



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

MARILICE BRETANHA SILVEIRA

**APLICAÇÃO DE BIOMASSA VEGETAL COMO MATERIAL ADSORVENTE DE
CORANTES SINTÉTICOS EM MEIO AQUOSO**

Bagé

2013

MARILICE BRETANHA SILVEIRA

**APLICAÇÃO DE BIOMASSA VEGETAL COMO MATERIAL ADSORVENTE EM
CORANTES SINTÉTICOS DE MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós – Graduação Stricto Sensu em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientador Prof. Dr. Flávio André Pavan

Bagé

2013

MARILICE BRETANHA SILVEIRA

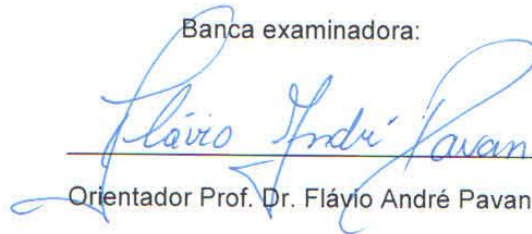
**APLICAÇÃO DE BIOMASSA VEGETAL COMO MATERIAL
ADSORVENTE DE CORANTES SINTÉTICOS EM MEIO
AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós – Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia

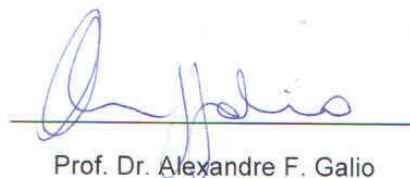
Área de concentração: Materiais

Dissertação defendida e aprovada em: 23 de agosto de 2013.

Banca examinadora:


Orientador Prof. Dr. Flávio André Pavan


Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky


Prof. Dr. Alexandre F. Galio

Dedico esta dissertação ao meu amado filho
Alexandre Pereira Vieira Filho por toda
compreensão e amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Flávio André Pavan, o qual sou extremamente grata por ter me orientado desde a graduação. Agradeço pelo incentivo, confiança e amizade.

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

Aos colegas de laboratório e aos demais colegas da Universidade Federal do Pampa pela amizade e coleguismo.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos Professores membros da Banca examinadora pelas valiosas contribuições ao trabalho.

A Fapergs pela bolsa concedida durante o mestrado

RESUMO

O presente estudo descreve a preparação, caracterização e aplicação de novos adsorventes naturais, biomassa da casca da romã (BCR) e a biomassa da semente de caqui (BSC) na remoção dos corantes sintéticos Cristal Violeta (CV) e Azul de Toluidina (AT) em solução aquosa. As habilidades dos novos adsorventes foram estudadas através do procedimento de adsorção em batelada a temperatura de 25 °C. Os adsorventes foram caracterizados por Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TGA), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio usando os métodos BET e BJH. A técnica de FTIR mostrou a presença de grupos funcionais na superfície dos adsorventes como COOH, OH e C=O responsáveis pela adsorção dos corantes. As análises das micrografias eletrônicas mostraram a diferença nas morfologias estruturais dos adsorventes antes e depois do processo de adsorção. Parâmetros como pH da solução, tempo de contato e dosagem de adsorvente foram otimizados para as melhores condições de adsorção dos adsorventes. As isotermas de adsorção foram obtidas a 25 °C os dados experimentais ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. A cinética de adsorção foi estudada através dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e quimissorção de Elovich. Os resultados obtidos mostram a viabilidade da aplicação dos novos adsorventes na remoção de corantes sintéticos de meio aquoso.

PALAVRAS - CHAVES: Biomassa vegetal, Corantes Sintéticos, Adsorção

ABSTRACT

The present study describes the preparation, characterization and application of new natural adsorbents, pomegranate bark biomass (BCR) and the biomass of the seed of persimmon (BSC) in the removal of synthetic dyes crystal violet (CV) and toluidine blue (AT) aqueous solution. The skills of new adsorbents were studied through the procedure in batch adsorption temperature of 25 °C. The adsorbents were characterized by vibrational spectroscopy in the infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TGA), Microscopy scanning electron (SEM) and adsorption-desorption isotherms of nitrogen using the BET and BJH methods. The technique FTIR showed the presence of functional groups on the surface of adsorbents such as COOH, OH and C = O responsible for adsorption of the dyes. The analysis of electron micrographs showed structural differences in the morphologies of the adsorbents before and after the adsorption process. Parameters as solution pH, contact time and adsorbent dosage were optimized for better adsorption of the adsorbents. The adsorption isotherms were obtained at 25 °C the experimental data fitted to Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich-Peterson. The adsorption kinetics was studied using kinetic models of pseudo-first order and pseudo-second order Elovich chemisorption. The results show the feasibility of applying the new adsorbents for the removal of synthetic dyes from the aqueous medium.

KEYWORDS: Biomass vegetable , Synthetic dyes, Adsorption

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos corantes quanto à sua estrutura química (Colour Index).....	16
Tabela 2- Classificação dos corantes segundo a classe química.....	21
Tabela 3- Classificação segundo a utilização por substrato.....	22
Tabela 4- Instrumentação utilizada com modelo e origem.....	40
Tabela 5- Representação esquematizada da dessorção	49
Tabela 6- Características da BCR.....	53
Tabela 7- Parâmetros cinéticos de bioadsorção do CV no BCR.....	61
Tabela 8- Parâmetros das isothermas de adsorção do CV no BCR e valores de χ^2	64
Tabela 9- Características da BSC.....	68
Tabela 10- Valores das constantes cinéticas e da função erro χ^2	75
Tabela 11- Valores das constantes de equilíbrio e do χ^2	77
Tabela 12- Comparação das capacidades máximas de adsorção de outros adsorventes para remoção dos corantes CV e AT.....	81
Tabela 13 - Resultados da eficiência de remoção do corante AT com BSC e o corante CV com BCR em amostras de efluentes sintéticos.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS

B.E.T- Brunauer, Emmett and Teller

B.J.H - Barret, Joyner and Halenda

BCR – biomassa casca do romã

BSC – biomassa semente de caqui

Co – concentração inicial do corante (mg L^{-1})

Ce – concentração do corante no equilíbrio (mg L^{-1})

m – massa do adsorvente (g)

V – volume do corante colocado em contato com o adsorvente (L)

t – tempo de contato (min)

kf – constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

qt – quantidade máxima de analito adsorvida (mg g^{-1})

qe – capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})

ks – constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

ho- taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

Qmax – capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1})

KL – constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1})

nf – expoentes adimensionais da equação de Freundlich

KF – constante de Freundlich [$\text{mg g}^{-1} (\text{mgL}^{-1})^{-1/n}$]

pHPCZ – pH do potencial de carga zero

qi modelo – valor de q conforme modelo ajustado

Ci – concentração inicial do corante em solução (mg L^{-1})

Cf – concentração final do corante em solução (mg L^{-1})

R² – coeficiente de correlação

AR-P – constante da isoterma de Redlich-Peterson [$(\text{L mg}^{-1}) \beta$]

KR-P – Redlich-Peterson isotherm constant (L mg^{-1})

CV – Cristal Violeta

AT – Azul de Toluidina

β – constante de Elovich (g mg^{-1})

β RP – constante de Redlich-Peterson

α – taxa de adsorção inicial (mg g min^{-1})

χ^2 – qui-quadrado estatístico

C.I. - Colour Index

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 ENQUADRAENTO TEÓRICO - ESTADO DAS ARTES.....	15
2.1 Corantes.....	15
2.2 Classificação dos corantes.....	16
2.2.1 Corantes ácidos.....	17
2.2.2 Corantes básicos.....	18
2.2.3 Corantes mordentes.....	18
2.2.4 Corantes diretos.....	18
2.2.5 Corantes dispersivos.....	19
2.2.6 Corantes reativos.....	19
2.2.7 Corantes sulforosos.....	19
2.2.8 Corantes a cuba.....	20
2.2.9 Corantes azóicos.....	20
2.2.10 Corantes pré - metalizados	20
2.2.11 Corantes branqueadores	21
2.2.12 Corantes de enxofre	21
2.3 Corantes e toxicidade	23
2.4 Tratamentos para a remoção de corantes em água	24
2.4.1 Tratamento biológico	25
2.4.2 Tratamento químico	25
2.4.3 Tratamento físico – químico	25
2.4.3.1 Adsorção	26
3 USO DE BIOMASSA NA REMOÇÃO DE CORANTES	27
3.1 Biomassas utilizadas como adsorvente no presente estudo	27
3.1.1 Romã	27
3.1.2 Caqui	28
4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO	30
4.1 Modelos cinéticos de adsorção	30
4.1.1 Modelo cinético de pseudo- primeira ordem	30
4.1.2 Modelo cinético de pseudo- segunda ordem	30

4.1.3 Modelo cinético de Elovich	31
4.2 Modelos de isotermas de adsorção	32
4.2.1 Isoterma de Langmuir	32
4.2.2 Isoterma de Freundlich	33
4.2.3 Isoterma de Sips	33
4.2.4 Isoterma de Redlich – Peterson	34
5 OBJETIVOS	35
5.1 Objetivo geral	35
5.2 Objetivos específicos	35
6 HIPÓTESES E JUSTIFICATIVAS DA ESCOLHA DO TRABALHO PROPOSTO	36
7 PARTE EXPERIMENTAL	39
7.1 Âmbito do trabalho	39
7.2 Concepção experimental	39
7.3 Instrumentação e consumíveis	40
7.3.1 Instrumentação	40
7.3.2 Consumíveis	41
7.4 Coleta e Preparo das biomassas de BCR e BSC	41
7.5 Caracterização dos adsorventes	43
7.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	43
7.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
7.5.3 Titulação de Boehm	44
7.5.4 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (BET)	45
7.5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	45
7.6 Estudos de adsorção dos corantes cristal violeta (CV) e Azul de Toluidina (AT) nas biomassas <i>in natura</i> da romã e semente de caqui.....	46
7.7 Espectroscopia no Visível	47
7.8 Métodos de confirmação quantitativo	48
7.8.1 Linearidade	48
7.8.2 Precisão	48
7.8.3 Limite de detecção e quantificação	48

7.9 Estudos de dessorção	49
7.10 Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio	50
8 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	51
8.1 Análise dos corantes	51
8.2 Caracterização da BCR	52
8.3 Estudos de adsorção do CV na BCR	57
8.3.1 Influência do pH	57
8.3.2 Influência da dosagem de adsorvente	58
8.3.3 Influência do tempo de contato e concentração inicial do corante	59
8.3.4 Estudos cinéticos de adsorção do CV na BCR	60
8.3.5 Estudos de equilíbrio	64
8.3.6 Estudos de dessorção do CV na BCR	66
8.4 Caracterização da BSC	67
8.5 Estudos de adsorção do AT na BSC	72
8.5.1 Influência do pH	72
8.5.2 Influência da dosagem de adsorvente	73
8.5.3 Influência tempo de contato e concentração inicial do corante	74
8.5.4 Estudos cinéticos de adsorção do AT na BSC	74
8.5.5 Estudos de equilíbrio	76
8.5.6 Estudos de dessorção do AT	78
9 PROPOSTA DO MECANISMO DE ADSORÇÃO DOS CORANTES CV E AT NOS ADSORVENTES BCR E BSC	80
10 COMPARAÇÃO DOS ADSORVENTES BCR E BSC COM OUTROS ADSORVENTES	81
11 APLICAÇÃO DOS ADSORVENTES INVESTIGADOS EM ÁGUAS SINTÉTICAS	83
12 TRATAMENTO DOS REJEITOS LÍQUIDOS GERADOS NO LABORATÓRIO DURANTE OS EXPERIMENTOS	85
13 CONCLUSÕES	86
14 TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

Além da indústria têxtil, outras indústrias como, farmacêuticas, de plásticos e borrachas são consideradas por muitos ambientalistas como sendo uma das mais potenciais fontes de contaminação de ecossistemas hídricos. Esse cenário retratado deve-se a fatores como o expansivo crescimento demográfico populacional mundial associado à necessidade de inovação tecnológica na busca de novos produtos cada vez mais contextualizados no que chamamos de sustentabilidade [1].

Entre as espécies nocivas geradas nos efluentes das indústrias estão os corantes. A presença de corantes em águas mesmo quanto em pequenas concentrações químicas ($< 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) além de ser facilmente perceptível ao olho humano produzindo poluição visual ao meio, compromete toda a forma de vida aquática presente [2].

Corantes presentes em sistemas aquáticos interferem no processo mais importante realizado pela flora aquática, pois impedem a penetração da luz na água dificultando a fotossíntese das vegetações presentes no sistema. Além disso apresentam alta toxicidade, podendo causar problemas como alergias, dermatites e irritações cutâneas (mutagênicas e carcinogênicas) quando em contato com o ser humano [3].

Efluentes contaminados de corantes são uma preocupação já que os mesmos possuem alta estabilidade, são resistentes à luz e a agentes oxidantes moderados, por estes motivos não são tratados por métodos convencionais de decomposição aeróbica ou anaeróbica [4].

Diferentes procedimentos podem ser empregado como por exemplo, coagulação, floculação, filtração por membranas, degradação eletroquímica e adsorção em carvão ativado para o tratamento de águas contaminadas por corantes [5].

Entre os procedimentos para a remoção de corantes têxteis de águas, a adsorção tem sido mais usual devido a boa eficiência, facilidade operacional e a possibilidade de reuso do adsorvente e do adsorvato após adsorção [6].

Os carvões ativados são os adsorventes mais utilizados para este fim, por apresentarem alta área superficial e porosidade desenvolvida [6,7,8]. Por serem de

custo elevado os carvões ativados ainda são de difícil utilização em larga escala industrial, o que tem conduzido o desenvolvimento de novos produtos adsorventes, de custo inferior ao do carvão ativado. Diante disso, vem crescendo o interesse na descoberta de novos materiais com propriedades sortivas e de baixo custo operacional que possam ser alternativos ao carvão ativo em processos de adsorção [9,10].

O número de relatos científicos que mostram a utilização de materiais sortivos provenientes da biomassa vegetal em processos de sorção vem aumentando significativamente. Dentre as biomassas vegetais usadas em processos de sorção de corantes podemos citar: de arroz [11], casca de maracujá amarelo [12], casca de jaca [13] etc.

O presente estudo propõe a utilização das biomassas *in natura* do fruto da romã (*Punica granatum*) e do fruto do caqui (*Diospyrus kaki* L) como materiais adsorventes na remoção dos corantes catiônicos Cristal violeta e Azul de toluidina de solução aquosa.

As biomassas utilizadas nesse estudo são cultivadas em várias regiões no Brasil e também no Rio Grande do Sul como é o caso do caquizeiro [14]. Embora o cultivo da romanzeira seja de menor expressividade por se tratar de uma espécie nativa da Ásia e portanto, com restrições climáticas de adaptação, seus frutos podem ser encontrados facilmente na região de Bagé e seu entorno [15].

A presente investigação resume-se em duas etapas: Preparo e Caracterização da biomassa, Avaliação das capacidades sortivas para corantes de solução aquosa.

As capacidades sortivas da biomassa da romã e da biomassa da semente do caqui para a remoção dos corantes Cristal Violeta e Azul de Toluidina de solução aquosa foram investigadas pelo procedimento em batelada a 25 °C. Estudos cinéticos e de equilíbrio foram realizados.

2 ENQUADRAMENTO TEÓRICO- ESTADO DAS ARTES

2.1 Corantes

A utilização de corantes, pelo homem, tanto de origem vegetal, animal e mineral, tem mais de 20. 000 anos, sendo testemunhada pelas pinturas realizadas em cavernas reservadas ao culto pelos caçadores do Período Glacial, com fuligem e ocre, criando obras que resistem há milênios. Estas substâncias, muitas vezes designadas apenas por corantes, mas que incluem corantes e pigmentos, foram utilizadas para adorno pessoal, decoração pessoal, decoração de objetos, armas e utensílios, pinturas e principalmente tingimento têxtil com os quais cobriam o corpo e adornavam as habitações [16,17].

Durante séculos, o homem utilizou corantes naturais extraídos de flores, frutos, sementes, bagas, madeiras, raízes, insetos, moluscos, minerais, etc., sendo que a maior parte tinha cores pouco persistentes que desapareciam facilmente com a lavagem e/ou com a exposição à luz.

A origem dos corantes têxteis é incerta, mas a sua utilização pelo homem está documentada desde os primórdios das civilizações: o primeiro registro escrito conhecido sobre corantes naturais é de 2600 a.c. e relata a sua utilização na China. A sua presença foi também detectada em amostras de tecidos de túmulos egípcios datadas de 2500 a.c. [17,18].

O primeiro corante orgânico sintetizado com técnica mais apurada foi o Mauve, de cor púrpura, obtido em 1856, por William H. Perkin, um químico inglês, quando tentava preparar um agente anti-malaria (quinina) através da oxidação da fenilamina (anilina), obtida através do carvão. Por referência à cor da flor da malva silvestre chamou-lhe mauve e mais tarde mauveine, dando início a produção de corantes sintéticos em grande escala, como por exemplo, a produção de índigo através de uma rota sintética utilizando a anilina como precursor.

Perkin lançou-se de imediato na construção de uma fábrica para manufaturar o referido corante e não tardou para que começasse a sintetizar e produzir outros corantes do mesmo gênero, cobrindo um vasto espectro de outras cores [18].

Hoje em dia existem mais de 8000 substâncias corantes orgânicas sintéticas associadas à indústria têxtil registradas no Colour Index - catálogo da Society of Dyers and Colourists.

2.2 Classificação dos Corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil.

O Colour Index (CI), cujo sistema de classificação é adaptado internacionalmente, classifica os corantes de dois modos diferentes fazendo-lhes corresponder, primeiro, um Nome Genérico, baseado nas características da sua aplicação (relacionado com os seus grupos auxiliares) e depois um Número de Constituição, de acordo com a sua estrutura química (quando conhecida), ou seja, em função do seu grupo cromóforo [19]. A Figura 1 mostra os principais grupos químicos presentes em moléculas de corantes.

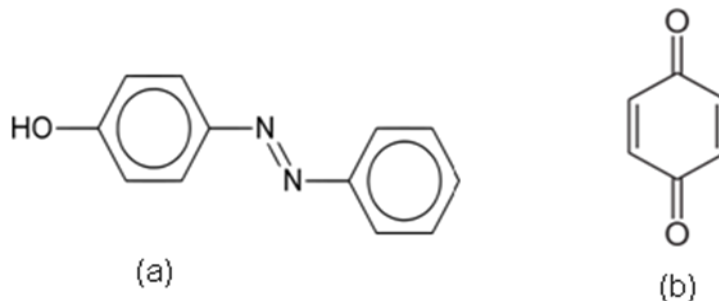


Figura 1. Estrutura química (a) azo e (b) quinona.

Na Tabela 1 apresentam-se as várias classes quanto à estrutura química de acordo com o Colour Index.

Tabela 1- Classificação dos corantes quanto à sua estrutura química - Colour Index [19].

