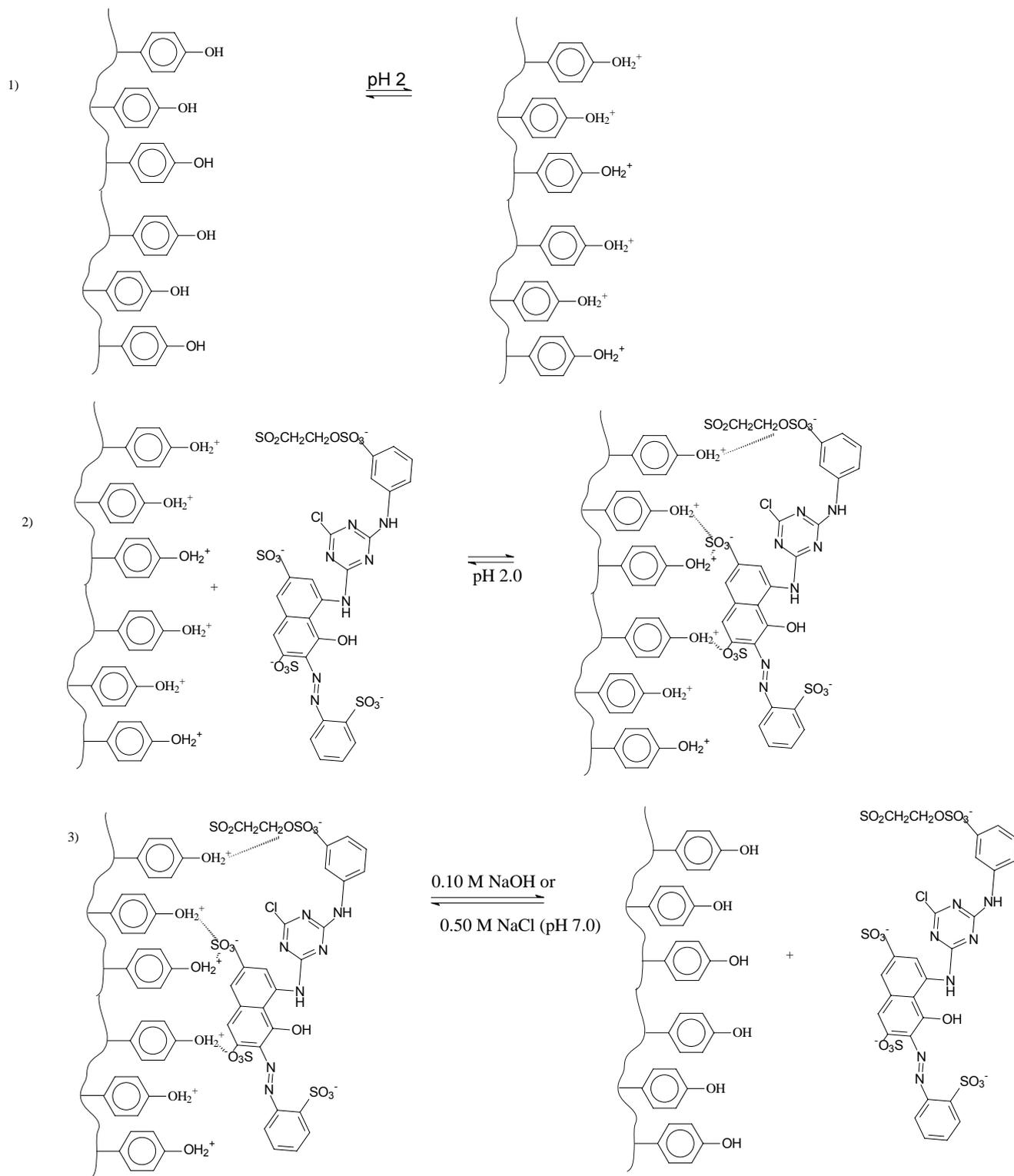


FIGURA 15 – Adsorção e remoção do NRR do biossorvente PW⁶⁴.

Primeiramente, para iniciar o processo de adsorção, o pH da solução foi ajustado em 2,0 de maneira a protonar os grupos fenólicos presentes na superfície do bioissorvente^{44,45}. Um segundo aspecto descrito pelo mecanismo, está na atração eletrostática das cargas negativas do corante (grupos sulfônicos) com as cargas positivas do bioissorvente (pH \leq 2,0). A completa regeneração do bioissorvente carregado ocorreu utilizando solução de 0,50 mol.L⁻¹ de KCl ou NaCl após aproximadamente 1h de tempo de contato ou com NaOH 0,10 mol.L⁻¹ quase que imediatamente.

Isto acentua o efeito de que o HCl empregado para remover corantes (NRR e HRR) dos bioissorventes não foi efetivo (como visto na FIGURA 14), o que corrobora para a proposta de mecanismo de adsorção apresentada na FIGURA 15.