Classe Química	Número de constituição (CI)	Classe Química	Número de constituição (CI)
Nitroso	10000-10299	Indamina	49400-49699

Nítro	10300-10999	Indofenol	49700-49999
Monoazo	11000-19999	Azina	50000-50999
Diazo	20000-29999	Oxazina	51000-51999
Triazo	30000-34999	Tiazina	52000-52999
Poliazo	35000-36999	Sulfuroso	53000-54999
Azóico	37000-39999	Lactona	55000-55999
Etilbeno	40000-40799	Aminocetona	56000-56999
Carotenóide	40800-40999	Hidroxicetona	57000-57999
Difenilmetano	41000-41999	Antraquinona	58000-72999
Triarilmetano	42000-44999	Indigóide	73000-73999
Xanteno	45000-45999	Ftalocianina	74000-74999
Acridina	46000-46999	Natural	75000-75999
Quinolina	47000-47999	Base de oxidação	76000-76999
Metina	48000-48999	Pigmento inorgânico	77000-77999

De acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra os corantes são classificados nas seguintes categorias:

2.2.1 Corantes Ácidos (Aniônicos)

O termo corante ácido, que advém do fato de um composto ácido ou produtor de ácido ser utilizado no banho de tingimento. Estes grupos tornam o corante solúvel em água e têm importância vital na aplicação do corante em fibras proteicas e poliamidas. Estes corantes caracterizam-se por estruturas químicas do tipo azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação [20]. Também conhecidos por corantes aniônicos, têm fácil aplicação, ampla faixa de cores, elevado brilho e boa solidez à luz [21].

2.2.2 Corantes Básicos (Catiônicos)

São usualmente hidrocloreto ou sais de bases orgânicas solúveis em água. O cromóforo encontra-se no cátion e, por isso, são muitas vezes chamados corantes catiônicos. Dividem-se nas seguintes classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, tiazina, oxazina, acridina e quinolina. Aplicam-se principalmente em fibras acrílicas com caráter ácido. Os corantes básicos são absorvidos nas referidas fibras por troca iônica, sendo que os cátions das fibras são substituídos pelos cátions dos corantes [21].

2.2.3 Corantes Mordentes

Nesta categoria incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. Os corantes mordentes ligam-se à fibra têxtil por meio de um mordente que pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais utilizado é o cromo, na forma de óxido, e o orgânico é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, proteicas e poliamidas [22].

2.2.4 Corantes Diretos

O termo “direto” está associado ao fato destes corantes, aniônicos e solúveis em água [22], permitirem o tingimento de celulose sem ser necessária a utilização de um mordente. Esta classe é constituída principalmente por corantes com mais do que um grupo azo (díazo, triazo, poliazo) ou pré-transformados em complexos metálicos. São baratos, fáceis de aplicar, cobrem uma vasta gama de cores, tem boa solidez à luz, mas fraca solidez aos tratamentos molhados e têm brilho moderado. A grande vantagem desta classe de corantes é o seu alto grau de volatilidade durante a aplicação com a conseqüente diminuição da sua presença nas águas de rejeito [20].

2.2.5 Corantes Dispersivos

É uma classe de corantes, insolúveis em água, aplicados em fibras de celulose e em fibras hidrofóbicas através de uma suspensão ou dispersão aquosa. Durante o processo de tingimento, normalmente a elevadas temperaturas e sob pressão, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre a fibra. Usualmente o processo ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias, que normalmente estabilizam a suspensão do corante, facilitando o seu contato com a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para o tingimento de fibras não-naturais, como acetato de celulose, poliamida, poliéster e poliacrilonitrila [20].

2.2.6 Corantes Reativos

Existem inúmeros 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. Este grupo de corantes apresenta como características uma elevada solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente com a fibra, o que confere uma grande estabilidade à cor do tecido tingido. O corante passa a ser parte integrante da fibra, em vez de se manter como uma entidade química independente. São aplicados a temperaturas relativamente baixas na presença de quantidades controladas de sais e bases. Têm fácil aplicação, uma vasta gama de cores vivas e boa resistência à luz e às lavagens, no entanto são dispendiosos. São os corantes mais utilizados e aplicam-se em concentrações elevadas porque o seu grau de fixação é baixo [20].

2.2.7 Corantes Sulfurosos

São aplicados após pré-redução num banho de hidrossulfito de sódio que lhes confere a forma solúvel, subseqüentemente são reoxidados sobre a fibra pelo

contato com o ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente no tingimento de fibras celulósicas, apresentando boa fixação [20].

2.2.8 Corantes a Cuba

São praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tingimento são reduzidos com hidrossulfito de sódio, em solução alcalina, transformando-se num composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogénio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra. É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides [20].

2.2.9 Corantes Azóicos

São compostos insolúveis em água realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água (por exemplo naftol) que apresenta alta afinidade com a celulose. A adição de um sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. O fato de produzir o corante diretamente sobre a fibra permite o tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e elevada resistência à luz e a umidade [20].

2.2.10 Corantes Pré-Metalizados

São utilizados principalmente no tingimento de fibras proteicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Dividem-se em dois grupos de acordo com a proporção corante/metálico: pré-metalizados 1:1 e pré-metalizados 1:2. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo/corante (1:1) ou (1:2). A

desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) em águas de rejeito [20].

2.2.11 Corantes Branqueadores

Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta [20].

2.2.12 Corantes de Enxofre

Após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (-Sn), as quais são altamente insolúveis em água. São aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos são utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação [20].

Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são apresentados nas Tabelas II e III a seguir.

Tabela 2 - Classificação segundo a classe química

Classe	Classificação por aplicação
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos
Aminocetona	À tina, mordentes
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos
Ao enxofre	Enxofre, à cuba
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos
Azóico	Básicos, naftóis
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo, pelegos,

	cabelos
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes
Indamina	e Básicos, solventes
Indofenol	
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos
Quinolina	Ácidos, básicos
Tiazina	Básicos, mordentes
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Xanteno	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes

Fonte: Site da ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química

Tabela 3. – Classificação segundo a utilização por substrato

Classe Corantes	Principais campos de aplicação
Branqueadores ópticos	Detergentes, fibras naturais, fibras artificiais, fibras sintéticas, óleos, plásticos, sabões, tintas e papel
À Cuba Sulfurados	Fibras naturais e fibras artificiais
À Tina	Fibras naturais
Ácidos	Alimentos, couro, fibras naturais, fibras sintéticas, lã e papel
Ao Enxofre	Fibras naturais
Azóicos	Fibras naturais, fibras sintéticas
Básicos	Couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel

Diretos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Dispersos	Fibras artificiais e fibras sintéticas
Mordentes	Alumínio anodizado, lã, fibras naturais e fibras sintéticas
Reativos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Solventes	Ceras, cosméticos, gasolina, madeira, plásticos, solventes orgânicos, tintas de escrever e vernizes
Pigmentos Orgânicos	Tintas gráficas, tintas e vernizes, estamparia têxtil, plásticos
Pigmentos Inorgânicos	Tintas gráficas, tintas e vernizes, estamparia têxtil, plásticos

Fonte: Site da ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química.

2.3 Corantes e Toxicidade

Os riscos toxicológicos de corantes à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias.

Alguns corantes não incorporados totalmente nas fibras podem causar dermatites, sobretudo em áreas do corpo sujeitas à transpiração. Os problemas respiratórios mais relatados são a asma e rinite alérgica. Esses danos, no entanto, são pequenos quando comparados com os provocados pela ingestão destes produtos [20].

A análise do grau de toxicidade oral de corantes, medido através de 50% da dose letal (LD50) tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda ($LD50 < 5g/Kg$) e são encontrados particularmente nos corantes bis-azo e catiônico. Estudos biocinéticos têm mostrado evidências de que corantes azo solúveis em água, se oralmente administrados são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis. Por outro lado, os corantes insolúveis em água poderiam ser

biodegradados no fígado, formando conjugados solúveis em água que seriam então transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal. Assim, existe grande possibilidade de que nem o corante ou seus metabólitos mostre potencial de bioacumulação. Entretanto, os riscos crônicos destes tipos de corantes e intermediários levam em consideração suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas [23, 24].

Existem estudos que associam alguns corantes a tumores na bexiga e no fígado em humanos e a anomalias nucleares e aberrações cromossômicas em animais. Nesta classe de corantes, o grupo que tem atraído maior atenção tem sido os corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica. Destes, pelo menos 3.000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos e não têm sido mais produzidos por fabricantes responsáveis. Entretanto, a literatura especializada mostra que devido a problemas econômicos, países menos desenvolvidos como Brasil, México, Índia e Argentina, não têm cessado completamente a produção de alguns corantes à base de benzidinas [25].

2.4 Tratamentos para a Remoção de Corantes em Água

O desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes contendo corantes e pigmentos tem sido alvo de grande interesse por pesquisadores, já que estes apresentam alta estabilidade, são extremamente resistentes à luz e a agentes oxidantes moderados.

Vários métodos para a remoção da cor dos efluentes vem sendo utilizados, os quais podem ser divididos em: biológicos e físico-químicos. Dentre eles podemos citar:

2.4.1 Tratamento Biológico

A grande motivação de pesquisadores envolvidos em estudos de biodegradação pode ser expressa pela busca contínua de microrganismos versáteis capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes com baixo custo operacional, pois, muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos acumulam e degradam diferentes poluentes. Na prática, as dificuldades são grandes, principalmente pela diversidade, concentração e composição das espécies químicas presentes em cada efluente. São exemplos deste tratamento descoloração por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de bioremediação [26].

2.4.2 Tratamento Químico

As técnicas químicas geralmente são dispendiosas e, embora o corante seja removido, ocorre geração de lodos, que é outro resíduo. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos. O tratamento químico para efluentes industriais envolvem técnicas químicas, como coagulação ou floculação, combinados com flotação e filtração, métodos de oxidações convencionais por agentes oxidantes, ozonização ou processos eletroquímicos [4].

2.4.3 Tratamento Físico-Químico

Métodos físicos são também amplamente usados para a remoção de cor, tais como processos de filtração com membrana (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise), troca iônica e técnicas de adsorção por carvão ativado, por exemplo. 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 [4].

2.4.3.1 Adsorção

A adsorção é um processo espontâneo que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou a um líquido, na qual se explora a propriedade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções.

O material inicial a ser adsorvido é o adsorvato, e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente [27]. Dependendo das forças de ligação entre as moléculas que estão sendo envolvidas e o adsorvente, podem ocorrer dois tipos de adsorção: a física e a química (quimissorção). A diferença fundamental entre a adsorção física e a química está nas forças que causam a ligação adsorvativa [28]. A adsorção física, ou de Van Der Waals é um processo rápido e facilmente revertido e que decorre da ação de forças de atração intermolecular fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas e operam em estados líquidos, sólidos e gasosos. Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorvato é, portanto, inalterada. Na quimissorção, o adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente [28], por forças originadas a partir da troca ou compartilhamento de elétrons, como ocorre nas ligações químicas. O processo é frequentemente irreversível, pois, as forças de interação adsorvato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física.

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, entre as técnicas, tem sido considerada superior na descoloração de efluentes tanto para reutilização de águas como para regeneração de muitos adsorventes após seu uso. O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado

devido sua alta eficiência e alta capacidade de adsorção, por possuírem uma grande área superficial e uma distribuição de tamanhos de poros apropriada. Entretanto o carvão ativado possui algumas 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 do adsorvente [28,29].

Devido a estas desvantagens no uso do carvão ativado, a busca por matérias celulósicas oriundas da biomassa vegetal para serem usados como “adsorventes verdes” em processos de adsorção tem se intensificado nos últimos anos.

3 USO DE BIOMASSA NA REMOÇÃO DE CORANTES

O Brasil por apresentar uma flora exuberante proporciona um amplo campo de possibilidades de pesquisas investigativas no uso de biomassas em processos de adsorção. Apesar deste fato, pode-se verificar que o número de estudos científicos usando adsorventes não é ainda tão significativo como nos países europeus e asiáticos embora um aumento no números de publicações brasileiras no uso de adsorvente tem se observado ao longo desses anos.

As vantagens do de biomassa como adsorventes são: baixo custo, levando-se em conta que muitos desses materiais são resíduos abundantes e até mesmo inconvenientes para os locais onde são gerados, possibilidade de recuperação do adsorvato, possibilidade de regeneração do adsorvente e eficiência [29, 30].

3.1 Biomassas utilizadas como adsorvente no presente estudo

3.1.1 Romã

A Romãzeira, *Punica granatum*, L. é uma planta da família Punicaceae, é um arbusto lenhoso, ramificado, nativa da região que abrange desde o Irã até o Himalaia a Noroeste da Índia. Apresenta folhas pequenas, rijas, brilhantes e membranáceas, flores vermelho-alaranjadas dispostas nas extremidades dos ramos, originando frutos esféricos, com muitas sementes angulosas em camadas as quais

se acham envolvidas em arilo polposo. Tem sido cultivada há muito tempo por toda a região Mediterrânea da Ásia, América, África e Europa [32], a produção do fruto se dá no período de setembro a fevereiro [15].

Os fitoterápicos obtidos da romãzeira (flor, fruto (Figura 2) e casca da árvore) são popularmente usados para tratar vários problemas de saúde, predominantemente gastrintestinais. O suco é usado contra úlceras na boca, alivia dores de ouvido, é utilizado no tratamento de dispepsia, disenteria e benéfico contra a lepra. As flores são usadas para tratamento da gengiva, prevenindo a perda dentária; possuem atividade adstringente e hemostática e servem para o tratamento de diabetes mellitus. Os brotos das flores, secos e pulverizados, são usados para a bronquite [33]. No México, é usada para diarreia, aftas, parasitismo, abscessos, tosse, angina, inflamação urinária e injúrias da pele [34].



Figura 2. Fruto da Romã.

3.1.2 Caqui

O caquizeiro (*Diospyros kaki* L.), pertencente à família das Ebenáceas, é originário da Ásia, onde é cultivado há séculos, principalmente na China e no Japão [14]. Atualmente, seu cultivo é realizado em quase todas as regiões de clima temperado e subtropical do mundo. É cultivado no Brasil principalmente nas regiões Sul e Sudeste, com destaque para os Estados de São Paulo, Paraná, Rio Grande do Sul e nas regiões Sul de Minas Gerais [35].

As variedades são reunidas em três grupos, cada um apresentando características físico-químicas e organolépticas próprias:

Taninosos ou Shibugaki: São de coloração amarela quando maduros, podendo ou não ter sementes. Dentre os caquis do grupo Shibugaki destacam-se as seguintes variedades: Coração de Boi, Costata, Hachiya, Pomelo, Rubi, Taubaté e Trakoukaki.

Não Taninosos ou Amagaki: São os caquis doces ou não taninosos, de polpa firme e mais amarelos quando maduros, podendo ou não terem sementes, destacam-se as seguintes variedades: Fuyu e Jirô.

Variáveis: São os caquis que podem ser tanto ter polpa amarela, com sabor adstringente e não possuir sementes, como ter polpa escura, sabor doce e possuir sementes. Dentre os caquis do grupo Variável, destacam-se as seguintes variedades: Giombo (chocolate) (Figura 3), Kaoru, Mazeli, Kyoto, Rama Forte e Ushida [36].



Figura 3. Fruto do caqui pertencente ao grupo Giombo, também conhecido como chocolate.

4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

4.1 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. A seguir, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich.

4.1.1 Modelo cinético de pseudo- primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem, ou de Langergren (1898), foi a primeira equação de velocidade desenvolvida para a adsorção de sistemas líquido/sólido com base na capacidade do sólido. Esta equação é uma das mais extensamente aplicadas na adsorção de um soluto presente numa solução líquida [37]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

onde q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg g^{-1}), k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ou de Langergren (min^{-1}), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

Integrando para as condições limite $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ resulta:

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-K_1 t} \right) \quad (2)$$

4.1.2 Modelo cinético de pseudo segunda ordem

A taxa de adsorção depende da quantidade adsorvida ao quadrado [38].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_S (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

onde, K_S é a constante de pseudo-segunda ordem ($g \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Integrando a equação (4), 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:

$$q_t = \frac{K_S q_e^2 t}{1 + q_e K_S t} \quad (4)$$

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

$$h_0 = K_S q_e^2 \quad (5)$$

4.1.3 Modelo cinético de Elovich (Processo de Quimiossorção)

A equação de Elovich é uma equação cinética envolvendo processo de quimiossorção. Essa equação é frequentemente validada para sistemas em que a superfície adsorvente é heterogênea [39], e é formulada com:

$$\frac{dq_t}{dt} = \sigma \exp [(-\beta q)_t] \quad (6)$$

Integrando esta equação para as condições limite, temos:

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

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

4.2 Modelos de Isotermas de adsorção

Na remoção de um determinado adsorvato o sistema de adsorção é descrito pelos dados de equilíbrio através de um modelo matemático. Os dados de equilíbrio em geral são apresentados na forma de isotermas de adsorção, ou seja, informações da quantidade do adsorvato adsorvido no equilíbrio em função da concentração do adsorvato no equilíbrio. A primeira ferramenta experimental para conhecermos o tipo de interação entre o adsorvente e o adsorvato é a forma das isotermas.

Os modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção que serão utilizados neste trabalho são os de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, e cada modelo é descrito a seguir. Para este trabalho foram utilizados modelos de isotermas não lineares.

4.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi proposto por Langmuir em 1918 e foi a primeira isoterma a assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. As principais hipóteses deste modelo são:

- Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
- Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula, não existindo interações entre elas;
- A energia de adsorção de cada sítio é igual;

Este modelo assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea, e considera a sorção como um fenômeno químico. Esta isoterma assume que um número limitado de sítios do adsorvente são ocupados pelo soluto [40]. A equação (8) representa o modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{K_L Q_o C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

onde Q_o representa a adsorção máxima (mg g^{-1}), q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e K_L é

constante do modelo (L mg^{-1}) equivalente à constante de equilíbrio químico em reações.

4.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material sorvido e a concentração do material na solução, considera superfícies heterogêneas e sorção em multicamadas, sugerindo que os sítios ligantes não são iguais quanto à capacidade de sorção. A equação foi obtida empiricamente e tem a forma geral da equação (9), apresentando bons resultados em superfícies heterogêneas [41].

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (9)$$

sendo q_e a quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e k_f [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] e n as constantes de Freundlich. k_f representa a capacidade de adsorção ao passo que n representa a intensidade do processo de adsorção.

4.2.3 Isoterma de Sips

Este modelo é a combinação de isotermas do tipo Langmuir e Freundlich. O modelo de Sips [42] tem a seguinte equação:

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_S C_e^{1/n}}{1 + K_S C_e^{1/n}} \quad (10)$$

sendo K_S a constante de Sips relacionada com a constante de afinidade (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 adsorbato é exatamente a capacidade de adsorção de monocamada, característica de isoterma de Langmuir.

4.2.4 Isoterma de Redlich-Peterson

Este modelo foi obtido empiricamente apresentando bons resultados em adsorção sobre superfícies heterogêneas [43], e é dado pela equação:

$$q_e = \frac{r_e C_e}{1 + p_e C_e^g} \quad (11)$$

sendo que r_e ($L g^{-1}$), p_e ($L mg^{-1}$) g e g (adimensional) são os parâmetros da isoterma de Redlich – Peterson. O parâmetro g apresenta valores entre 0 e 1. Para $g = 1$ a equação se reduz à forma da isoterma de Langmuir.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo principal avaliar a utilização das biomassas *in natura* da romã e do caqui como adsorventes para a remoção dos corantes Cristal Violeta e Azul de Toluidina de solução aquosa, empregando-se o sistema de batelada a 25°C.