Levando em conta as dimensões moleculares do NRR e HRR, calculadas utilizando as facilidades do software ACD/LABS versão 10.0, a difusão dos corantes HRR e NRR nos poros dos bioissorventes foi obstruída, uma vez que os comprimentos longitudinais das moléculas dos corantes não são menores que 2,0 nm e o tamanho axial é de 1,3 nm (FIGURA 16).

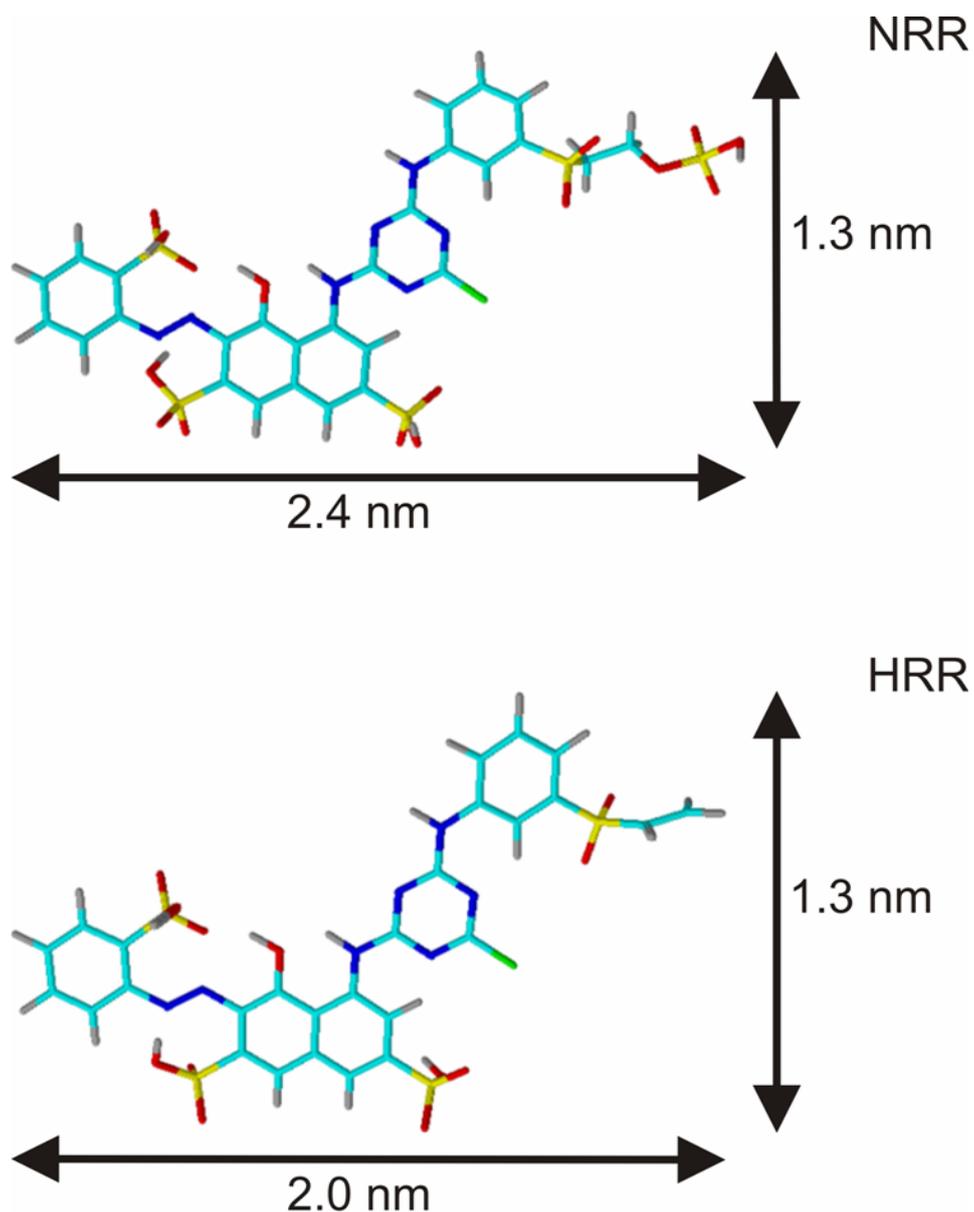


FIGURA 16 – Fórmula estrutural tridimensional otimizada do NRR e do HRR. As dimensões da molécula química foram calculadas utilizando software ACD/LABS versão 10.0.

Baseado nessas informações, pode-se observar que a maior parte das soluções dos corantes NRR e HRR utilizados neste trabalho apresentou uma cinética mais lenta quando em contato com os quatro diferentes biossorventes.

4.5 – ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO:

Neste trabalho, os experimentos de adsorção foram feitos para os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. (Ver FIGURAS 17 e 18 e Tabelas VII e VIII).

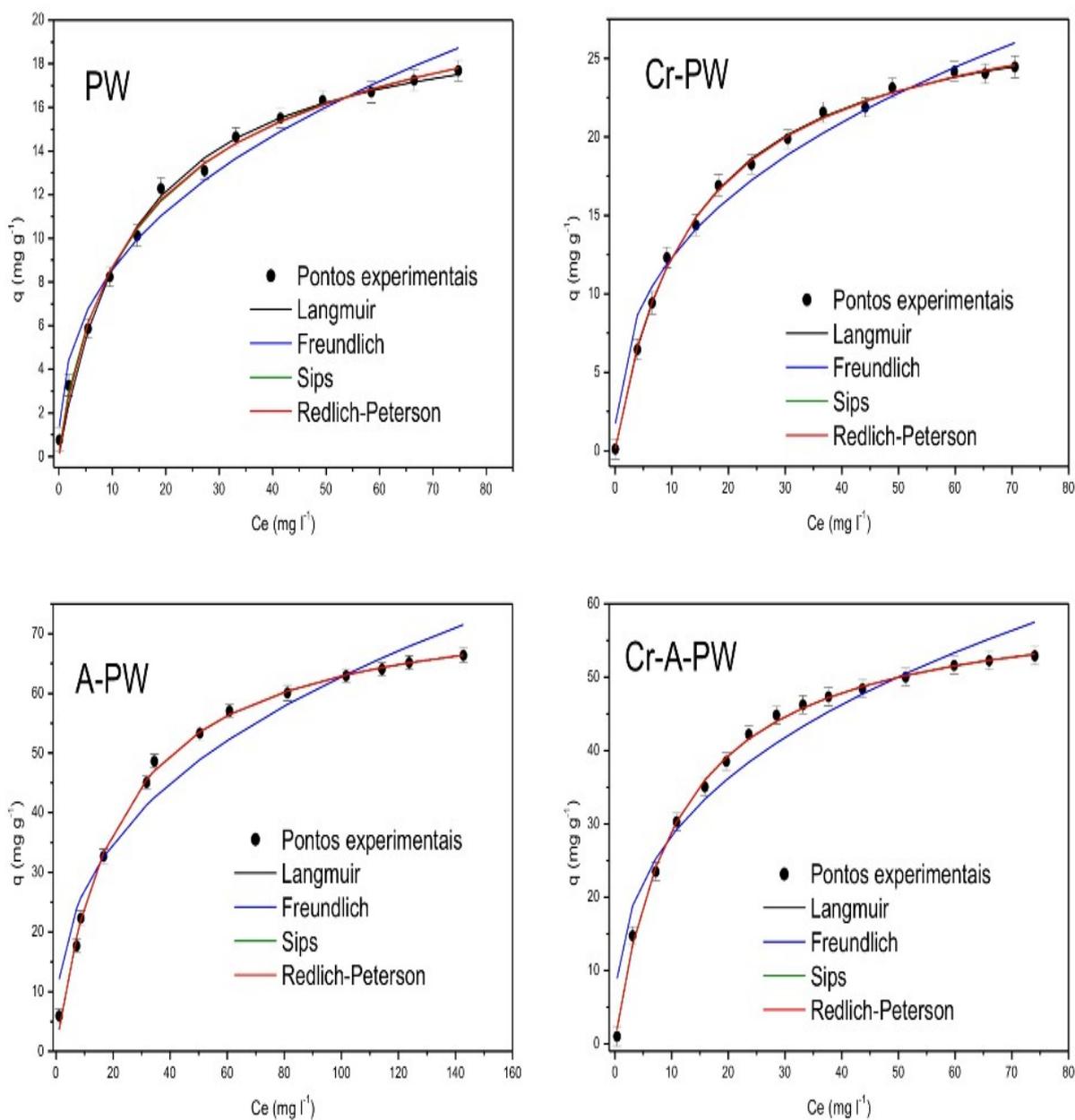


FIGURA 17 - Modelos de isotermas para remoção do HRR de soluções aquosas. Condições: concentração inicial dos corantes 25 mg L^{-1} , temperatura de 25°C , $\text{pH}=2$ e dosagem de biossorvente de $5,0 \text{ g L}^{-1}$.