5.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos desse estudo citamos:

- ◆ Caracterizar as biomassas *in natura* através das técnicas de Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e titulometria.
- ◆ Investigar a influencia do pH, tempo de contato, dosagem de adsorvente na capacidade de adsorção dos corantes Cristal Violeta e Azul de toluidina nas biomassas
- ◆ Realizar estudos cinéticos empregando-se os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich (Quimissorção)
- ◆ Realizar ensaios de equilíbrio e formatar os resultados experimentais obtidos empregando-se as equações de Langmuir, Frenlich, Sips e Redlich-Peterson.
- ◆ Avaliar a viabilidade de aplicação dos novos adsorventes na remoção dos corantes Cristal violeta e Azul de toluidina de efluentes sintéticos.

6 HIPÓTESES E JUSTIFICATIVAS DA ESCOLHA DO TRABALHO PROPOSTO

O mundo contemporâneo reclama por uma melhor qualidade de vida sob vários aspectos. Neste contexto, a questão da qualidade dos mananciais hídricos

tem sido foco de acalorados debates mundo afora, onde ambientalistas, órgãos governamentais e população em geral buscam de forma incessante a preservação das águas no intuito maior de permitir ao mundo moderno evoluir dentro do contexto de sustentabilidade.

A água é um valiosíssimo recurso natural e finito, diretamente associado à vida. Baseando-se nessa premissa, torna-se imperativo a preservação e manutenção da qualidade desse bem essencial.

Várias substâncias tóxicas são despejadas de forma insana nos ecossistemas hídricos comprometendo todas as formas de vida ali presentes, inclusive a do ser humano. Dentre as substâncias mais poluidoras de águas estão os corantes.

A busca por novos materiais com propriedades sortivas que possam ser utilizados em processos de adsorção na remoção de corantes de águas tem se tornado recentemente objeto de vários estudos científicos.

Um dos principais motivos da pesquisa em novos materiais sorventes surge da necessidade eminente da possibilidade de substituir em determinados caso o uso do carvão ativo, um dos mais tradicionais e eficientes adsorventes já descobertos, que devido ao seu alto custo de preparo tem inviabilizado a sua utilização. Além da questão econômica implícita, outro fato não menos importante que tem motivado muitos pesquisadores a desenvolver novos adsorventes é a questão ambiental.

O emprego de materiais denominados de “adsorventes verdes” oriundos do próprio meio ambiente, que agreguem eficiência, baixo custo de processamento e atóxicos ao meio ambiente tem se tornado cada vez mais intenso.

Esses adsorventes verdes são originários da biomassa vegetal constituídos basicamente de macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas e pectina. Essas macromoléculas apresentam grupos funcionais tais como tiol (-SH), sulfato (-OSO₃H), carbonila (>C=O), carboxil (-COOH), amina (-NH₂), amida (-CONH₂), hidroxil (-OH), fosfato (-OPO₃H₂) e outros, que potencialmente hábeis para interagirem com íons e moléculas orgânicas como por exemplo os corantes quando diluídos em soluções aquosas.

Esse trabalho de dissertação reporta de forma inédita a viabilidade da utilização de duas biomassas in natura, a biomassa da romã e a do caqui como

adsorventes na remoção dos corantes catiônicos, Cristal Violeta (CV) e Azul de Toluidina (AT) de solução aquosa usando-se o sistema de adsorção em batelada.

O corante cristal violeta é amplamente utilizado em processos de tingimento de couros, papel e fibras acrílicas e ainda na área médica onde é conhecido como violeta de genciana, usado como desinfetante externo moderado, por ser muito venenoso a animais de pequeno porte. O Cristal Violeta tem também a habilidade de ligar-se ao DNA, em ciências biomédicas, ele é usado para ensaios de viabilidade celular. A ligação ao DNA pode também causar rupturas no processo de replicação do DNA, o qual pode levar a mutações e câncer. O Cristal Violeta (Figura 4) é solúvel em água (10 g·L⁻¹ a 20 °C), etanol, dietilenoglicol e dipropilenoglicol [44].

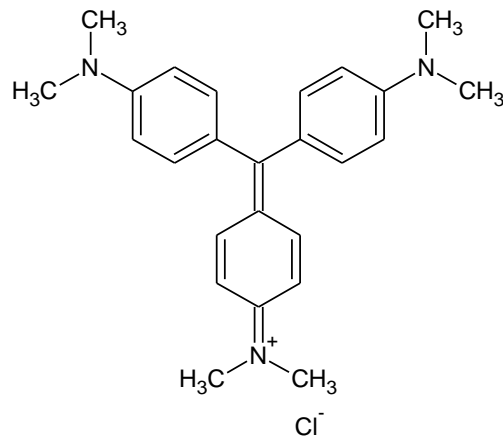


Figura 4. Estrutura química do corante catiônico Cristal Violeta.

O corante Azul de toluidina (Figura 5) é um corante amplamente utilizado em histologia, em análises de detecção de lesões suspeitas de malignidade, é parcialmente solúvel em água (30 g L⁻¹ a 25 °C) e álcool [45].

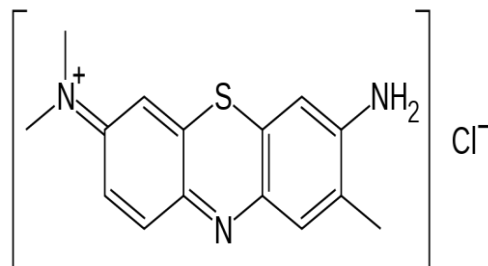


Figura 5. Estrutura química do corante catiônico Azul de Toluidina.

Nossa proposição com esse estudo além da aplicação inovadora dos adsorventes para a remoção dos corantes Cristal violeta e Azul de toluidina é através da descoberta dessas biomassas poder ampliar o espectro de aplicação desses materiais para outras áreas do conhecimento com vistas ao desenvolvimento de novas tecnologias tanto na área das ciências dos materiais como na área das ciências ambientais.

7 PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Âmbito do trabalho

A parte experimental da presente dissertação foi desenvolvida na sua maior parte no Laboratório Materiais e Meio Ambiente (LMMA) da Universidade Federal do

Pampa, Campus Bagé, RS. Foram utilizadas também para a realização de ensaios as dependências dos Laboratórios da Central Analítica pertencentes ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Campus do Vale, Porto Alegre, RS.

7.2 Concepção experimental

Como uma primeira etapa do trabalho de dissertação proposto dedicou-se um tempo maior para uma criteriosa pesquisa bibliográfica visando obter de novos saberes a respeito da aplicação de biomassa vegetal em processos de adsorção em particular, adsorção de corantes de meio aquoso. De posse destes saberes partiu-se então para a discussão dos trabalhos científicos publicados já publicados na literatura para termos subsídios que nos permitiu elaborar hipóteses, objetivos e metas do trabalho proposto.

Após escolher os adsorventes e os analitos desejados objetivou-se o estudo das técnicas de caracterização de materiais e analíticas que seriam usadas no decorrer da dissertação no que se refere a conceitos, aplicações e cuidados operacionais. Numa etapa posterior deu-se início então a parte prática propriamente dita do trabalho testando novos adsorventes e otimizando os processos de adsorção.

Finalizando, reuniu-se um conjunto de informações experimentais e a partir destas foram apresentados resultados com seus tratamentos que permitiram chegar a conclusões as quais serão apresentadas no decorrer do trabalho.

7.3 Instrumentação e Consumíveis

7.3.1 Instrumentação

A instrumentação necessária para a realização do trabalho esta apresentada na Tabela 4.

Tabela 4- Instrumentação utilizada com modelo e origem

Equipamento	Marca	Modelo/Origem
pHmêtro Digital	LT Lutron	pH - 221 MG 65/ Taiwan
Mesa Agitadora	Quimis	G 225M/ Brasil
Centrifuga	Quimis	Q222T216/ Brasil
Balança Analítica	Marte	UX420H/USA
Bureta Automática	The Digitrate Range	JENC182-026/ Reino Unido
Moinho Analítico	Quimis	Q298A21/ Brasil
Peneiras Moleculares	Bertel	
Agitador Magnético	LS Logen	LS59220P/ Brasil
Mufla	Jung	06120/ Brasil
Estufa	Sterilifer	SX450A/ Brasil
Espectrofotometro visível	UV- Shimatzu	TCC240-A / Japão
Espectrometro Infravermelho (FT-IR)	Shimadzu	8300/ Japão
Analizador Termogravimétrico	TA Perkin Elmer	Q5000IR/ EUA
Analizador de área superficial	Autosorb iQ-MP	NOVA 2200
Miscroscopio eletrônico de varredura	Jeol	JSM 5800/ EUA
Micropipetas	Labmate Soft	LM1000-LM10000/ Polônia

7.3.2 Consumíveis

Neste trabalho foi utilizada água deionizada no preparo das soluções desejadas. Os corantes azul de toluidina, C.I. 52040 (Figura 5) e cristal violeta, C.I. 42535 (Figura 4), utilizados nos experimentos foram obtidos comercialmente através da empresa Synth (USA) e utilizados sem prévia purificação. O hidróxido de sódio,

NaOH e ácido clorídrico, HCl foram utilizados para ajustes de pHs das soluções aquosas. KBr para as pastilhas.

As soluções de trabalho foram preparadas a partir de uma solução de concentração 1000 mg L^{-1} do corante mediante sucessivas diluições. Os ajustes de pH das soluções foram feitos com alíquotas de soluções de HCl e NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando um pHmetro portátil, provido de um eletrodo combinado de vidro.

Sais usados nos efluentes sintéticos: Na_2SO_4 (80 mg L^{-1}), NaCl (80 mg L^{-1}), NaCO_3 (50 mg L^{-1}), CH_3COONa (50 mg L^{-1}), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (294 mg L^{-1}), NaCl (216 mg L^{-1}), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (86 mg L^{-1}), KCl ($9,7 \text{ mg L}^{-1}$), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($7,3 \text{ mg L}^{-1}$), e os corantes amarelo (C I : 62456) (5 mg L^{-1}), preto (C I : 26150) (5 mg L^{-1}).

7.4 Coleta e Preparo das biomassas de BCR e BSC

Os frutos da romã (*Punica granatum*) e caqui foram adquiridos em supermercados na cidade de Bagé, RS. Os frutos foram coletados levando-se em consideração seu grau de maturação e tamanho, isto é todos do mesmo tamanho e mesmo grau de maturação. Posteriormente a coleta, os frutos foram encaminhados ao Laboratório de Materiais e Meio Ambiente (LMM) da Universidade Federal do Pampa, UNIPAMPA, Bagé, para o preparo, caracterização e aplicação como adsorventes de corantes em solução aquosa.

O preparo da biomassa de romã deu-se da seguinte maneira: Do fruto da romã, retirou-se manualmente o Epicarpo (casca), moeu-se o em moinho analítico, lavou-se o material particulado obtido, várias vezes com água destilada até que a solução de lavagem permanecesse sem coloração, secou-se em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, peneirado ($250 \text{ }\mu\text{m}$), lavado e seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, obtendo assim a biomassa *in natura* da romã (figura 6) que foi usada posteriormente nos experimentos de bioadsorção. A biomassa obtida foi denominada de BCR.



Figura 6. Biomassa *in natura* da casca da romã.

O preparo da biomassa *in natura* da semente do caqui procedeu-se da maneira similar que o preparo da biomassa da romã. Do caqui retirou-se manualmente as sementes, moeu-se o em moinho analítico, lavou-se o material obtido com água destilada até que a solução de lavagem permanecesse sem coloração, secou-se em estufa a 60 °C durante 24 horas, peneirado (250 µm), lavado e seco em estufa a 60 °C por 24 horas, obtendo assim a biomassa *in natura* de semente caqui (Figura 7). A biomassa obtida foi denominada BSC.



Figura 7. Biomassa *in natura* da semente de caqui.

A Figura 8 mostra as etapas envolvidas no preparo dos adsorventes estudados.

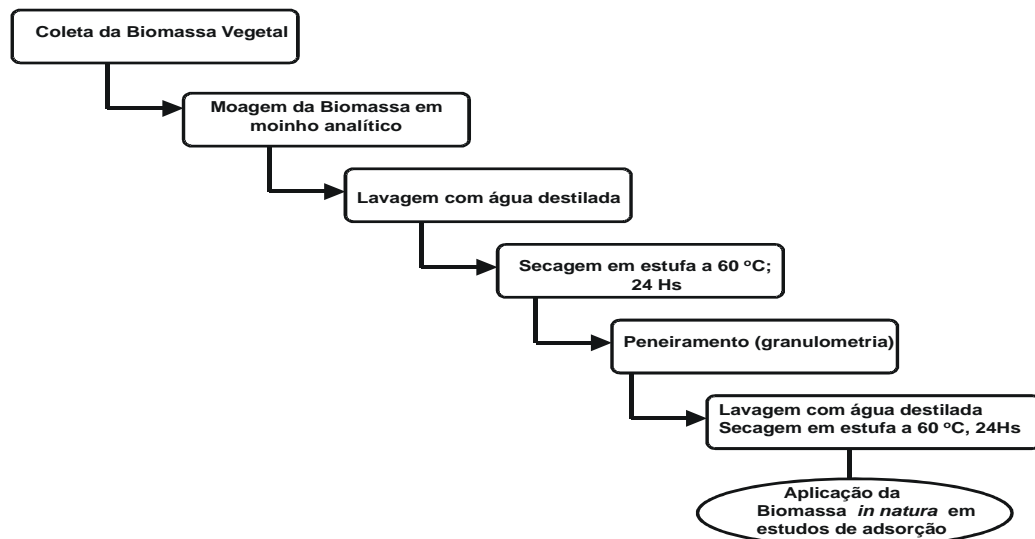


Figura 8. Etapas envolvidas no preparo dos adsorventes utilizados nos experimentos de adsorção

7.5 Caracterização dos Adsorventes

7.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho pode ser utilizada para investigar a presença e natureza de grupos orgânicos presentes na amostra. A radiação na faixa do infravermelho é absorvida por essas moléculas alterando seus estados vibracionais ou rotacionais. A partir dessas variações, os grupos orgânicos presentes na amostra, podem ser identificados comparando-se com um padrão. É uma técnica importante para a determinação de grupos funcionais.

A presença de grupos orgânicos na composição das biomassas *in natura* estudadas foi investigada através da Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Para esse estudo, utilizou-se um espectrômetro de radiação na região do infravermelho marca Shimadzu, modelo 8300 (Kyoto, Japão). Para a análise dos grupos orgânicos, misturou-se 50 mg de biomassa *in natura* com aproximadamente 50 mg de brometo de potássio, KBr em pastilhas, devidamente

seco, os espectros foram adquiridos com resolução de 4 cm^{-1} e com 100 varreduras acumuladas [46].

7.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma importante técnica de caracterização de superfícies sólidas, permitindo confirmar as observações físicas relacionadas à morfologia de amostras sólidas. É de uso frequente em diversas áreas de estudo, química, ciência dos materiais, geologia, entre outras. Nessa técnica, a amostra é varrida com um feixe de elétrons finamente focalizados, cuja interação com a superfície da amostra promove a emissão de uma série de radiações (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc). Esse processo é repetido até que a área desejada da superfície tenha sido completamente varrida. Quando estas radiações são captadas por detectores específicos, geram as respectivas imagens que podem conter informações referentes a topografia, composição, dentre outras[46].

A investigação morfológica das biomassas foram realizadas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) num microscópio eletrônico Jeol (modelo JSM 6060, EUA), com tensão de funcionamento de 10 kV (BSC) e 20 kV (BCR) e com ampliação de 1500 e 2500 vezes.

7.5.3 Titulação de Boehm

A técnica titulométrica desenvolvida por Boehm em 1994 é capaz de identificar e quantificar os grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície sólida do adsorvente. As propriedades ácidas da superfície são causadas pela presença de grupos carboxílicos, lactonas e grupos hidroxílicos de caráter fenólico . A neutralização de álcalis é um método volumétrico de neutralização ácido-base. Os grupos básicos são neutralizados por HCl e os grupos ácidos, carboxílicos (-COOH) , lactônicos (-COOR) e fenólicos (-OH), cuja acidez é maior para os grupos carboxílicos, intermediária para os grupos lactônicos e fraca para grupos fenólicos, são neutralizados por diferentes bases. Os grupos carboxílicos são neutralizados por

bicarbonato de sódio (NaHCO_3). A utilização de carbonato de sódio (Na_2CO_3) é capaz de neutralizar os grupos carboxílicos e lactônicos e o hidróxido de sódio (NaOH), por sua vez neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos.

Os grupos orgânicos na superfície das biomassas foram determinados por titulação Boehm. A quantidade de grupos contendo oxigênio (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) nas biomassas *in natura* estudadas foram determinadas por neutralização com soluções de NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2CO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Os grupos ácidos foram determinados pela adição de 50 mL de solução de titulação $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 1,0g de adsorvente em um balão volumétrico de 50 mL. O balão foi deixado em repouso durante 36 horas, a 30°C . Em seguida uma amostra de 10 mL foi titulada com HCl ou NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os grupos carboxílicos foram titulados com uma solução de Na_2CO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e determinado com uma solução de NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ [47].

7.5.4 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio pelo método BET

Para processos adsorptivos, a superfície de contato entre a fase estacionária e a fase móvel são de extrema importância na otimização do processo. Dentre os principais parâmetros utilizados na caracterização da estrutura porosa citam-se densidade, tamanho de partícula, área específica, tamanho e volume de poros. Para esta finalidade foi utilizado o modelo de BET [48].

7.5.5 Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises térmicas permitem avaliar propriedades de uma substância em função do tempo ou temperatura. Nesse último caso, é realizado o aquecimento a uma taxa fixa de variação de temperatura. A análise termogravimétrica (ATG) é um método para determinação da taxa de decomposição de substâncias. Essa é uma importante técnica analítica que vem sendo usada para um melhor entendimento da relação estrutura/propriedade, além de avaliar a estabilidade térmica dos compostos, fornecendo nesse campo, dados como o limite máximo de temperatura que o composto apresenta para sua aplicação segura. As curvas obtidas também

fornece informações relativas a composição e estabilidade térmica da amostra, dos produtos, intermediários e do resíduo formado [49].

A análise térmica das biomassas *in natura* foram realizadas utilizando um analisador termogravimétrico TGA (Q5000IR, TA instrumento, EUA), com fluxo de ar, razão de aquecimento 25 mL min^{-1} na faixa de temperatura de 50°C a 700°C , localizado no instituto de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, na cidade de Porto Alegre.

7.6 Estudos de adsorção dos corantes Cristal Violeta (CV) e Azul de Toluidina (AT) nas biomassas *in natura* da romã e semente de caqui

Os estudos de adsorção dos corantes AT e do CV foram realizados a temperatura de 25°C utilizando em batelada. Para tal, investigaram-se os efeitos dos seguintes parâmetros: pH, tempo de contato, quantidade de biomassa e concentração inicial do corante.

Para os estudos de adsorção, diferentes quantidades das biomassas *in natura* variando entre 0,1 e 1,0 g foram suspensas em 50 mL de soluções aquosas contendo os corantes nas concentrações variando entre 1 e 1000 mgL^{-1} em erlenmeyers de vidro com volume de 125 mL. As misturas foram então agitadas com o auxílio de uma mesa agitadora QUIMIS operando na frequência de 150 rotações por minuto (rpm) por um período de tempo variando entre 5 e 360 minutos a 25°C .