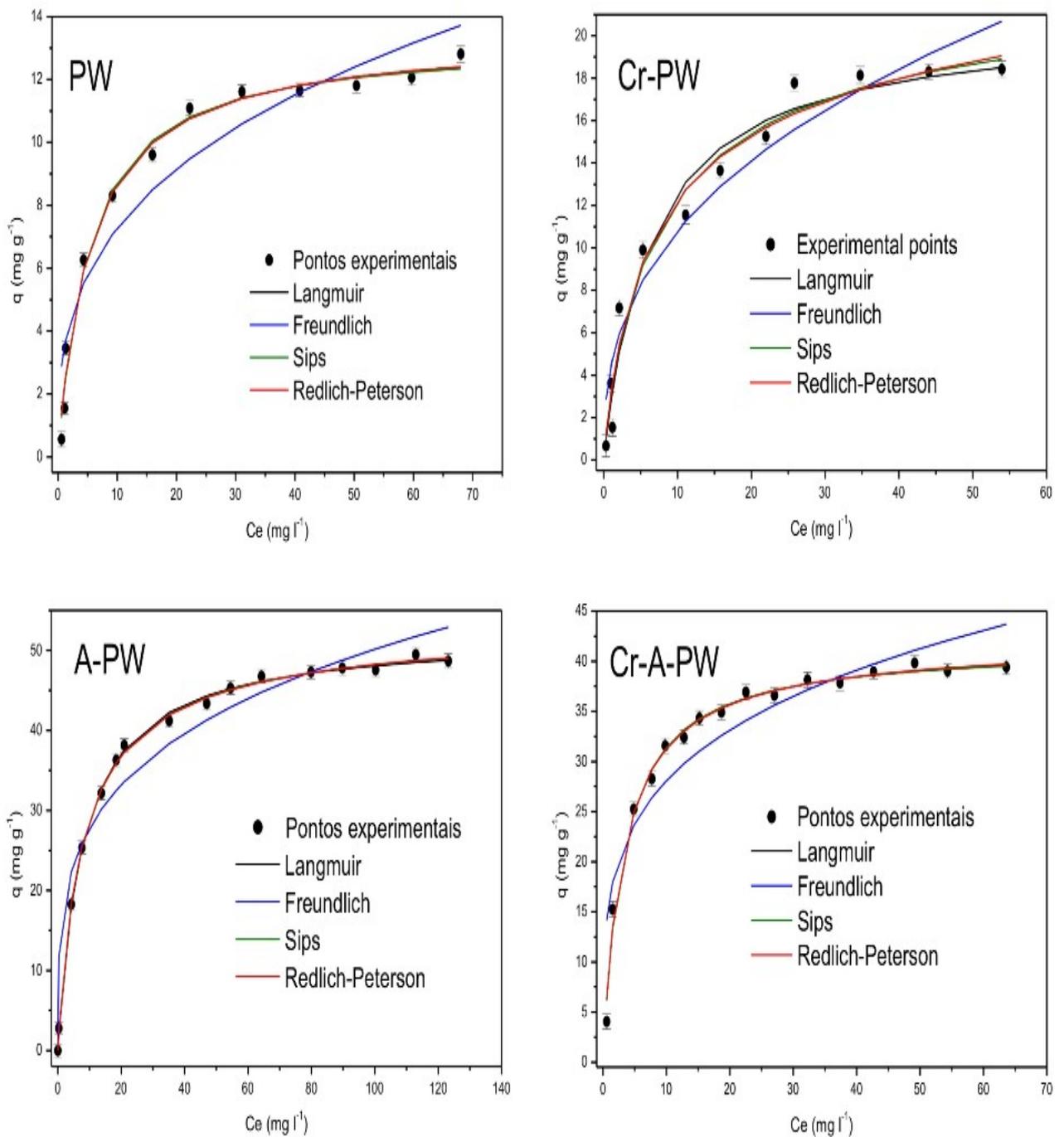


FIGURA 18 - Modelos de isotermas para remoção do NRR de soluções aquosas. Condições: concentração inicial dos corantes 25 mg L^{-1} , temperatura de 25°C , $\text{pH}=2$ e dosagem de biossorvente de $5,0 \text{ g L}^{-1}$.

Tabela VII - Parâmetros das isotermas para adsorção do NRR usando como biossorventes PW, Cr-PW, A-PW e Cr-A-PW. Condições: Temperatura fixada em 25 °C, pH=2, dosagem de adsorvente=5,0 g L⁻¹ e tempo de contato fixado em 24 h.