Estudos de equilíbrio foram conduzidos nas condições ideais de adsorção com tempos de contato pré-estabelecidos, temperatura fixada de 25°C e com valores de pH inicial das soluções dos corantes variando entre 2 e 10. Após a adsorção, a biomassa sólida foi separada da fase líquida através de centrifugação a 3000 rpm por 20 minutos. As concentrações dos corantes remanescentes em fase aquosa foram determinadas por espectrometria visível, utilizando um espectrofotômetro Shimatzu, modelo TCC240-A com célula com caminho óptico de 1,0 cm de comprimento. As medidas de absorbância foram obtidas no comprimento de onda máximo do AT em $\lambda_m = 660 \text{ nm}$ e do CV $\lambda_m = 580 \text{ nm}$. Todas as determinações foram realizadas em triplicatas.

As equações (12) e (13) foram usadas para determinar a quantidade dos corantes adsorvidos e a porcentagem de remoção dos corantes de solução aquosa pela biomassa.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (12)$$

onde, q_e é a quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1}); C_0 é a concentração inicial de corante colocado em contato com o adsorvente (mg L^{-1}), C_e são as concentrações do corante após os tempos de contato (mg L^{-1}); m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução de corante que entrou em contato com o adsorvente (L)

$$R\% = 100 \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (13)$$

onde, C_0 (mg L^{-1}) é a concentração de corante adsorvido, C_f (mg L^{-1}) é a concentração de corante dessorvido e C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial da solução.

7.7 Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível

Nos experimentos de sorção as soluções contendo os corantes foram analisadas através da técnica de espectroscopia na região do visível [12]. As concentrações dos analitos em solução foram determinadas através de curva de calibração considerando a faixa de linearidade da lei de Lambert-Beer descrita na equação 14.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (14)$$

Na equação 14, A corresponde a absorvância, ε ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) é a absorvidade molar, c (mol L^{-1}) é a concentração e b (cm) é o caminho ótico (1cm – parte lateral da cubeta). A regressão linear dos dados obtidos foi dada através da expressão $Y = bx + a$, com coeficientes de correlação (r^2) superiores a 0.99.

7.8 Métodos de Confirmação Quantitativo

No presente trabalho de dissertação para avaliar os métodos de confirmação quantitativo determinou-se os seguintes parâmetros: linearidade, repetibilidade, limite de detecção e limite de detecção.

7.8.1 Linearidade

A linearidade no âmbito analítico consiste na capacidade de obtenção de resultados diretamente em função das concentrações do analito na amostra. A linearidade do método analítico é determinada em função do número de pontos da curva de calibração. De um modo geral é recomendado a utilização de cinco ou mais pontos. A qualidade da calibração é dada em função do coeficiente de correlação, r^2 , sendo esse com valores igual ou superiores a 0.99.

7.8.2 Precisão

A precisão de um método analítico representa a dispersão de resultados em ensaios repetidos de uma mesma amostra e/ou semelhantes e pode ser expressa em termos de desvio padrão relativo. No presente trabalho determinou-se como nível de precisão, a repetibilidade. Neste caso, a precisão foi obtida em condições de trabalho idênticas e num curto espaço de tempo com base na concordância entre os resultados de medições sucessivas.

7.8.3 Limite de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) de um método analítico representa a menor quantidade do analito que pode ser detectado porém, não necessariamente quantificado com exatidão. O limite de detecção obtido com base na curva de calibração foi determinado segundo a equação 15.

$$LD = 10 \sigma_{x/y} / b \quad (15)$$

Na equação, σ corresponde ao desvio padrão de 10 leituras da concentração do branco analítico *versus* absorvância e b a sensibilidade.

Limite de quantificação (LQ) de um método analítico consiste na menor quantidade de um analito que pode ser detectada com exatidão e precisão. O limite de quantificação obtido com base na curva de calibração foi determinado segundo da equação 16.

$$LQ=3,3\sigma_{x/y}/b \quad (16)$$

7.9 Estudos de dessorção

Estudos de dessorção foram realizados em batelada por agitação de 50,0 mL de solução de corante de 25,0 mg L⁻¹ e 0,6 g de adsorvente. O tempo de agitação utilizado foi de 2 horas e o sobrenadante da solução contendo o corante foi descartado. O adsorvente impregnado de corante foi lavado com água para remover possível corante que não foi adsorvido. Em seguida, o adsorvente impregnado de corante foi agitado com 25,0 mL das soluções aquosas dos seguintes eluentes de NaOH 1,0 mol L⁻¹, solução de ácido acético, CH₃COOH 1,0 mol L⁻¹ e água destilada a 60 °C por 120 minutos, representados na tabela 5.

Tabela 5 – Representação esquematizada da dessorção

Frascos	Adsorvente/corante	Solução Eluente
Erlenmeyer		
1	BCR/CV	1,0 mol. L ⁻¹ NaOH
2	BCR/CV	1,0 mol. L ⁻¹ H ₃ COOH
3	BCR/CV	H ₂ O destilada à 60 °C
4	BSC/AT	1,0 mol. L ⁻¹ NaOH
5	BSC/AT	1,0 mol. L ⁻¹ H ₃ COOH
6	BSC/AT	H ₂ O destilada a 60 °C

A quantidade de corante dessorvido foi calculada pela seguinte equação:

$$\% \text{dessorção} = \frac{C_i - C_f}{C_i \cdot 100} \quad (17)$$

onde, C_i é a concentração de corante no adsorvente e C_f é a concentração de corante desorvido do adsorvente por $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol l}^{-1}$ ou solução de $\text{CH}_3\text{COOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

O processo em batelada utilizado para obtenção das isotermas de adsorção dos corantes AT e CV neste estudo é mostrado na Figura 9.



Figura 9. Representação do processo em batelada utilizado nos estudos de adsorção.

7.10 Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio

Os modelos cinéticos e de equilíbrio foram ajustados utilizando as facilidades não lineares de ajuste do software Microcal Origin 7.0. A concordância dos modelos com os resultados experimentais foram determinados através de teste estatístico qui-quadrado (χ^2) dada por:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(q_{exp} - q_{model})^2}{q_{model}} \quad (18)$$

onde, q_{model} corresponde a cada valor de q predita pelo modelo ajustado, q_{exp} q corresponde a cada valor de q medido experimentalmente, e m é o número de experiências realizadas.

8 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados deste trabalho serão apresentados primeiramente sendo referentes aos estudos envolvendo a BCR e o corante CV e logo após refere-se aos estudos da BSC o corante AT.

8.1 Análise dos corantes

As concentrações dos corantes CV e AT em solução foi determinada através da espectrometria na região do UV- Visível com base na curva de calibração. A partir de uma solução 20,0 mg L⁻¹ do corante foram feitas diluições respeitando-se a Lei de Lambert-Beer. Para cada curva de calibração confeccionada utilizou-se 8 medidas. As Figuras 10 e 11 mostram as curvas de calibração obtidas para os corantes CV e AT com os seus respectivos valores de coeficiente de correlação (r^2).

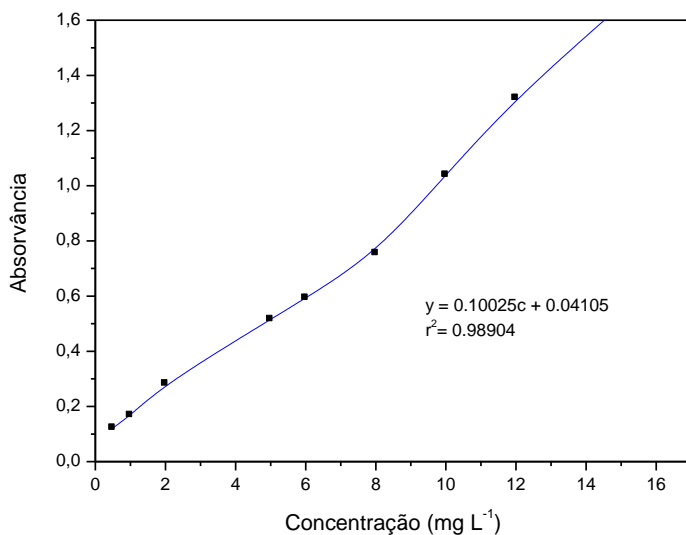


Figura 10: Curva de Calibração para CV.

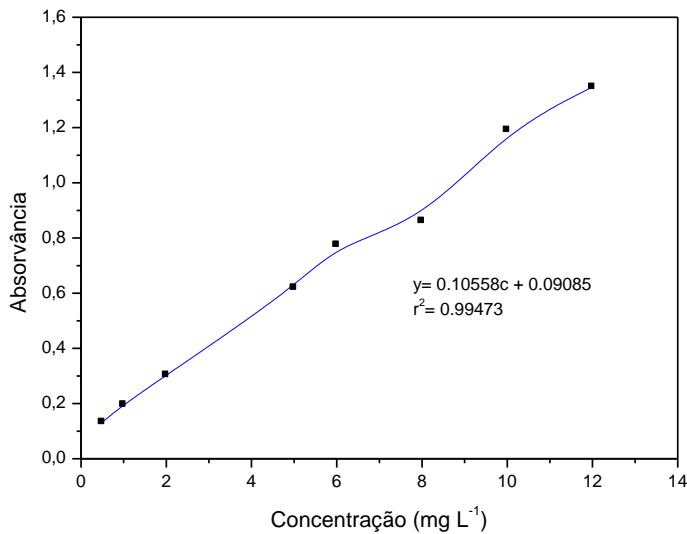


Figura11. Curva de Calibração para AT.

Com base nas curvas de calibração os Limites de detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ) encontrados para o CV e AT foram LD= 0,9456 mg L⁻¹ e LQ = 0,05 mg L⁻¹ e LD= 0,1034 mg L⁻¹ e LQ= 0,1014 mg L⁻¹, respectivamente.

8.2 Caracterização da BCR

A área superficial/diâmetro médio e o volume médio de poros do BCR obtidos pelo método BET (Brunauer, Emmet, Teller) foram 32,5 m² g⁻¹ e 0,082 cm³ g⁻¹, respectivamente. O diâmetro médio de poro encontrado pelo método BJH (Barret, Joyner and Halenda) foi de 4,3 nm. A área superficial e volume médio dos poros do BCR foram estudados antes e depois da adsorção. Após a adsorção do CV, a área superficial específica foi reduzida de 32,5 m² g⁻¹ para 25,1 m² g⁻¹ e volume médio de poro de 0,082 cm³ diminuiu 0,051 cm³ g⁻¹. Este resultado comprova que a molécula de CV foi adsorvida na superfície do BCR comprovando que o processo de interação adsorvente/adsorvato ocorreu satisfatoriamente. Características da BCR são apresentadas na tabela 6.

Tabela 6 - Características da BCR

Parâmetros	Valores
Área superficial BET ($m^2 g^{-1}$)	32,5
Volume médio de poros ($cm^3 g^{-1}$)	0,082
Diâmetro médio de poro (nm)	4,3
Grupos carboxílicos ($mmol g^{-1}$)	1,89
Grupos lactônicos ($mmol g^{-1}$)	0,84
Grupos fenólicos ($mmol g^{-1}$)	0,09
Potencial de Carga Zero (pHPCZ)	4,1

As concentrações de grupos orgânicos presentes no BCR, foram determinados pelo método de titulação de Boehm. Os valores encontrados foram $1,89 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos carboxílicos, $0,84 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos lactônicos e $0,09 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos fenólicos. O valor do potencial de carga zero do BCR encontrado foi 4,1 conforme Figura 12 abaixo.

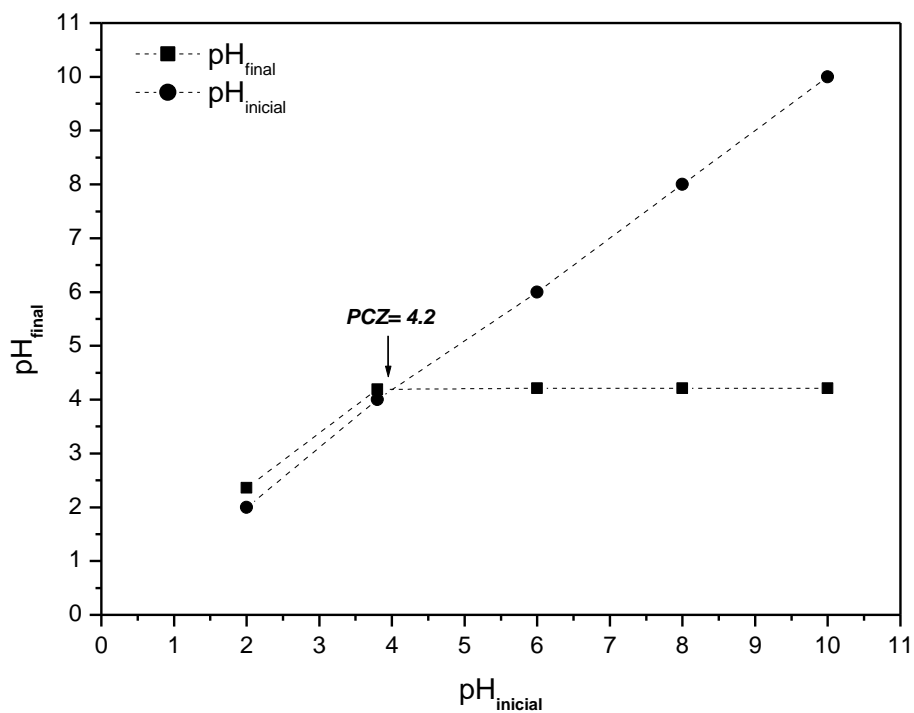


Figura 12. Determinação do potencial de carga zero do adsorvente BCR.

A presença de grupos funcionais na superfície do BCR também foi investigada pela técnica de espectroscopia por infravermelho.

O espectro de FT-IR do adsorvente *in natura* é mostrado na Figura 13A. A banda com o máximo em $3,429\text{ cm}^{-1}$ sugere a presença de grupos OH e a banda intensa em 2943 cm^{-1} foi atribuída a presença dos grupos CH da ligação metil. A banda observada em 1733 cm^{-1} é uma evidência da carbonila (C = O) referente ao ácido carboxílico, enquanto que a banda em 1637 cm^{-1} foi atribuído a C = O alongamento de ácido carboxílico com ligação de hidrogênio intermolecular. As bandas no intervalo entre 1352 e 1229 cm^{-1} se devem aos modos de flexão de O-C-H, C-C-H e C-S-H. A banda em 1062 cm^{-1} atribui-se ao grupo C-O.

A análise de FT-IR revelou a presença de grupos orgânicos majoritários como OH (fenol), COOH (carboxílicos) e C=O (lactonas) na composição da BCR que interagem com o corante CV em solução. Esses dados corroboram com os resultados obtidos pelo método de Boehm que confirmam a presença de fenóis, carboxilatos e lactonas na BCR.

Após a adsorção do corante no BCR, foi possível observar conforme mostra a Figura 13B uma alteração espectral quando comparado ao espectro obtido da BCR antes da adsorção. Observando o espectro após a adsorção, observa-se o deslocamento de algumas bandas espectrais majoritárias seguido de uma diminuição das suas intensidades. A banda em 3429 cm^{-1} característica do grupo OH após a adsorção foi deslocada para 3433 cm^{-1} . A banda intensa em 1733 cm^{-1} característica COOH após adsorção deslocou-se para 1734 cm^{-1} e a banda em 1637 cm^{-1} dos grupos C=O foi deslocada para 1641 cm^{-1} . A banda em 1062 cm^{-1} também foi deslocada após adsorção do CV na BCR. Resultados semelhantes também foram encontrados na literatura [50] [51].

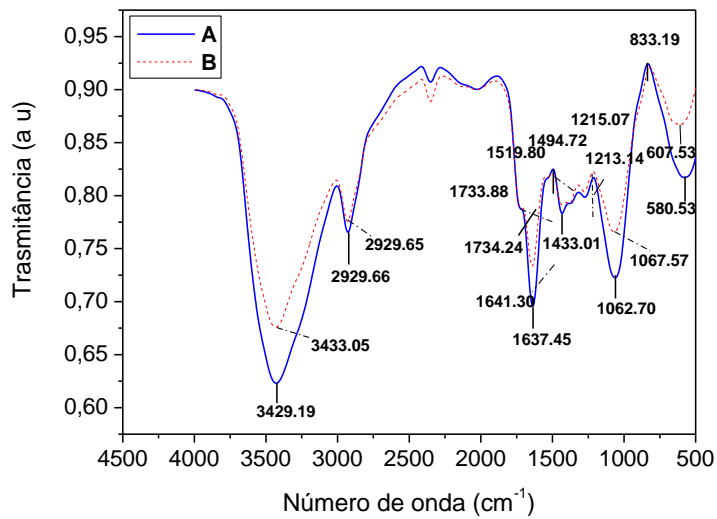


Figura 13. Espectros na região do infravermelho (A) BCR *in natura* e (B) BCR após adsorção do CV.

A mudança espectral ocorrida após a adsorção reforça a participação desses grupos OH, COOH e CO na adsorção do CV na BCR.

Análise morfológica da BCR foi estudada através da técnica MEV. Neste estudo, analisou-se a morfologia da BCR antes e após o processo de adsorção do CV na BCR *in natura* para que dessa forma pudéssemos confirmar a ocorrência da adsorção. Na Figura 14A e 14B estão demonstradas as micrografias eletrônicas de varredura para a BCR antes da adsorção e após a adsorção do CV. Neste estudo, analisou-se a morfologia da BCR antes e após o processo de adsorção do CV na BCR *in natura* para que dessa forma pudéssemos confirmar a ocorrência da adsorção. Analisando os resultados das micrografias eletrônicas obtidas, as mesmas sugeriram a mudança na morfologia da BCR após a adsorção

Resultados demonstram que a modificação das propriedades da estrutura do BCR após adsorção do CV é devido ao acúmulo de corante sobre a superfície do adsorvente. Este resultado é confirmado pela redução de 33.1% da área superficial específica, e de 37.5% no volume médio de poros após adsorção do CV no BCR.

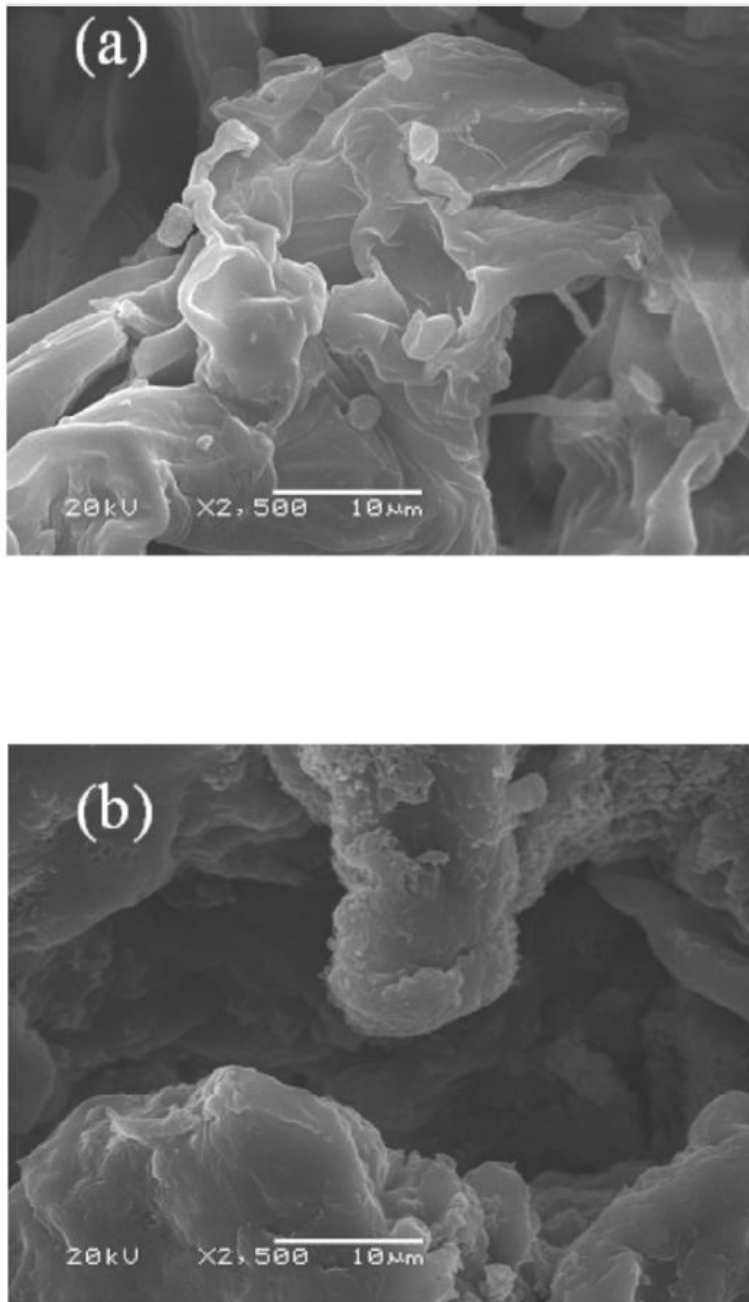


Figura 14. Micrografias eletrônicas da (a) BCR antes da adsorção e (b) após adsorção do CV.

A técnica MEV permitiu-nos através dos seus resultados, confirmar a interação entre a BCR e as moléculas do CV diluídas em solução.

8.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO CV NA BCR

8.3.1 Influência do pH

A eficiência do processo de adsorção é na maioria das vezes influenciado pelo pH do meio aquoso. Dependendo da composição química do adsorvente e das características do adsorbato, a capacidade de adsorção será maior em determinado valor de pH. Sendo assim, para se ter maior eficiência na adsorção faz-se necessário o estudo do pH. A dependência da capacidade de adsorção do CV na BCR com a variação de pH da solução é mostrada na Figura 15. Analisando os resultados da Figura 15, fica evidente que a adsorção do CV depende do pH da solução. A adsorção do CV aumentou significativamente de 11,2 para 19,3 mg g⁻¹, quando o valor pH das soluções aumentou de 2,0 para 5,0. Observa-se também que para valores de pH das soluções entre 5,0 e 10,0 a quantidade de CV adsorvida manteve-se praticamente constante (variação ~4%)

Este resultado pode ser interpretado como uma interação eletrostática entre a superfície do adsorvente, carregada negativamente, e o corante catiônico CV [52]. Em valores de pH mais baixos, uma possível protonação dos grupos OH podem ocorrer, o que resulta numa força de repulsão entre o corante catiônico CV e estes grupos protonados. Assim, quando os valores de pH estiverem entre 5,0-10,0, estarão disponíveis os grupos carboxílicos carregados negativamente (COO⁻) para a carga positiva do corante, aumentando a remoção do CV de solução aquosa.

O potencial de carga zero do adsorvente (pHPCZ = 4,1) confirma este comportamento. A valores de pH inferiores a 4,1, a superfície do BCR está carregada positivamente, o que dificulta a atração eletrostática do CV, um corante catiônico. Em valores de pH mais elevados do que 4,1, a adsorção do CV é facilitada, pois a superfície do adsorvente é carregado negativamente. A Figura 15 revela que a maior eficiência da adsorção ocorre numa ampla faixa de valores de pH entre 5,0 e 10,0. Os efluentes têxteis geralmente apresentam-se como sendo soluções alcalinas, o que permite o emprego da BCR *in natura* nessas condições. Para os estudos de adsorção nós optamos em trabalhar com valor fixo de pH igual a 5,0.

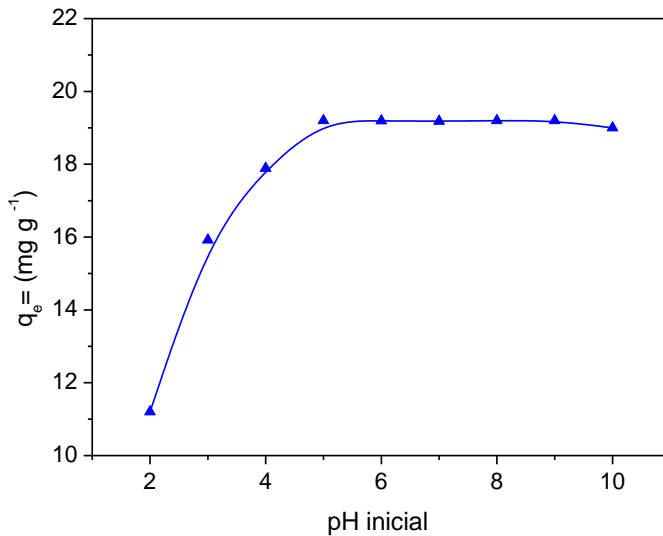


Figura 15 - Influência do pH na adsorção do CV nas seguintes condições: $C_0 = 50,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de contato = 120 min e quantidade de adsorvente = 0,6 g.

8.3.2 Influência da dosagem de adsorvente

A quantidade de adsorvente é outro fator que pode determinar a eficiência da adsorção. Quando a quantidade de adsorvente usada for insuficiente o processo de adsorção será ineficiente, por outro lado o uso de quantidades em excesso de adsorvente se torna um desperdício. Desta forma, investigar a quantidade mínima necessária de adsorvente empregada para ser ter o máximo de adsorção é fundamental.

A dependência da dosagem de BCR *in natura* na capacidade de adsorção do CV para uma concentração fixa de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ do corante é mostrada na Figura 16. Quando a massa de BCR foi aumentada de 0,1 para 0,6 g observou-se um aumento na capacidade de adsorção do CV de 11,1 para $19,3 \text{ mg g}^{-1}$. Este comportamento pode ser explicado considerando que, com o aumento da dosagem de BCR ocorre um aumento do número de grupos funcionais (OH, COOH e C=O) na superfície da BCR, por conseguinte, os grupos funcionais estão mais disponíveis para se ligar com o corante da fase aquosa [53]. Em quantidades superiores a 0,6 g, a quantidade adsorvida de CV permaneceu praticamente constante, possivelmente devido à agregação de partículas de adsorvente na solução, por consequência,

ocorre um decréscimo na área superficial da BCR para a adsorção do corante. Por esta razão, a massa de 0,6 g de BCR foi escolhida para os ensaios posteriores de adsorção.

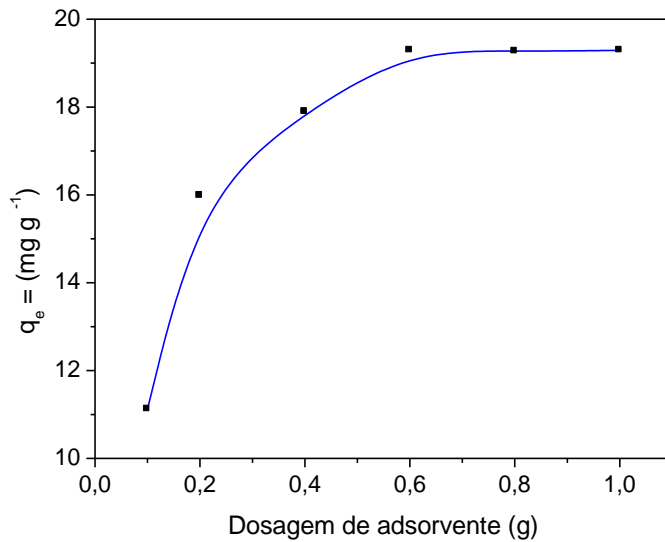


Figura 16. Influência da dosagem de BCR na adsorção do CV

8.3.3 Influência do tempo de contato e concentração Inicial do corante

Outro parâmetro importante a ser estudado no processo de adsorção é o tempo mínimo necessário para se obter a máxima eficiência do processo. Neste sentido, investigou-se o tempo de contato necessário para obter a máxima adsorção do CV na BCR. Neste experimento foram utilizadas três (3) soluções com diferentes concentrações do corante CV, 5,0; 10,0 e 20,0 mg L⁻¹, a pH 5,0, massa de BCR *in natura* de 0,6 g, temperatura de 25 °C. Os resultados desse estudo é mostrado na Figura 17.

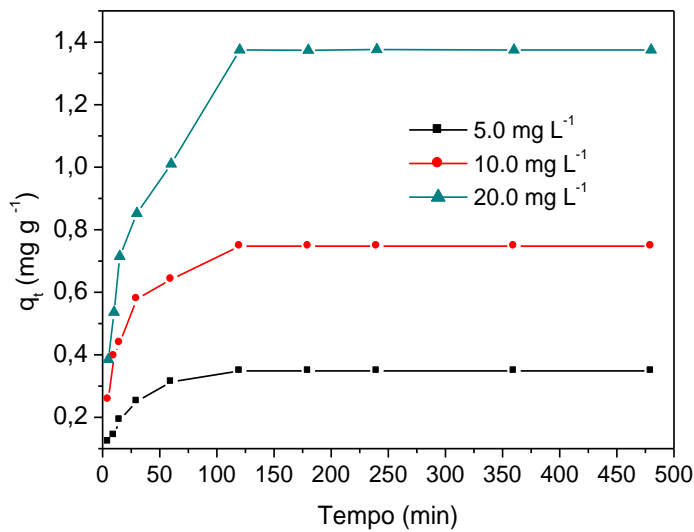


Figura 17- Influência do tempo de contato e a concentração inicial na adsorção do CV na BCR.

Os resultados da Figura 17 mostram que a eficiência na adsorção do CV na BCR depende fundamentalmente do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato em solução. Para as três concentrações 5,0, 10,0 e 20,0 mg L⁻¹ do CV estudadas a condições de equilíbrio na interface sólido/líquido foi alcançada após 120 minutos. Após esse período de 120 minutos os valores de adsorção permaneceram inalterados devido a saturação dos grupos orgânicos na superfície da BCR através das interações desses grupos com as moléculas do CV em solução. Analisando a figura 17 verifica-se ainda que a quantidade adsorvida de CV aumenta com o aumento da concentração inicial de corante. Quando aumenta as concentrações iniciais de corante de 5,0 a 20,0 mg L⁻¹, os valores de adsorção (qe) aumentam 0,34 – 1,38 mg g⁻¹ devido ao aumento das forças de condução. Para estudos de adsorção subsequentes o tempo de contato foi fixado em 120 minutos.

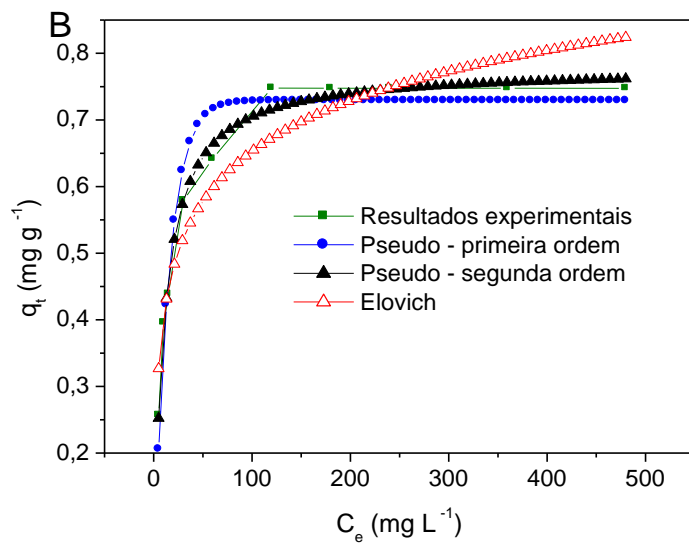
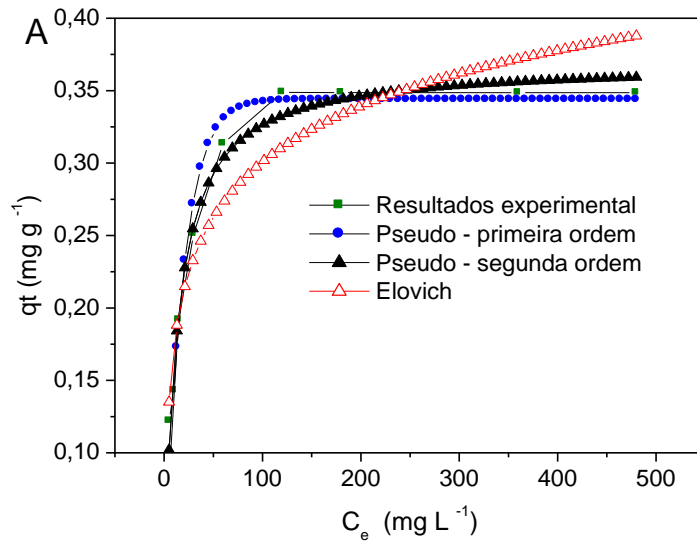
8.3.4 Estudos cinéticos de adsorção do CV na BCR

A fim de descrever a adsorção do CV na superfície do adsorvente BCR, foram utilizados três modelos cinéticos não-lineares: pseudo-primeira ordem pseudo-segunda ordem e Elovich como modelos cinéticos de adsorção. Os parâmetros cinéticos dos modelos ajustados são resumidos na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros Cinéticos de adsorção do CV no BCR nas condições: T = 25 °C; Co = 5.0, 10.0 e 20.0 mg L⁻¹; dosagem de BCR = 0.6 g; pH = 5.0 e t = 120 min.

C _o (mgL ⁻¹)	5.0	10.0	20.0
Pseudo-primeira ordem			
k _f (min ⁻¹)	0.05355	0.0668	0.04047
q _e (mg g ⁻¹)	0.34387	0.7283	1.34494
R ²	0.96532	0.95067	0.92896
χ ²	2.08.10 ⁻²	8.76.10 ⁻³	7.19.10 ⁻³
Pseudo-segunda ordem			
k _s (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.20696	0.1232	0.03917
q _e (mg g ⁻¹)	0.36905	0.7782	1.45833
h _o (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	12.0	20.0	10.0
R ²	0.98304	0.99135	0.97228
χ ²	1,07.10 ⁻²	7.65.10 ⁻³	6.12.10 ⁻³
Elovich			
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	18.063	9.17873	4.18
β (g mg ⁻¹)	0.127	0.41699	0.28411
R ²	0.9110	0.91616	0.94522
χ ²	5.87.10 ⁻²	8.56.10 ⁻²	2.34.10 ⁻²

As Figura 18 A e 18B e 18C mostram as curvas cinéticas de adsorção do CV na BCR para diferentes concentrações de corante usando-se os modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich (quimissorção).



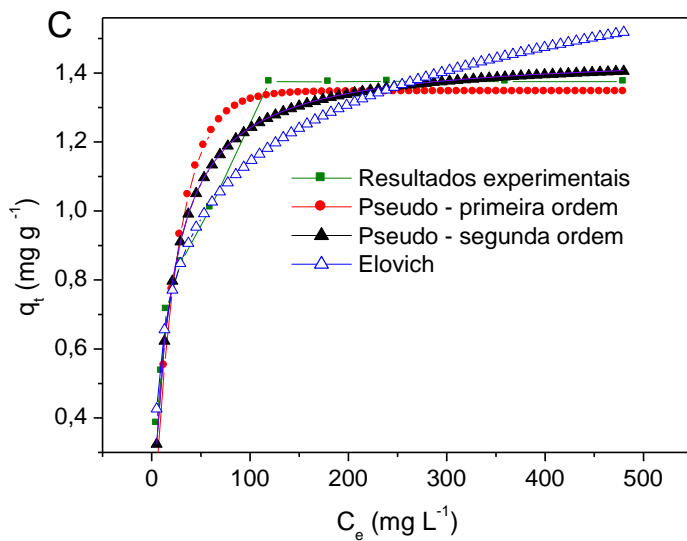


Figura 18. Curvas cinéticas de adsorção do CV no BCR, (A) $C_0 = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$, (B) $C_0 = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$ e (C) $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$, em condições, dosagem de BCR = 0,6 g, pH = 5,0 e temperatura de 25 °C.

Os parâmetros cinéticos para estes modelos e os valores de χ^2 são apresentados na Tabela 7.

Os resultados apresentados na tabela 7 indicaram que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou devidamente, apresentando a diminuição dos valores de χ^2 ($\chi^2 = 1,07 \cdot 10^{-2}$, $7,65 \cdot 10^{-3}$ e $6,12 \cdot 10^{-3}$) quando comparado com o modelo pseudo-primeira ordem ($\chi^2 = 2,08 \cdot 10^{-2}$, $8,76 \cdot 10^{-3}$ e $7,19 \cdot 10^{-3}$) e Elovich ($\chi^2 = 5,87 \cdot 10^{-2}$, $8,56 \cdot 10^{-2}$ e $2,34 \cdot 10^{-2}$) para concentrações iniciais de corante 5,0, 10,0 e 20,0 mg L^{-1} , respectivamente. O modelo não-linear de pseudo-segunda ordem revela um maior coeficiente de correlação, $r^2(0,97228-0,99135)$ para todas as concentrações iniciais, quando comparados com os modelos de pseudo-primeira ordem, $r^2(0,92896-0,96532)$ e Elovich, $r^2(0,91110-0,94522)$. A análise do coeficiente de correlação, r^2 e χ^2 mostrou que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem do que o de pseudo-primeira ordem e modelo Elovich. Os resultados fornecidos na Tabela 7 mostram que a velocidade no modelo não-linear de pseudo-segunda ordem (K_s) diminui com o aumento da concentração inicial do corante $0,20696 - 0,03917 \text{ (gmg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$, enquanto que q_e aumentou com o aumento da concentração inicial do corante. Os melhores resultados foram obtidos com modelo

cinético pseudo-segunda ordem. Este modelo cinético está de acordo com o mecanismo de quimissorção.

8.3.5 Estudos de Equilíbrio

No presente estudo, foram empregados modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para investigar o comportamento de adsorção do CV na BCR em 25 °C. Os parâmetros referentes as isotermas são dados na Tabela 8

Tabela 8- Parâmetros das Isotermas de adsorção do CV na BCR e valores de χ^2 (T = 25 °C; dosagem de BCR = 0,6 g; pH = 5,0; t = 120 min)

Langmuir	CV
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	50,21
K_L (L mg ⁻¹)	0,070
r^2	0,974
χ^2	0,721
Freudlich	
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	0,83
n_F	1,73
r^2	0,929
χ^2	0,730
Redlich –Peterson	
K_{R-P}	0,15
a_{R-P}	0,003
β	0,980
r^2	0,975
χ^2	0,719

O modelo de isoterma de Langmuir assume adsorção que ocorre em uma superfície homogênea, o adsorvente possui sítios ativos idênticos distribuídos

igualmente de superfície. Modelo de isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre por múltiplas camadas sobre uma superfície heterogênea.