	NRR			
	PW	Cr-PW	A-PW	Cr-A-PW
Langmuir				
Q _{max} (mg g ⁻¹)	13.4	20.7	51.9	41.6
K _L (L mg ⁻¹)	0.184	0.155	0.124	0.308
R ²	0.9876	0.9710	0.9987	0.9919
Resíduo	0.0394	-0.0321	-0.0468	0.0459
Desvio Padrão	0.486	1.143	0.581	0.890
Probabilidade	0.718	0.956	0.274	0.438
Freudlich				
K _F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n})	3.41	4.47	15.37	16.2
N	3.03	2.60	3.90	4.18
R ²	0.9120	0.9372	0.9516	0.8687
Resíduo	0.116	0.1716	0.2356	0.164
Desvio Padrão	1.30	1.67	3.53	3.58
Probabilidade	0.558	0.319	0.383	0.064
Sips				
Q _{max} (mg g ⁻¹)	13.2	22.7	53.0	41.5
K _S ((mg L ⁻¹) ^{-1/n})	0.178	0.163	0.139	0.307
n	0.958	1.17	1.07	0.995
R ²	0.9878	0.9733	0.9989	0.9919
Resíduo	0.0269	0.0424	-8.81.10 ⁻³	0.0435
Desvio Padrão	0.483	1.096	0.530	0.890
Probabilidade	0.628	0.872	0.896	0.468
Redlich-Peterson				
K _{RP} (L g ⁻¹)	2.46	4.12	6.97	13.3
a _{RP} (mg L ⁻¹) ^{-β}	0.184	0.300	0.149	0.332
β	0.999	0.895	0.977	0.990
R ²	0.9876	0.9740	0.9989	0.9920
Resíduo	0.0395	0.04286	-0.0267	0.0568
Desvio Padrão	0.486	1.082	0.537	0.883
Probabilidade	0.717	0.809	0.690	0.212

Tabela VIII - Parâmetros das isotermas para adsorção do HRR usando como biossorventes PW, Cr-PW, A-PW e Cr-A-PW. Condições: Temperatura fixada em 25 °C, pH=2, dosagem de adsorvente=5,0 g L⁻¹ e tempo de contato fixado em 24 h.

	HRR			
	PW	Cr-PW	A-PW	Cr-A-PW
Langmuir				
Q _{max} (mg g ⁻¹)	20.8	29.3	76.5	61.1
K _L (L mg ⁻¹)	0.0703	0.0726	0.0464	0.0904
R ²	0.9946	0.9980	0.9978	0.9982
Resíduo	-0.0995	-3.91.10 ⁻³	-0.109	0.03120
Desvio Padrão	0.399	0.3347	0.947	0.641
Probabilidade	0.265	0.844	0.053	0.897
Freudlich				
K _F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n})	3.52	5.12	11.7	12.6
N	2.58	2.62	2.74	2.83
R ²	0.9802	0.9744	0.9547	0.9489
Resíduo	0.07590	0.1229	0.3523	0.327
Desvio Padrão	0.786	1.19	4.29	3.44
Probabilidade	0.733	0.293	0.556	0.455
Sips				
Q _{max} (mg g ⁻¹)	24.0	29.9	76.5	61.3
K _S ((mg L ⁻¹) ^{-1/n})	0.0882	0.0763	0.0464	0.0916
N	1.24	1.04	1.00	1.01
R ²	0.9969	0.9981	0.9978	0.9982
Resíduo	-0.0376	3.91.10 ⁻³	-0.108	0.0376
Desvio Padrão	0.309	0.329	0.947	0.640
Probabilidade	0.224	0.203	0.052	0.921
Redlich-Peterson				
K _{RP} (L g ⁻¹)	1.87	2.23	3.55	5.52
a _{RP} (mg L ⁻¹) ^{-β}	0.147	0.0858	0.0464	0.0904
β	0.890	0.9732	1.00	1.00
R ²	0.9958	0.9981	0.9978	0.9982
Resíduo	-0.0641	2.89.10 ⁻³	-0.109	0.0312
Desvio Padrão	0.356	0.327	0.947	0.641
Probabilidade	0.205	0.183	0.053	0.897

Baseado na análise residual, os parâmetros de equilíbrio obtidos dos modelos de isoterma de adsorção foram bem ajustados para todos os bioissorventes, com exceção do modelo de Freundlich, que apresentou um máximo de desvio padrão de $4,29 \text{ mg g}^{-1}$, por outro lado o máximo de desvio padrão obtido para os outros três modelos foi de $1,14 \text{ mg g}^{-1}$.

Observou-se ainda que as isotermas de Sips e Redlich-Peterson apresentaram melhores ajustes. Entretanto, o modelo de Langmuir, também mostrado acima, apresentou resíduos próximo a zero, um desvio padrão com valor baixo e uma probabilidade maior que 0,05.

Por isso, ressalta-se a importância da análise residual para a interpretação dos dados das isotermas. Quando a distribuição residual acompanha uma tendência normal, deduz-se que o modelo não apresenta um desvio sistemático⁶⁰. Este fato também pode ser observado para os modelos de isoterma de Sips e Redlich-Peterson bem como para o modelo de isoterma de Langmuir (FIGURAS 17 e 18).

Pelas Tabelas VII e VIII, foi observado que a capacidade máxima de adsorção para o corante HRR foi significativamente maior que a adsorção do corante NRR para todos os quatro bioissorventes empregados. Também se observou que as capacidades máximas de bioissorção decrescem na ordem A-PW > Cr-A-PW > Cr-PW > PW, para ambos corantes (NRR e HRR).