O modelo Redlich-Peterson combina as equações de Langmuir e de Freundlich. Em concentração elevada os dados se aproximam do modelo de Freundlich e em baixa concentração ao modelo de Langmuir. A Figura. 19 representa o equilíbrio dos três modelos de isotermas de adsorção para o CV na BCR usando as melhores condições experimentais: pH 5,0 dosagem de adsorvente 0,6 g, tempo de contato de 120 minutos e temperatura constante de 25 °C.

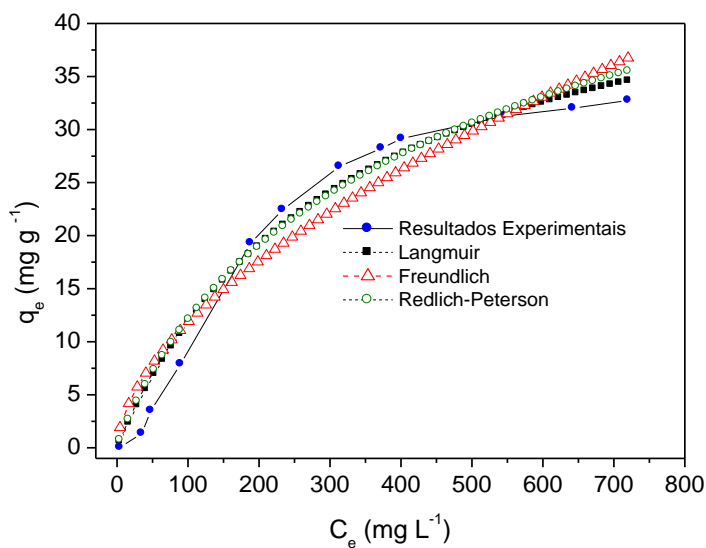


Figura 19. Isotermas de adsorção do CV na BCR

Os parâmetros dos modelos obtidos a partir de regressões não-lineares e X^2 estão representados na Tabela 8. Os coeficientes de correlação, (r^2), calculado pelo ajuste dos dados experimentais de equilíbrio para isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson são mostrados na Tabela 8. O r^2 obtido pela isoterma de Langmuir foi 0,975. O alto valor de r^2 para isoterma de Langmuir é uma indicação de superfície homogênea do adsorvente.

A capacidade máxima de adsorção obtida a partir da isotérma de Langmuir foi de 50,21 mg de corante por grama de adsorvente. O r^2 para a isotérma de Freundlich foi 0,929, o qual foi menor do que o valor obtido para isoterma de Langmuir. O baixo valor de r^2 mostra baixa concordância do modelo de Freundlich com os dados experimentais. O modelo de isoterma não-linear Redlich-Peterson também mostra

um bom ajuste aos dados experimentais apresentando $r^2 = 0,975$. Considerando-se os valores indicados na Tabela 8 para χ^2 , o modelo não-linear Redlich-Peterson apresentou o menor valor para χ^2 ($\chi^2 = 0,719$) em comparação com os modelos isotérmicos de Langmuir ($\chi^2 = 0,721$), e Freundlich ($\chi^2 = 0,730$).

Os resultados obtidos mostram que o modelo não linear de Redlich-Peterson produziu os mais apropriados parâmetros isotérmicos para todos os casos estudados, e os menores valores para χ^2 . Embora matematicamente o resultados foram melhores ajustados à isoterma de Redlich-Peterson, este modelo de isoterma não fornece significado físico. Neste sentido, é preferível considerar o Modelo de isoterma de Langmuir para descrever a adsorção do corante CV no adsorvente BCR. A Figura 20 mostra a eficiência da adsorção do CV pelo BCR.

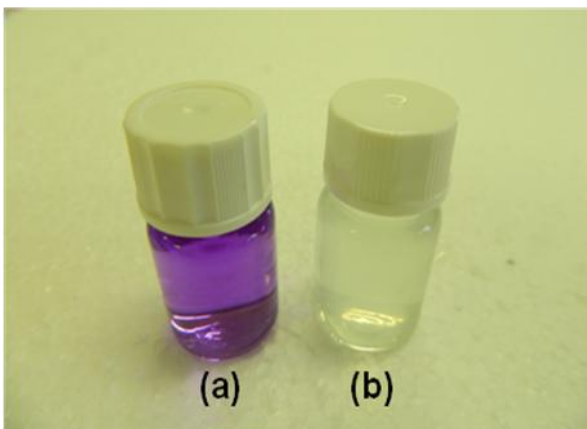


Figura 20. CV em água deionizada (a) antes e (b) após adsorção pelo BCR.

8.3.6 Estudos de dessorção do CV na BCR

A dessorção do CV foi realizada em batelada a 25 °C utilizando duas condições diferentes: soluções de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e de CH₃COOH 1,0 mol L⁻¹. A dessorção foi realizada por agitação de 50,0 mL de solução de corante de 25,0 g mg L⁻¹ e 0,6 de adsorvente. Tempo de agitação de 120 min, a solução sobrenadante de corante foi descartada. O adsorvente contendo o corante foi primeiramente lavado com água para remover o corante não adsorvido e, após foi adicionado a soluções de NaOH 1,0 mol L⁻¹ ou CH₃COOH 1,0 mol L⁻¹ a 25 °C durante 120 min. A quantidade de corante dessorvido foi calculado pela aplicação da equação 2. A

melhor percentagem de dessorção foi obtida usando uma solução de ácido acético (dessorvido cerca de 90,5% de CV no BCR) (Figura 21), enquanto que a solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ possibilitou a dessorção de 61,2% de CV . Estes resultados sugerem que o CV esta fortemente ligado a superfície da BCR através da quimissorção.

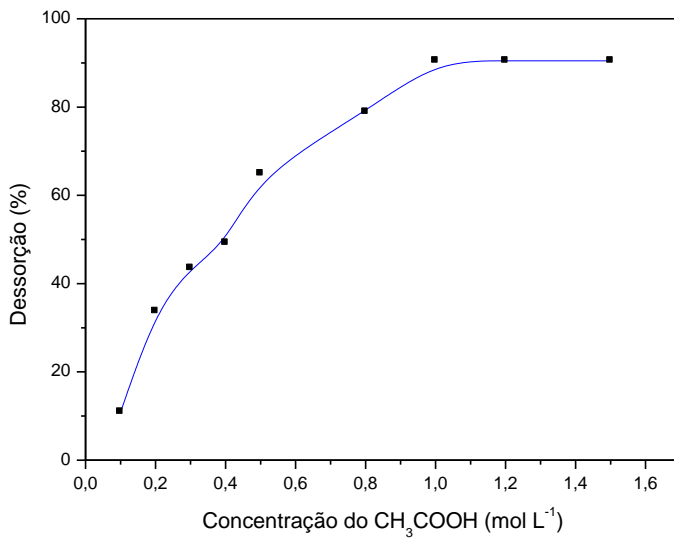


Figura 21. Dessorção do CV no adsorvente BCR.

8.4 Caracterização da BSC

Na Tabela 9 é mostrado as características da BSC obtidas através das análises de BET, titulação de Boehm e Método AOQA (Associação Oficial de Químicos Agrícolas) .

Tabela 9 – Características da BSC.

Parâmetros	Valores
* Grupos carboxílicos ($mEq\ g^{-1}$)	1,15
* Grupos fenólicos ($mEq\ g^{-1}$)	0,26
* Grupos lactônicos ($mEq\ g^{-1}$)	0,96
** Umidade %	3,90
** Cinzas %	2,10
** pH em solução aquosa	5,83
**Densidade específica ($g\ cm^{-3}$, 25 °C)	0,82
Área Superficial Específica BET ($m^2\ g^{-1}$)	8,03
Potencial de Carga Zero (pHPCZ)	6,48

Valores das análises: * Titulação de Boehm e **Método da AOQA

As concentrações de grupos orgânicos presentes na BSC, foram determinados pelo método de titulação de Boehm. Os valores encontrados foram 1,15 $mEq\ g^{-1}$ de grupos carboxílicos, 0,96 $mEq\ g^{-1}$ de grupos lactônicos e 0,26 $mEq\ g^{-1}$ de grupos fenólicos. O valor do pHPCZ da BSC encontrado foi 6,48 conforme Figura 22 abaixo.

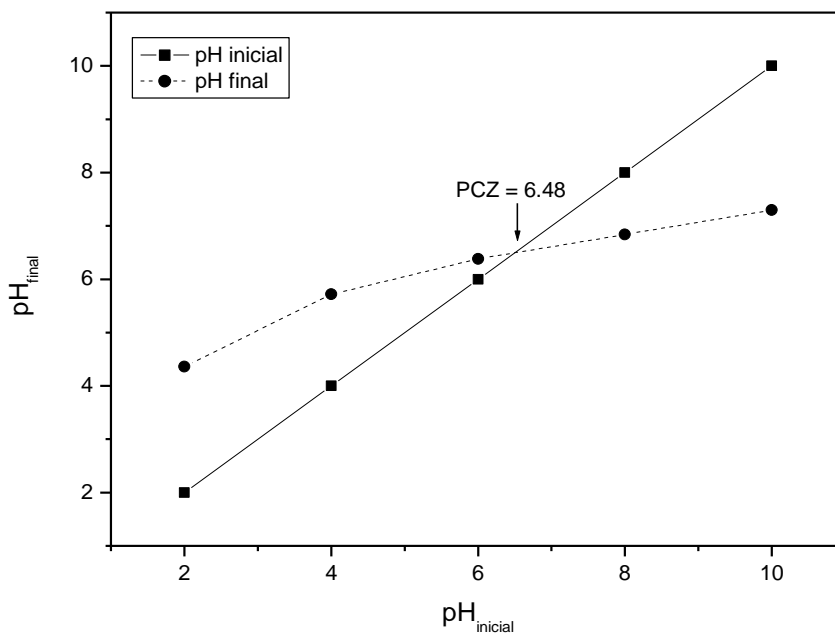


Figura 22. Curva do potencial de carga zero da BSC.

A Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para investigar a presença de grupos orgânicos na composição da BSC e entender o provável mecanismo de adsorção do AT na BSC. A Figura 23 A e 23 B representam os espectros da BSC antes e após a adsorção do AT na BSC.

Na Figura 23 A mostra que a BSC apresenta espectro complexo com a presença diferentes grupos orgânicos na sua composição. A banda em 3286 cm^{-1} é uma evidencia da presença de grupos OH e a banda em torno de 2920 cm^{-1} corresponde ao grupo CH. A banda apresentada em 1739 cm^{-1} foi atribuída a presença dos grupos COOH referente ao ácido carboxílico enquanto a banda em 1602 cm^{-1} atribuída aos grupos C=O. Outras bandas menos intensas em 1522, 1440, 1379, 1230, 1150, 870 e 870 cm^{-1} também foram observadas.

A Figura 23 B mostra o espectro da BSC após a adsorção do AT. Se compararmos os espectros das Figuras 23 A e 23B podemos observar claramente uma diferença entre esses espectros. Após a adsorção do AT na BSC (Fig.23B) ocorreu o deslocamento das principais bandas espectrais referentes aos grupos OH (3283 para 3285 cm^{-1}), COOH (1739 para 1745 cm^{-1}) e C=O (1602 para 1612 cm^{-1}), sugerindo que a interação das moléculas do AT com esses grupos funcionais durante o processo de adsorção.

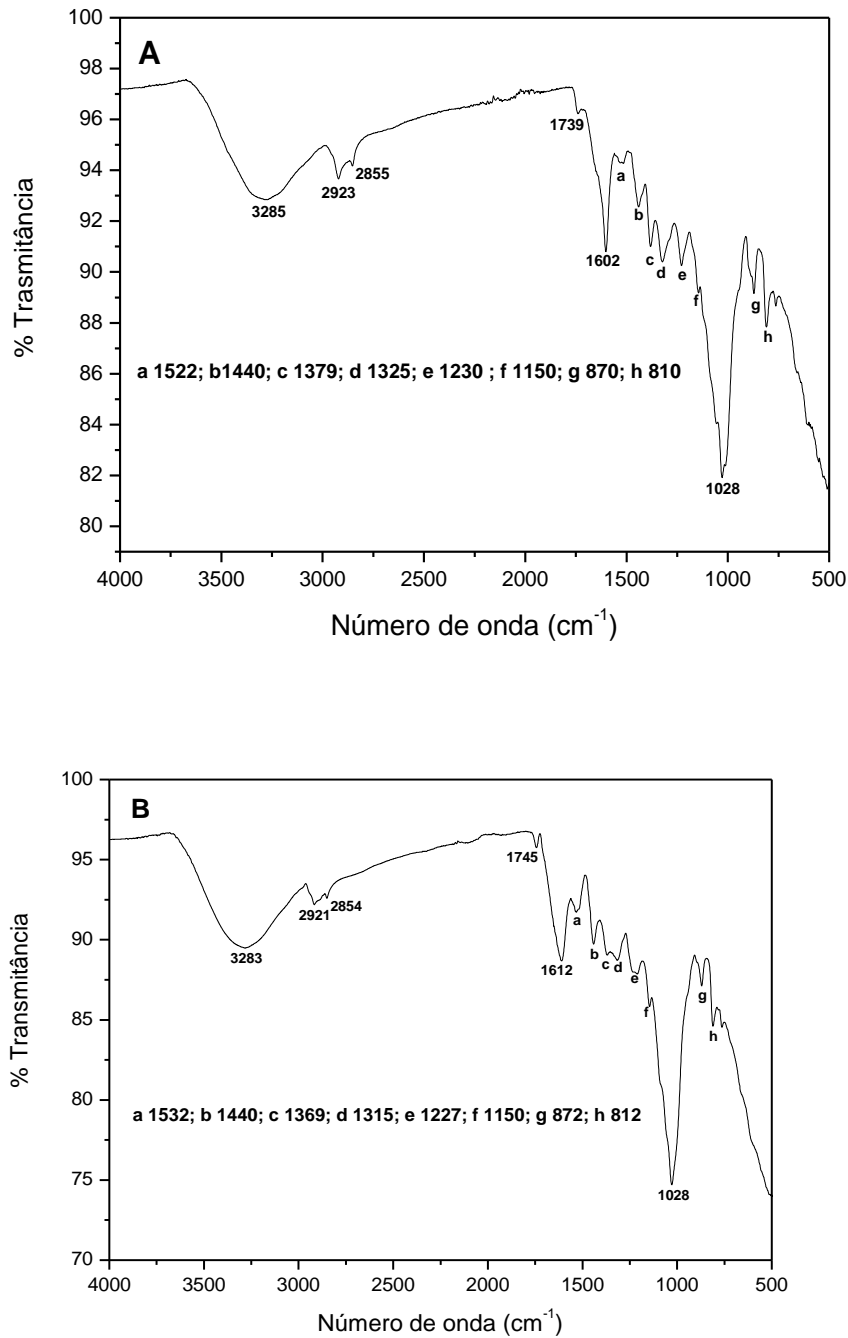


Figura 23. Espectros no infravermelho da BSC (A) antes e (B) após a adsorção do AT.

Análise termogravimétrica da BSC foi realizada no propósito de investigar o comportamento da BSC frente à exposição de temperatura e assim, verificar a degradação da mesma.

A Figura 24 mostra a curva termogravimétrica da BSC em nitrogênio. Analisando a Figura 24 pode-se verificar duas regiões de perda de massa (%) da BSC, uma primeira região entre 90-140 °C devido a eliminação da umidade, e outra região de maior perda de massa entre 200 – 400°C atribuída devido a degradação da hemicelulose, celulose, e lignina.

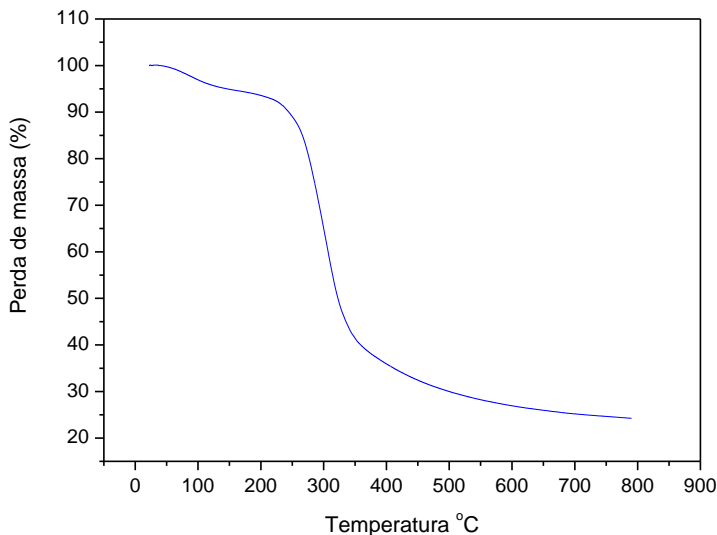


Figura 24. Curva TGA para o BSC em atmosfera de nitrogênio.

A técnica MEV foi utilizada para estudar a morfologia da BSC. A investigação morfológica foi feita da BSC antes e após a adsorção do AT. E os resultados dessa análise são mostrados nas Figuras 25 A e 25 B respectivamente. A micrografia eletrônica obtida na Figura 25 A revela que a BSC apresenta superfície heterogênea e com presença de cavidades. Após a adsorção do AT na BSC (Figura 25 B) observa-se uma visível mudança na morfologia do material, isto deve-se a incorporação do AT a superfície da BSC.

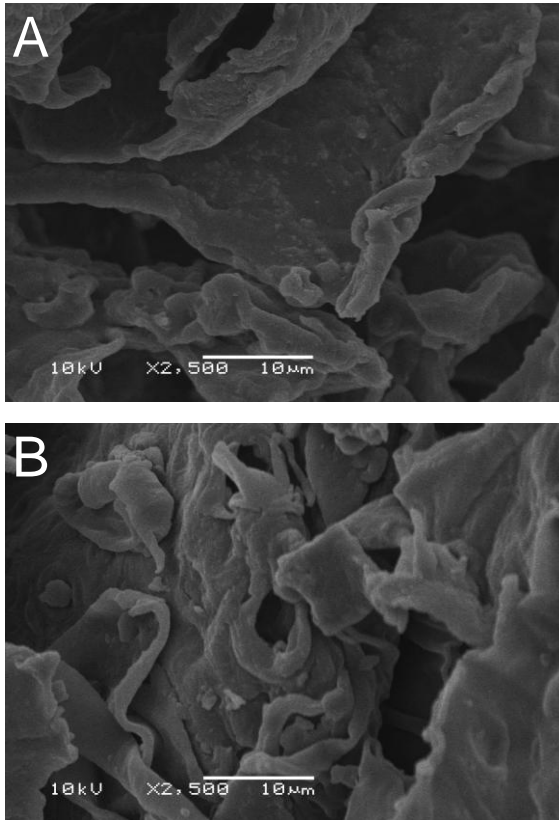


Figura 25. Micrografias eletrônicas da BSC (A) antes e (B) após adsorção do AT.

8.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO AT NA BSC

8.5.1 Influência do pH

O pH da solução é um fator determinante na capacidade de adsorção. A Figura 26 mostra que melhor adsorção para o AT ocorre em soluções com valores de pH entre 8,0 e 10,0. O pHPCZ da BSC é 6,48. Para corantes catiônicos como AT o pH ideal para a adsorção ocorre para valores de $\text{pH} > \text{pHPCZ}$ onde neste caso acima do pHPCZ (6,48) a superfície da BSC está negativamente carregada facilitando a interação com o cátion através da interação eletrostática. Para estudos subsequentes de adsorção do AT na BSC optou-se em usar pH 8 das soluções.

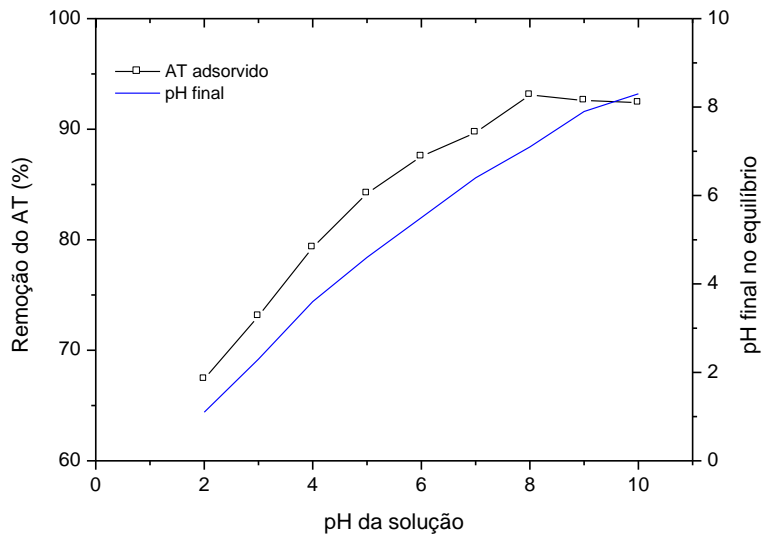


Figura 26. Influência do pH na adsorção do AT nas seguintes condições: $C_0=50,0 \text{ mg L}^{-1}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 5,0$, tempo de contato = 120 min e quantidade de adsorvente= 0,4 g.

8.5.2 Influência da dosagem de adsorvente

O estudo da dosagem do BSC para remoção do corante AT em soluções aquosas foi realizado com diferentes doses de adsorvente (0,1-1,0 g) usando concentração de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de corante. Foi observado que a remoção quantitativa dos corantes foi atingida para dosagem de 0,4 g, conforme mostra a Figura 27.

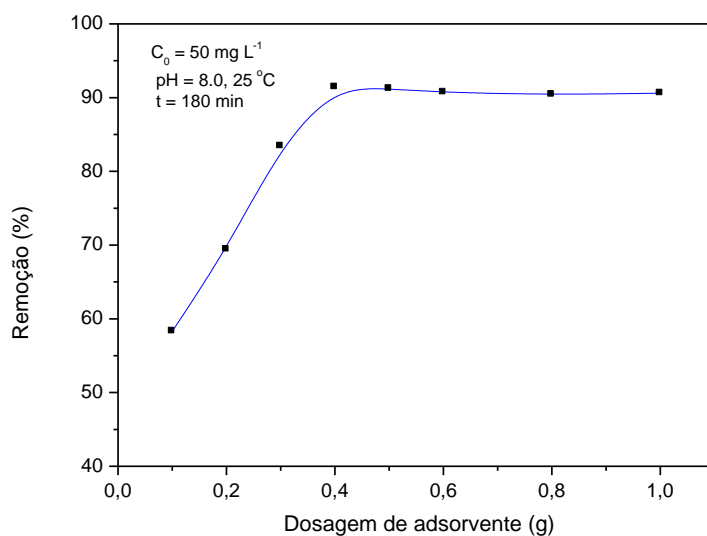


Figura 27. Influência da dosagem de BSC na adsorção do AT.

8.5.3 Influência tempo de contato e concentração inicial do corante

A Figura 28 mostra a influência do tempo de contato na capacidade máxima de adsorção do BSC. Como visto na Figura 28 a eficiência do processo de adsorção do AT na BSC depende do tempo de contato.

Os resultados mostram que para as concentrações das soluções de AT estudadas, 20 e 50 mg L⁻¹ o tempo de contato mínimo necessário para atingir o estado de equilíbrio é de 180 min.

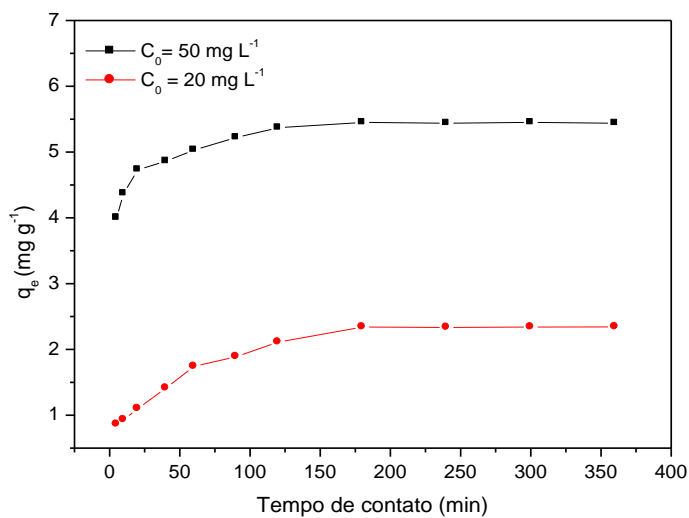


Figura 28: Influência do tempo de contato na adsorção do AT no BSC.

8.5.4 Estudos cinéticos de adsorção do AT na BSC

A cinética de adsorção do AT na BSC foi estudada usando-se os modelos cinéticos não linearizados de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. As curvas cinéticas estão representadas na Figura 29 A e 29 B.

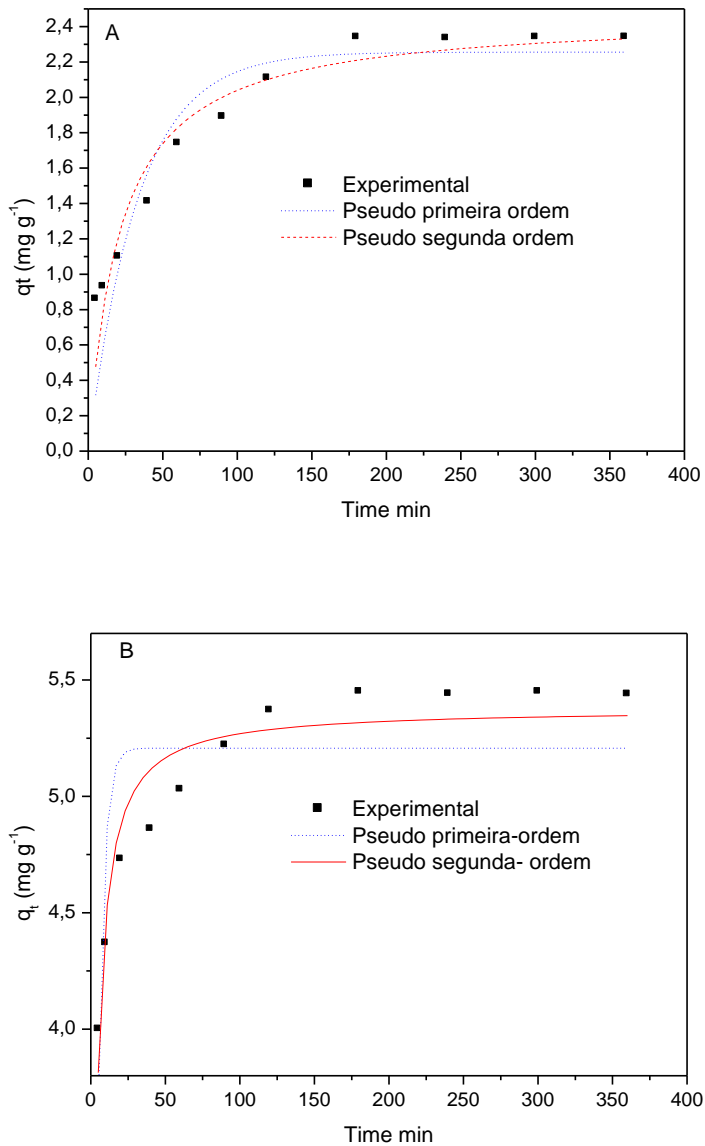


Figura 29. Curvas cinéticas do AT na BSC, (A) $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, (B) $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, em condições, dosagem de BSC = 0,4 g, pH = 5,0 e temperatura de 25 °C.

Os resultados das constantes cinéticas e da função erro χ^2 são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10- Valores das constantes cinéticas e da função erro χ^2 .

Concentração AT (mg L^{-1}):	20	50
$q_{e \text{ exp}} (\text{mg g}^{-1})$	3,39	5,45

Pseudo primeira ordem		
k_f (min^{-1})	0,03018	0,24884
q_e ($mg\ g^{-1}$)	2,25	5,20
r^2	0,84335	0,65424
χ^2	0,18	0,28
Pseudo segunda ordem		
k_s ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	0,01942	0,09069
q_e ($mg\ g^{-1}$)	2,46	5,37
h_o ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	20	18
r^2	0,92563	0,91159
χ^2	0,05	0,04

Os dados da Tabela 10 mostram que o modelo que mais representa a adsorção do AT na BSC é o pseudo-segunda ordem apresentando maiores valores de r^2 e menores valores de χ^2 quando comparado ao modelo de pseudo primeira ordem. O modelo de pseudo segunda ordem sugere a quimissorção como responsável pela interação entre AT e a BSC.

8.5.5 Estudos de Equilíbrio

Para os estudos de equilíbrio foram utilizadas os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips, conforme a Figura 30, para investigar o comportamento de adsorção do AT no BSC em 25 °C.

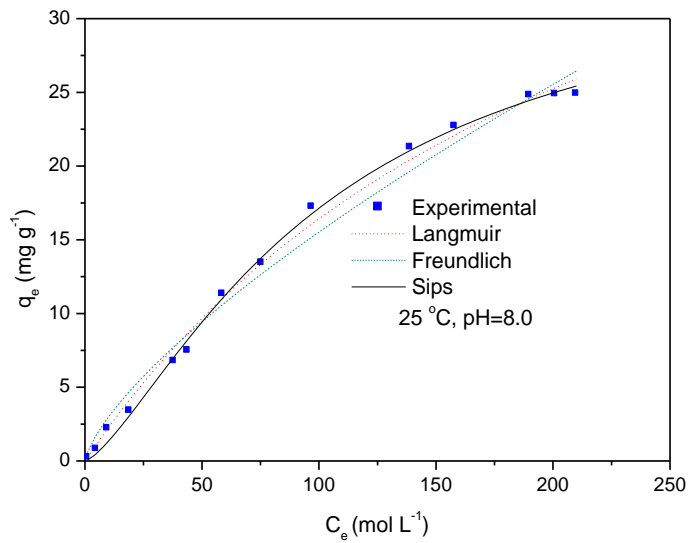


Figura 30. Isotermas de Adsorção do AT na BSC.

Os valores das constantes de equilíbrio e da função erro χ^2 referentes à figura 30 são sumarizados na Tabela 11.

Tabela 11- Valores das constantes de equilíbrio e do χ^2 .

Langmuir	CV
q_{\max} (mg g^{-1})	54,54471
K_L (L mg^{-1})	0,00431
r^2	0,99442
χ^2	0,05
Freudlich	
K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$)	0,56868
n_F	1,39258
r^2	0,9853
χ^2	0,09
Sips	
q_{\max} (mg g^{-1})	34,73187
K_S ($\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$	0,00162
N_S	0,71976

r^2	0,99776
χ^2	0,03

Considerando os resultados da Tabela 11, conclui-se que o modelo de Sips foi o que melhor mantém a correlação entre os valores q_e teórico e q_e experimental. O modelo de Sips apresentou maiores valores de r^2 e menores valores χ^2 quando aos valores de r^2 e χ^2 obtidos através dos modelos de Langmuir e de Freundlich. A quantidade máxima (q_e) de AT adsorvida na BSC através do modelo de Sips foi de 34,73 mg de AT por grama de BSC. A Figura 31 mostra a eficiência da adsorção do AT pelo BSC.

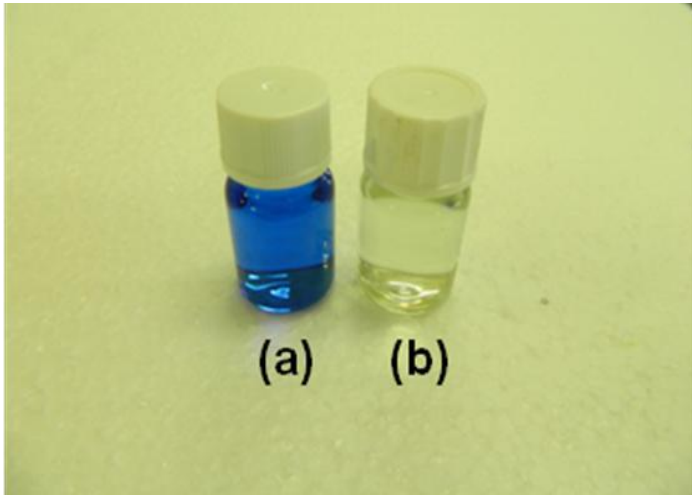


Figura 31. AT em água deionizada (a) antes e (b) após adsorção pelo BSC.

8.5.6 Estudos de dessorção do AT

A dessorção do AT foi realizada em batelada, a temperatura de 25°C, com agitação de 50 ml de solução de corante e 0,4 g do adsorvente. Logo após ser lavado o adsorvente contendo o corante, soluções com concentrações variando entre 0,1 a 1,6 mol L⁻¹ CH₃COOH 1,0 mol L⁻¹ foram testadas para regenerar o adsorvente. Os resultados deste estudo é mostrado na Figura 32. O melhor percentual de adsorção foi possível com solução 1,0 mol L⁻¹ de CH₃COOH cerca de 94%. Esses resultados mostram a boa capacidade de regeneração da BSC o que tanto do ponto de vista econômico como ambiental é bastante interessante.

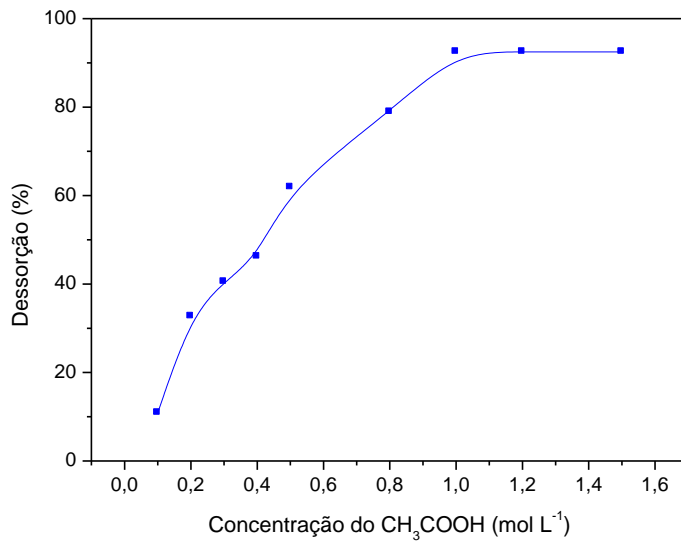
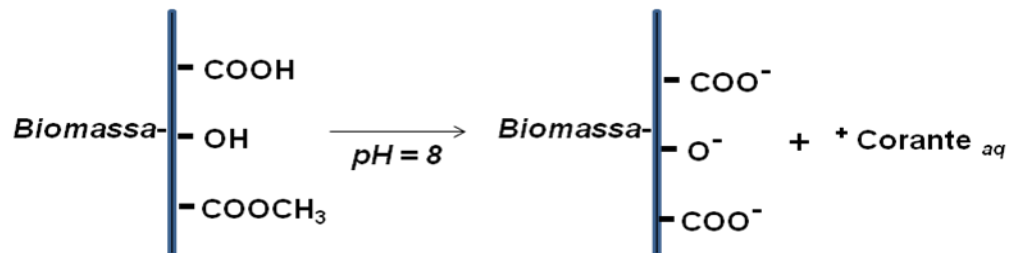


Figura 32. Dessorção do AT no adsorvente BSC.

9 Proposta do mecanismo de adsorção e dessorção dos corantes CV e AT nos adsorventes BCR e BSC respectivamente.

A partir dos resultados obtidos nas análises dos espectros na região do infravermelho e nos estudos de dessorção para os corantes CV e AT e os adsorventes BCR e BSC respectivamente, foi possível propor um mecanismo de interação entre adsorvente e adsorvato. O mecanismo proposto é predominantemente eletrostático conforme esquema abaixo.

Adsorção meio básico



Dessorção em meio ácido

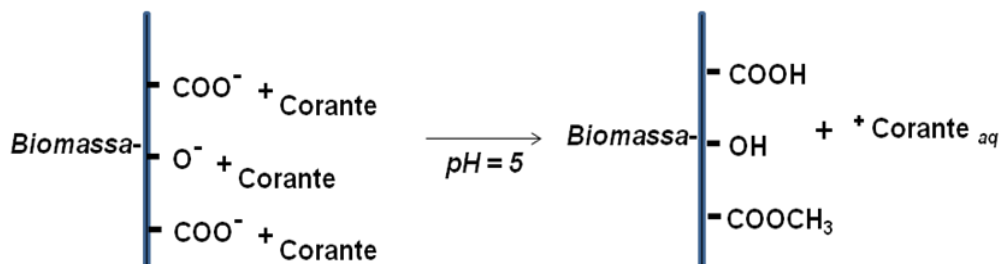


Figura 33. Esquema de proposição de mecanismo interação eletrostática.

10. Comparação dos adsorventes BCR e BSC com outros adsorventes

Os resultados apresentados na Tabela 12 mostram que a capacidade de adsorção do BCR é baixo quando comparado com o de palmiste, cupins e de fibra *Ricinus Communis* carbono pericarpo, mas muito maior do que sete outros adsorventes, tais como Janshakti polímero, casca de laranja, miolo de coco, carvão juta, fibra *Ricinus communis* pericarpo Carbono, de coníferas casca de pinus e TLR-CM. Considerando estes resultados podemos concluir que a BCR pode ser considerado um adsorvente de baixo custo, competitivo para a remoção do CV de solução aquosa.

Tabela 12- Comparação das capacidades máximas de adsorção (mg g^{-1}) de outros adsorventes citados na literatura para remoção dos corantes Cristal violeta e Azul de toluidina.

Adsorvente	Corante	Capacidade de adsorção ($q_e = \text{mg g}^{-1}$)	de Referências
Palm kernel fiber	CV	78,9	[54]
Fezes de cupim	CV	75,7	[55]
Janshakti polymer	CV	12,9	[56]
Casca de laranja	CV	14,3	[57]
Fibra de coco	CV	2,56	[58]
Ricinus Communis Pericarp Carbon	CV	48,0	[59]
Jute fiber carbon	CV	27,7	[60]
Casca de pinus	CV	32,7	[61]
TLR-CM	CV	22,4	[62]
BCR neste estudo	CV	50,2	
Gypsum	AT	28,0	[63]
Turkish Zeolite	AT	64,0	[64]
Pulp Fiber	AT	25,0	[65]

Flyash	AT	6,0	[66]
<i>BSC neste estudo</i>	AT	37,4	

11 APLICAÇÃO DOS ADSORVENTES INVESTIGADOS EM ÁGUAS SINTÉTICAS

A habilidade dos adsorventes investigados em remover os corantes AT e CV foi investigada usando-se dois tipos de amostras de efluentes sintéticos: efluente têxtil e água de rio. Os efluentes sintéticos foram preparados segundo os autores [67,68].