Esta foi exatamente a mesma ordem crescente do potencial de carga zero para estes bioissorventes (ver Tabela III), reforçando a hipótese do mecanismo eletrostático, já discutido anteriormente.

Além deste mecanismo, o tamanho do volume de poros e a área superficial específica dos bioissorventes devem representar um modelo de bioissorção de corantes, desde que estes parâmetros sejam crescentes significativamente para Cr-PW e Cr-A-PW quando comparados com PW. Este fato associado ao potencial de carga zero, explicam a alta capacidade de adsorção do Cr-PW e Cr-A-PW em relação ao PW para a adsorção de ambos corantes NRR e HRR.

Além disso, o cromo presente nos bioissorventes está fortemente aderido às fibras do pinhão e se encontra no estado de oxidação $3+$, visto que o Cr (VI) é reduzido a Cr(III) pela biomassa, como reportado anteriormente em trabalho realizado pelo grupo de pesquisa⁴⁴. A quantidade de Cr(III) ligado às fibras de pinhão, utilizando uma concentração inicial de 500 mg L^{-1} de solução de dicromato,

era de aproximadamente 80 mg g^{-1} , e o Cr(III) reduzido ligado ao biossorvente não foi liberado para as soluções aquosas durante os experimentos de adsorção.

Considerando que o mecanismo de adsorção é eletrostático, o Cr-PW e Cr-A-PW, devem estar presentes na superfície da fibra com carga positiva mais disponível, portanto se espera que estes adsorventes de baixo custo possam apresentar uma alta capacidade de sorção, maior do que as de amostras de pinhão não modificado.

5. CONCLUSÕES:

O resíduo de pinhão é um material regionalmente disponível e de baixo custo, que pode ser utilizado como biossorvente alternativo para remoção de corantes reativos tanto nas formas não-hidrolisada (NRR) e hidrolisada (HRR) em soluções aquosas. A capacidade de adsorção de resíduos de pinhão para corantes que contenham grupos sulfônicos assim como os corantes reativos, podem ter seu desempenho melhorado a partir de um tratamento químico das fibras de pinhão com ácido.

Alternativamente, a capacidade de adsorção dos resíduos de pinhão pode ser melhorada com o tratamento com cromo. Deve ser enfatizado que grandes quantidades de resíduos de pinhão carregados com cromo são produzidos no tratamento de efluentes que descartem íons Cr(VI). Portanto, este trabalho propôs uma aplicação ecologicamente correta para o resíduo de pinhão carregado com cromo para remoção de corantes têxteis de efluentes aquosos.

O biossorvente PW foi caracterizado por espectroscopia vibracional de FTIR indicando a presença de grupos OH. Este dados puderam também ser confirmados por titulações convencionais onde valores quantitativos de grupos fenólicos foram medidos ($1,86 \text{ mmol g}^{-1}$) no biossorvente.

A curva de distribuição do tamanho dos poros e a SEM dos quatro biossorventes empregados indicaram que os biossorventes podem ser considerados como uma mistura de microporos e mesoporos, com predominância de estrutura microporosa. Estes resultados corroboraram para a cinética de adsorção lenta do NRR e do HRR pelos quatro biossorventes.

A adsorção de NRR e HRR depende do pH e do tempo de contato. O melhor

valor de pH para adsorção de corantes foi 2,0 e o tempo de contato com agitação necessária para o alcance do equilíbrio foi 24 h. Há vários indicativos de que o mecanismo de adsorção dos corantes reativos NRR e HRR por PW, CR-PW, A-PW e Cr-A-PW, podem ser por atração eletrostática do bioissorvente carregado positivamente em pH 2,0 (desde que o potencial de carga zero para todos bioissorventes é menor que 3,41) com corantes carregados negativamente. Os modelos cinéticos de Elovich e pseudo-segunda ordem ajustaram apropriadamente os dados, apresentando boas análises residuais quando comparados a outros modelos cinéticos. Além disso, a recuperação quase instantânea de corantes NRR e HRR por bioissorventes carregados por adição de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, corroboraram para que o mecanismo de adsorção é por atração eletrostática.