Para o preparo de um litro do efluente têxtil sintético utilizou-se a seguinte composição química: Na_2SO_4 (80 mg), NaCl (80 mg), NaCO_3 (50 mg), CH_3COONa (50 mg) , Corante amarelo (5 mg), Corante preto (5 mg).

Um litro do efluente sintético da água de rio foi preparado com a seguinte composição química: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (294 mg), NaCl (216 m g), $\text{CaCl}_2 \cdot 294$ mg, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 86 m g , KCl 9.7 mg, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 7.3 mg.

Em diferentes erlenmeyeres com capacidade de 125 mL foi adicionado 50 mL de efluente sintético e uma quantidade de corante para que as suas concentrações finais fossem de 10 e 20 mg L^{-1} em solução. Após, a estas soluções foi adicionado 0,6 g do BCR e 0,4 g de BSC e o pH da solução ajustado para 8,0. As diferentes misturas de analitos e adsorventes foram mantidas sob agitação por um período de 180 minutos e a quantidade de corante presente na solução determinada através da técnica de espectroscopia no visível com base nos comprimentos de onda de máxima absorção dos corantes. A eficiência de remoção (%) foi obtida através da diferença entre a concentração inicial e final do corante em solução.

Tabela 13 - Resultados da eficiência de remoção do corante AT com BSC e o corante CV com BCR em amostras de efluentes sintéticos.

Efluentes sintéticos	Concentração de corante (mg L^{-1}) antes da adsorção	Concentração de corante (mg L^{-1}) após adsorção	Eficiencia de remoção (%)
Têxtil	10.0 (AT)	2.0 (AT)	80
Têxtil	20.0 (AT)	3.1 (AT)	85
Rio	10.0 (AT)	1.0 (AT)	90
Rio	20.0 (AT)	1.2 (AT)	94

Têxtil	10.0 (CV)	1.5 (CV)	85
Têxtil	20.0 (CV)	2.3 (CV)	89
Rio	10.0 (CV)	nd* (CV)	-
Rio	20.0 (CV)	nd* (CV)	-

nd* não detectável, valores inferiores ao LQ encontrados para o CV.

** Desvio padrão das medidas, 3%

A Figura 34 mostra os espectros na região do visível para os corantes AT e CV em amostras sintéticas de rios antes e depois do processo de adsorção ocorrido. Estes resultados comprovam a eficiência de remoção dos corantes investigados neste estudo.

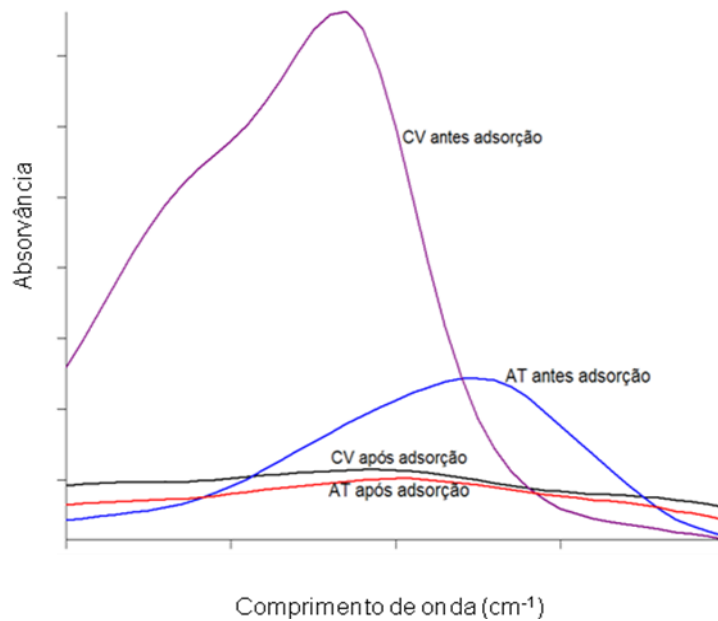


Figura 34. Espectros na região do Ultravioleta Visível dos corantes CV e AT ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$) em amostras sintéticas de rio antes e após adsorção pelas biomassas BCR e BSC.

12 TRATAMENTO DOS REJEITOS LÍQUIDOS GERADOS NO LABORATÓRIO DURANTE OS EXPERIMENTOS

Os soluções líquidas contendo os corantes AT e CR após serem utilizadas nas análises realizadas foram acondicionadas em separado, em frascos de vidro âmbar e devidamente tratadas com as biomassas usadas no trabalho proposto. As soluções que permaneceram com alguma coloração devido a presença de altas concentrações de corante foram usadas em testes preliminares de adsorção envolvendo outros materiais adsorventes. As soluções límpidas foram então descartadas.

13 CONCLUSÕES

A BCR pode ser utilizada como adsorvente alternativo para a remoção do corante catiônico CV de soluções aquosas. As vantagens deste adsorvente são de baixo custo, alta disponibilidade e boa capacidade de adsorção comparado com aqueles encontrados na literatura.

O pH ótimo para a adsorção do CV na BCR ficou entre 5,0-10,0. O mecanismo de adsorção do CV na BCR deve ser uma atração eletrostática entre o adsorvente carregado negativamente a pH 5,0 com o CV carregado positivamente. O equilíbrio foi atingido após 120 min de tempo de contato entre CV e a BCR.

A cinética de adsorção do CV na BCR foi melhor descrita pelo modelo pseudo-segunda ordem.

Matematicamente os dados foram melhor ajustados a isoterma de Redlich-Peterson. A capacidade máxima de adsorção do CV no BCR obtida a partir da isotérmica de Langmuir foi de 50,21 mg g⁻¹ de adsorvente.

A regeneração (90,5%) da BCR foi possível usando-se solução CH₃COOH 1,0 mol L⁻¹. Este resultado corrobora que o mecanismo de adsorção pode ocorrer por uma atração eletrostática. A BSC mostrou-se eficiente na remoção do corante AT de solução aquosa. O melhor pH para a adsorção do AT na BSC foi na faixa de valores entre 8,0 e 10,0.

A cinética de adsorção do AT na BSC é melhor representada pelo modelo cinético pseudo-segunda ordem, sugerindo a quimissorção como mecanismo de interação entre AT e a BSC. O tempo mínimo necessário para obter a máxima eficiência na bioadsorção do AT na BSC foi de 180 minutos.

A dosagem de BSC ideal a ser utilizada no processo de remoção do AT pela BSC é 0,4 g.

O modelo de Sips melhor representa a adsorção do AT na BSC. Com base neste modelo a capacidade máxima de adsorção do AT na BSC foi de 37,43 mg g⁻¹ de adsorvente.

A BSC pode ser satisfatoriamente regenerada (cerca de 94%) após a adsorção do AT usando-se solução de CH₃COOH 1 mol L⁻¹.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que as biomassas *in natura* da romã e da semente do caqui podem ser utilizadas como adsorventes alternativos aos adsorventes já existentes utilizados na remoção dos corantes C V e A T de soluções aquosas.

14 TRABALHOS FUTUROS

- Trabalhos futuros poderão ser conduzidos utilizando BCR e BSC quimicamente modificados para serem utilizados como adsorventes de outros corantes catiônicos e aniônicos em meio aquoso.
- O BCR e BSC podem ser utilizados para aplicação como adsorventes para remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos, de solução aquosa ou fase aquosa.
- Estudar a viabilidade de aplicação das BCR e BSC em sistema de adsorção de fluxo contínuo (colunas).

REFERÊNCIAS

- 1- Manahan, S.E. **Toxicological Chemistry and Biochemistry**. 3 ed. Michigan – USA: Lewis Publishers, 2003.
- 2- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H. T. **Pharmaceuticals, hormones, and other organic Wast water contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: a national reconnaissance**. Environmental Science Technology v. 36, no 6, p. 1202-1211, 2002.
- 3 - Zaroni, M.V.B., Carneiro, P.A., **O descarte dos corantes têxteis**. Ciência Hoje, v. 29, no 174, p. 61-64, 2001.
- 4 - Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, v. 25, no. 1, p. 78-82, 2002.
- 5- Al-Degs, Y.; Khraisheh, M.A.M.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N.; **Wat. Sci Technol. Res.** 2000,34, 927.
- 6 - Ledakowicz, S.; Solecka, M.; Zylla, R. **Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation process**. Journal of Biotechnology, v. 89, p. 175-184, 2001.
- 7 - Nicolet, L.; Rott, U.; **Wat. Sci Technol.** 1999, 40, 191.
- 8 - Danis, U.; Gurses, A.; Canpolat. N.; **Fresenius Environ. Bull.**1999, 8, 358.
- 9 - A. Bhatnagara, M. Sillanpää, **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review**, Chem. Eng. J. 2010, 157 (2-3), 277.

- 10 - P. Sharma, H. Kaur, M. Sharma, V. Sahore, **A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste**, Environ. Monit. Assess. 2011, 183 (1-4) 151.
- 11 - A. K. Chowdhury, A. D. Sarkar, A. Bandyopadhyay, **Rice Husk Ash as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue and Congo Red in Aqueous Phases**, Clean - Soil, Air, Water. 2009, 37 (7), 581.
- 12 - F. A. Pavan, E. C. Lima, S. L. P. Dias, A. C. Mazzocato, **Methylene blue biosorption from aqueous by yellow passion fruit waste**, J. Hazard. Mater. 2008, 150 (3), 703.
- 13 - B. H. Hameed, **Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent**, J. Hazard. Mater. 2009, 162 (1), 344.
- 14 - Golubev, V. N.; Khalilov, M. ^a; Kostinskaya, L.I. **Biochemical characteristics of Azerbaijan persimmon fruit**. Subtropicheskie kultury, n.4, p. 145-147, 1987.
- 15 - Martins, E. **Plantas medicinais**. Viçosa: UFV, 1995. p. 162-163.
- 16 – Zolliinger, H.; **Color Chemistry**, 2^a edn., V. C. H. Publishers, New York, 1991.
- 17 – Abrahant, E. N.; **Dyes and Their Intermediates**; Edward Arnold Ltd.; London, 1977.
- 18 - ABIQUIM - **Associação Brasileira da Indústria Química**. Citação de referências e documentos eletrônicos. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br>. Acessado em julho 2013.

- 19 – M. Senthilkumar, N. Selvakumar, R. Shamey, **The effect of humidity, fabric surface geometry and dye type on the colour of cotton fabrics dyed with a select range of anionic**, Dyes and Pigments 90 (2011) 225e232.
- 20 - Guaratini, C. I.; Zanoni, M. V. B.; **Revisão de corantes têxteis**, Quim. Nova, 2000, 23, 71-78.
- 21 - Araújo, M.; Castro, E. M. M. **Manual de Engenharia Têxtil**. São paulo: Fundação Calouste Gulbenkian, v.2, 1984.
- 22 – Soares, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação de Mestrado. Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
- 23 – Clark, E. A. e Steinle, D.; J. Soc. Dyes Colour 1995, 25, 5.
- 24 - Hunger, K., Chimia 1994, 48, 520.
- 25 - Sponza, D. T.; Journal of Hazardous Materials. 2006, 138, 438-447.
- 26 - Barreto, W. J.; Bernardino. N. D.; Afonso, , Química Nova, 2011, Vol 34, Nº 4, 568-572,201.
- 27 - Castellan, G. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro – RJ: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2001.
- 28 - Ciola, R. **Fundamentos da catálise**. Editora moderna, São Paulo, 1981.
- 29 - Kiran, I., Akarun, T., Tunali, S. Process Biochemistry, 2005, v. 40, n. 11, p. 3550-3558.
- 30 - Gadd, G. M., White, C., Wilkinson, S.C. , International Biodeterioration & Biodegradation, 1995, v. 35, n. 1-3, p. 17-40.

- 31 - Demirbas, A., Journal of Hazardous Materials, 2008, v. 157, p. 220-229.
- 32 - Lorenzi, H.; Souza, H.M. **Plantas ornamentais no Brasil – arbustivas, herbáceas e trepadeiras**. 3.ed. Nova Odessa: Plantarum, 2001. 1088p.
- 33 - Langley, P. **Why a pomegranate** British of Medicine Journal, v.321, n.4, p.1153-4, 2000.
- 34 - Navarro, V.; Villareal, M.L.; Rojas, G.; Lozoya, X. **Antimicrobial evaluation of some plants used in Mexican traditional medicine for the treatment of infectious diseases**. Journal of Ethnopharmacology, v. 53, p. 143-147, 1996.
- 35 - Martins, F. P.; Pereira, F. M. **Cultura do caquizeiro**. Jaboticabal, São Paulo: Funep, 1989. 71p.
- 36 - Penteado, S.R. **Fruticultura de clima temperado em São Paulo**. Campinas: Fundação Cargil, 1986, p.157-173.
- 37 - S. Lagergren, **About the theory of so-called adsorption of soluble substance**, Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, 1, 39.
- 38 - G. Mckay, Y.S. Ho, **pseudo-second-order model for sorption processes**, Process.Biochem. 1999, 34 (5), 451.
- 39 - H. A. Harouna-Oumarou, H. Fauduet, C. Porte, Y. S. Ho, **Comparison of kinetic models for the aqueous solid-liquid extraction of Tilia sapwood in a continuous stirred tank reactor**, Chem. Eng. Commun. 2007, 194 (4), 537.
- 40 - I. Langmuir, **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**, J. Am. Chem. Soc. 1918, 40,1361.
- 41 - H. Freundlich, **Adsorption in solution**, Z. Phys.Chem. 1906, 40, 1361.

42 – R. SIPS, Journal of Chem Phys, 1948, 16, 490-495.

43 - O. Redlich, D. L. Peterson, **A useful adsorption isotherm**, J. Phys.Chem. 1959, 63, 024.

44 - W. Au, S. Pathak, C.I. Collie, T.S. Hsu, **Cytogenic toxicity of gentian violet (crystal violet) on mammalian cells in vitro**, Mutat. Res. 58 (1978) 269–276.

45 - M. Wainwright, **The use of dyes in modern biomedicine**, Biotech. Histochem. 78 (2003) 147–155.

46 - R. A. Jacques, E. C. Lima, S. L. P. Dias, A. C. Mazzocato, F. A. Pavan, **Yellow passion fruit Shell as biosorbent to remove Cr (III) and Pb (II) from aqueous solution**, Sep. Purif. Technol. 2007, 57, 193.

47 - H. P. Boehm, **Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons**, Carbon 1994, 32 (5), 759.

48 - R.A. Jacques, R. Bernardi, M. Caovila, E.C. Lima, F.A. Pavan, J.C.P. Vagheti, C Airoidi, **Removal of Cu(II), Fe(III) and Cr(III) from aqueous solution by aniline grafted silica gel**, Sep. Sci. Technol. 2007, 42, 591-609.

49 – M.F. Elkadi, A. M. Ibrahim, M. M.A. El-Latif, **Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads**, Desalination 278 (2011) 412–423.

50 - S. T. Akar, A. Gorgulu, T. Akar, S. Celik, **Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solution by Capsicum annuum seeds: Batch and continuous mode biosorption applications**, Chem. Eng. J. 201, 168 (1),125.

- 51 - H. Lata, S. Mor, V. K. Garg, R. K. Gupta, **Removal of a dye from simulated wastewater by adsorption using treated parthenium biomass**, J. Hazard. Mater. 2008, 153 (1-2), 213.
- 52 - A. Çelekli, M. Yavuzatmaca, H. Bozkurt, **Modeling the removal of reactive red 120 on pistachio husk**, Clean - Soil, Air, Water. 2010, 38 (2), 173.
- 53 - P. Li, Y. J. Su, Y. Wang, B. Lui, L. M. Sun, **Bioadsorption of methyl violet from aqueous solution onto Pu-erh tea powder**, J. Hazard. Mater. 2010, 179 (1-3).
- 54 - G. O. El-Sayed, **Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber**, Desalination. 2011, 272 (1-3), 226.
- 55 - A. Debrassi, C. A. Rodrigues, **Adsorption of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Termite Feces, a Non-Conventional Adsorbent**, Clean - Soil, Air, Water. 2011, 39 (6), 549.
- 56 - R. Dhodapkar, N. N. Rao, S. P. Pande, T. Nandy, S. Devotta, **Adsorption of Cationic Dyes on Jalshakti, Super Absorbent Polymer and Photocatalytic Regeneration of the Adsorbent**, React. Funct. Polym. 2007, 67 (6), 540.
- 57 - G. Annadurai, R. S. Juang, D. J. Lee, **Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions**, J. Hazard. Mater. 2002, 92 (3), 263.
- 58 - C. Namasivayam, M. D. Kumar, K. Selvi, R. A. Begum, T. Vanathi, R.T. Yamuna, **Waste coir pith — a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters**, Biomass Bioenergy. 2001, 21 (6), 477.
- 59 - S. Madhavakrishnan, K. Manickavasagam, R. Vasanthakumar, K. Resappan, R.

Mohanraj, S. Pattabhi, **Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Ricinus Communis Pericarp Carbon as an Adsorbent**, E - J Chem. 2009, 6 (4), 1109.

60 - K. Porkodi, K. V. Kumar, **Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems**, J. Hazard. Mater. 2007,143 (1-2), 311.

61 - R. Ahmad, J. Hazard, **Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP)**, Mater. 2009, 171, (1-3), 767.

62 - G. K. Nagda, V. S. Ghole, **Utilization of lignocellulosic waste from bidi industry for removal of dye from aqueous solution**, Int. J. Environ. Res. 2008, 2 (4), 385.

63 – M.A. Rauf, S.M. Qadri, S. Ashraf, K.M. Al-Mansoori, **Adsorption studies of Toluidine Blue from aqueous solutions onto gypsum**, Chemical Engineering Journal 150 (2009) 90–95.

64 – S. K. Alpat, O. Ozbayrak, S. Alpat, H. Akçay, **The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite**, Journal of Hazardous Materials 151 (2008) 213–220.

65 – T. G. M. Van de Ven, K. Saint- Cyr, M. Allix, **Adsorption of toluidine blue on pulp fibers**, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 294 (2007) 1–7.

66 – R.Y. Talman, G. Atun, **Effects of cationic and anionic surfactants on the adsorption of toluidine blue onto fly ash**, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 281 (2006) 15–22.

67 – C. A. Demarchi, A. Debrassi, C. A. Rodrigues, **The use of Jatoba´ bark for removal of cationic dyes**, *Coloration Technology*, 2012 Society of Dyers and Colourists, *Color. Technol.*, 128, 208–217.

68 – L. D. T. Prola, E. Acayanka, E. C. Lima, C. Bestetti, W. O. Santos, F. A. Pavan, S. L.P. Dias, C.R.Tarley, **Application of aqai stalks as biosorbent for the removal of Evans Blue and Vilmafix Red RR-2B dyes from aqueous solutions**, *Desalination and Water Treatment*, 2013.