Os modelos de isothermas foram obtidos empregando os modelos de isothermas de Lagmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, que foram devidamente avaliados por uma distribuição normal de resíduos, obtendo desvio padrão máximo abaixo de 1,14 mg g⁻¹, indicando que o valor de q obtido pelo ajuste dos modelos de isothermas foi quase o mesmo dos valores de q medidos experimentalmente. A capacidade de adsorção de NRR e HRR nos sistemas estudados decresce de A-PW > Cr-A-PW > Cr-PW > PW. Esta foi exatamente a ordem crescente do potencial de carga zero (pH) para os bioissorventes, reforçando a hipótese do mecanismo de adsorção por atração eletrostática. Além deste mecanismo, a distribuição do volume de poros e a área superficial específica dos bioissorventes devem contribuir para a bioissorção de corantes, visto que estes parâmetros são significativamente maiores para Cr-PW e Cr-A-PW quando comparados com PW. Essas explicações também corroboram para a alta capacidade de adsorção do Cr-PW e Cr-A-PW em relação ao PW para adsorção dos corantes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Delamare,F.; Guineau,B., *Colour - Making and using dyes and pigments*. Thanos and Hudson, **2000**.
2. Costa, A.M.A., *Química*, **2007**, 105,31-35.
3. Guaratini, C.C.I.; Zanoni, M.V.B.; *Química Nova*, **2000**, 23, 71-78.
4. Index Colour (© Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colourists), **2002**.
5. Classificação dos Corantes. Dados fornecidos pela Associação Brasileira de Química. Disponível em: www.abiquim.org.br/corantes/corclassificacao.asp, acessado em novembro de **2007**.
6. Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. *Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil*. Recife: CPRH/GTZ, **2001**,125p
7. Asku,Z. , *Process Biochemistry*, **2005**, 40, 997-1026.
8. Matyjas, E.; Rybicki, E.; *Autex Research Journal*. **2003**, 3, 90-95.
9. Kimura, I.Y.; Gonçalves Jr.,A.C.; Stolberg, J.; Laranjeira, M.C.M.; Fávere, V.T., *Polímero:Ciência e Tecnologia*,**1999**, 51-57.
10. Gregory, A.R.; Elliot, S.; Kluge, P.; *Journal of Applied Toxicology*. **1991**,1, 308-313.
11. Bae, J.S.; Freeman, H.S.; *Dyes and Pigments*. **2007**, 73,81-85.
12. Sponza, D.T.; *Journal of Hazardous Materials*. **2006**, 138, 438 - 447.
13. Pavan, F.A.; Gushikem, Y.; Mazzocato, A.S.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C.; *Dyes and Pigments*. **2007**, 72, 256-266.
14. Crini, G., *Bioresource Technology*, **2005**, 97, 1061-1085.
15. Seshadri, S.; Bishop, P.I. ;Agha, A.M.; *Waste Management*. **1994**, 15, 127-137.
16. Forgacs, E.;Cseháti, T.; Oros, G.; *Environment International*. **2004**, 30,953-971.
17. Golob, V.; Vinder, A.; Simonic, M.; *Dyes and Pigments*. **2005**, 67,93-97.
18. Oguz, E.; Keskinler ,B.; Celik, Z.; *Dyes and Pigments*. **2005**, 64,101-108.
19. Józwiak, W.K.; Mitros, M.; Kaluzna-Czaplinska, J.; Tosik, R.; *Dyes and Pigments*. **2007**, 74, 9-16.

20. Rajkumar, D.; Song, B.J.; Kim, J.G.; *Dyes and Pigments*. **2007**, 72, 1-7.
21. Mo, J.H.; Lee, Y.H.; Kim, J.; Jeong, J.Y.; Jegal, J.; *Dyes and Pigments*, in press.10.1016/j.dyepig.2006.09.007.
22. Lorenc-Grabowska, E.; Gryglewicz, G.; *Dyes and Pigments*. **2007**, 74, 34 - 40.
23. Chun, H.; Yizhong, W.; *Chemosphere*. **1999**,39,2107-2115.
24. Dinçer, A.R.; Günes, Y. ;Karakaya, N.; Günes, E.; *Bioresource Technology*. **2007**, 98, 834–839.
25. Tseng, R.L.; Tseng, S.K.; Wu, F.; *Colloids and Surfaces A*. **2006**, 279,69–78.
26. Órfão, J.J.M.; Silva, A.I.M.; Pereira, J.C.V.; Barata, A.S.; Fonseca, I.M.; Faria, P.C.C.; Pereira, M.F.R.; *Journal of Colloid and Interface Science*. **2006**, 296, 480–489.
27. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P., *Bioresource Technology*, **2001**,77, 247–55.
28. Ho, Y.S.; Chiu, W.T.; Wang, C.C.; *Bioresource Technology*. **2005**, 96, 1285-91.
29. Hoa, Y.S.; Chiang, T.H.; Hsueh, Y.M.; *Process Biochemistry*. **2005**, 40, 119-124.
30. Garg, V.K.; Amita, M.; Kumar, R.; Gupta, R.; *Dyes and Pigments*. **2004**, 63, 243-250.
31. Bhatnagar, A.; Jain, A.K.; Mukul, M.K.; *Environmental Chemistry Letters*. **2005**, 2,199-202.
32. Chu, W.; *Water Research*. **2001**, 35, 3147-3152.
33. Al-Ghouti, M.A.; Kraishah, M.A.M.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N.; *Journal of Environmental Management*. **2003**, 69, 229-238.
34. Atun, G.; Hisarli, G.; Sheldrich, W.S.; Muhler, M.; *Journal of Colloid and Interface Science*. **2003**, 261, 32-39.
35. Robinson, T.; Chandran, B.; Nigam, P.; *Water Research*. **2002**,36, 2824-2830.
36. Janos, P.; Buchtová, H.; Rýznarová, M.; *Water Research*. **2003**,37, 4938-4944.
37. Low, K.S.; Lee, C.K.; Tan, K.K.; *Bioresource Technology*. **1995**, 52, 79-83.
38. Sivaraj, R.; Namasivayam, C.; Kadirvelu, K.; *Waste Management*. **2001**,21, 105-110.
39. Gong R, Ding Y, Li M, Yang C, Liu H, Sun Y. *Dyes and Pigments*. **2005**,64,187-192.

40. Aksu, Z.; Tezer, S.; *Process Biochemistry*. **2005**,40, 1347-1361.
41. Trung, T.S.; Chuen-How, N.G.; Stevens, W.F.; *Biotechnology Letters*. **2003**,25,1185-1190.
42. Hirata, M.; Kawasaki, N.; Nakamura, T.; Matsumoto, K.; Kabayama, M.; Tamura, T.; Tanada, S.; *Journal of Colloid and Interface Science*. **2002**,254,17-22.
43. Chou, K.S.; Tsai, J.C.; Lo, C.T.; *Bioresource Technology*. **2001**,78, 217- 219.
44. Brasil, J.L.; Ev, R.R.; Milcharek, C.D.; Martins, L.C.; Pavan, F.A.; dos Santos, Jr. A.A.; Dias, S.L.P.; Dupont, J.; Noreña, C.P.Z.; Lima, E.C.; *Journal of Hazardous Materials*. **2006**,133,143-153.
45. Lima, E.C.; Royer, B.; Vagheti, J.C.P.; Brasil, J.L.; Simon, N.M.; dos Santos, Jr. A.A.; Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Benvenuti, E.V.; da Silva, E.A.; *Journal of Hazardous Materials*. **2007**,140, 211- 220
46. Aquino, F.M.; *Cultivo da Araucaria angustifolia : Análise de viabilidade econômica-financeira*. BRDE, **2005**, 53p.
47. Largegren, S.; *Handlingar*. **1898**, 24, 1-39
48. Ho, Y.S.; McKay, G.M.; *Process Biochemistry*. **1999**, 34,451-465.
49. Perez-Marin, A.B.; Meseguer-Zapata, V.; Ortuño, J.F.; Aguilar, M.; Sáes, J.; Lloréns, M.; *Journal of Hazardous Materials*. **2007**,139, 122-131.
50. Langmuir, I., *Journal of Am Chemical Society*, **1918**, 40, 1361-1403.
51. Freundlich, H.M.F., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1906**, 57A, 385-470.
52. Sips, R., *Journal of Chem Phys* **1948**, 16, 490-495.
53. Redlich, O., Peterson, D.L., *Journal of Phys Chem* 1959, 63, 1024-1027.
54. Vagheti, J.C.P.; Zat, M.; Bentes, K.R.S.; Ferreira, L.S.; Benvenuti, E.V.; Lima, E.C.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2003**,18,376-380.
55. Arenas, L.T.; Vagheti, J.C.P.; Moro, C.C.; Lima, E.C.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; *Material Letters*. **2004**,58, 895-898.
56. Lima, E.C.; Krug, F.J.; Ferreira, A.T.; Barbosa, Jr. F.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1999**, 14, 269-274.
57. Association of Analytical Chemists. *Official methods of analysis of the association of official analytical chemists*. 20^aed. **1975**.

58. Vaghetti, J.C.P.; Zat, M.; Bentes, K.R.S.; Ferreira, L.S.; Benvenutti, E.V.; Lima, E.C.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2003**,18,376-380.
59. Arenas, L.T.; Vaghetti, J.C.P.; Moro, C.C.; Lima, E.C.; Benvenutti, E.V.; Costa, T.M.H.; *Material Letters*. **2004**,58, 895-898.
60. 48. Passos, C.G.; Ribaski, F.; Simon, N.M.; dos Santos Jr, A.A.; Vaghetti, J.C.P.; Benvenutti, E.V.; Lima, E.C.; *Journal of Colloid Interface Science*. **2006**, 302, 396-407.
61. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; *Saunders Golden Sunburst Series, 2nd edition*. New York, **1996**.
62. Pavan, F.A.; Lima, I.S.; Lima, E.C.; Airoldi, C.; Gushikem, Y.; *Journal of Hazardous Materials*. **2006**,137,527-533.
63. Roberts, J.D.; Caserio, M.C.; *Basic Principles of Organic Chemistry, second edition*. W.A. Benjamin Incorporation, London **1977**.
64. Solomons, T.W.G., *Química Orgânica, volume 2, 1986*.