



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JAQUELINE FERNANDES ROCHA

CASCA DE BANANA:

UM SORVENTE VERDE E ECONÔMICO PARA A REMOÇÃO
DE CORANTES CATIÔNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

JAQUELINE FERNANDES ROCHA

CASCA DE BANANA:
UM SORVENTE VERDE E ECONÔMICO PARA A REMOÇÃO
DE CORANTES CATIONICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya

Londrina
2012

**Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

R672c Rocha, Jaqueline Fernandes

Casca de banana: um solvente verde e econômico para a remoção de corantes catiônicos em solução aquosa / Jaqueline Fernandes da Rocha – Londrina, 2012.

116 f. : il.

Orientador: Antônio Alberto da Silva Alfaya

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Adsorção – Teses. 2. Casca de banana – Teses. 3. Corante – Teses. 4. Sistema em batelada e contínuo. Teses. I. Alfaya, Antônio Alberto da Silva. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 541.18

JAQUELINE FERNANDES ROCHA

CASCA DE BANANA:
UM SORVENTE VERDE E ECONÔMICO PARA A REMOÇÃO DE
CORANTES CATIÔNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya
UEL – Londrina - PR

Profa. Dra. Hérica Aparecida Magosso
UFSC – Florianópolis - SC

Prof. Dr. Henrique de Santana
UEL – Londrina - PR

Londrina, janeiro de 2012.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya pela orientação, paciência e compreensão.

À Universidade Estadual de Londrina, por ofertar instalações e oportunidade para a realização deste trabalho.

A Marissol Ltda. pela cessão dos corantes.

Aos professores e amigos do Programa de Mestrado em Química – UEL.

Ao grupo de pesquisa, companheiros sem o qual não seria possível a conclusão deste trabalho.

Ao grupo do laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UEL pelas análises realizadas.

Aos meus pais, ao namorado e aos meus amigos, por todo companheirismo, estímulo, compreensão e principalmente, paciência, durante este trajeto.

A Deus de forma muito especial, pela força e amparo que tornou possível a superação nos momentos difíceis desse labor intelectual.

ROCHA, Jaqueline Fernandes **Casca de banana**: um sorvente verde e econômico para a remoção de corantes catiônicos em solução aquosa. 2012. 116f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia simples e fácil de preparação da farinha da casca de banana natural (FBN). A farinha da casca da banana natural, em testes preliminares não apresentou altas capacidades de adsorção para corantes em solução aquosa, portanto foi lavada com solução de HCl $0,05 \text{ mL L}^{-1}$ para remover parte dos íons metálicos presentes na biomassa visando a liberação dos sítios de adsorção presentes na casca. Portanto a farinha da casca de banana lavada (FBL) foi estudada neste trabalho. A FBL foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estudos de adsorção com os corantes têxteis básicos: amarelo ouro GL, azul Royal GRL e o azul de metileno foram realizados com a farinha da casca da banana em sistema de batelada para se determinar a influência do tempo de contato, da variação do pH da solução e da variação da concentração da espécie catiônica em solução aquosa. Os dados experimentais obtidos pelo processo de adsorção em batelada mostram que o equilíbrio pode ser alcançado rapidamente (2 h) e que o pH ótimo para o processo está na faixa de 4 a 9. A capacidade de adsorção máxima para os corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul Royal GRL foram 23 % para o primeiro e 24 % para os dois últimos. Os dados experimentais de adsorção foram tratados conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Temkin e os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e intrapartícula. O estudo dos parâmetros termodinâmicos mostra que o processo é endotérmico e espontâneo. Estudos de adsorção em sistema contínuo em leito fixo foram também realizados utilizando-se diferentes velocidades de fluxo. Os dados experimentais obtidos em condições contínuas de adsorção foram tratados conforme os modelos matemáticos de Thomas e Yoon-Nelson. Estudos de recuperação do leito de adsorção foram realizados e mostraram que a FBL pode ser reutilizada por 100 ciclos para adsorção do corante azul royal GRL e 120 ciclos para os corantes azul de metileno e amarelo ouro GL, mostrando que o biossorvente FBL apresenta um grande potencial tecnológico para o tratamento de efluentes têxteis industriais.

Palavras-chave: Adsorção. Casca de banana. Corante. Sistema em batelada e contínuo.

ROCHA, Jaqueline Fernandes. **Banana peel: a green and economic sorbent for removal cationic dyes in aqueous solution.** 2012. 116f. Dissertation (Master in Chemistry) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

ABSTRACT

In this work it was developed a simple and of easy preparation methodology of natural banana peel flour (FBN). In preliminary tests, the natural banana peel flour did not present a high capacity of adsorption for dyes in aqueous solutions, thus it was washed with a HCl 0.05 mL L⁻¹ solution to remove part of the metallic ions present in the biomass aiming the liberation of the adsorption sites present on the peel. So the washed banana peel flour (FBL) was studied in this work. The FBL was characterized by infrared region spectroscopy (FTIR) and by scanning electron microscopy (SEM). Adsorption studies with the basic textile dyes: Golden Yellow GL, Royal Blue GRL and methylene blue were carried out with the banana peel flour in batch system to determine the influence of contact time, pH variation of the solution and variation in the concentration of the cationic species in the aqueous solution. The experimental data obtained by the adsorption process in batch show that the equilibrium can be reached rapidly (2 h) and that the optimum pH for the process is in the 4 to 9 range. The maximum capacity of adsorption for the Golden Yellow GL, methylene blue and Royal Blue GRL were 23% for the first one and 24% for the last two. The experimental adsorption data were treated according to the mathematical models of Langmuir, Freundlich and Temkin and the kinetic models of pseudo-first-order, pseudo-second-order and interparticle. The study of the thermodynamic parameters shows that the process is endothermic and spontaneous. Adsorption studies in a continuous system in a fixed bed were also carried out utilizing different flux velocities. The experimental data obtained in continuous adsorption conditions were treated according to the mathematical of Thomas and Yoon-Nelson. Studies of recovery of the adsorption bed were carried out and showed that the FBL can be reutilized for 100 cycles for adsorption of the Royal Blue GRL dye and 120 cycles for the methylene blue and the Golden Yellow GL dyes, showing that the biosorbent FBL present high technological potential for the treatment of textile industry effluents.

Keywords: Adsorption. Banana peel. Dye. Batch and continuous systems.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura química da celulose	23
Figura 2 - Estrutura química dos carboidratos que compõem as hemiceluloses	24
Figura 3 - Estrutura química dos monômeros precursores da lignina	25
Figura 4 - Representação da estrutura química da lignina	25
Figura 5 - Esquema de uma curva de ruptura.	47
Figura 6 - Estrutura química dos corantes azul royal GRL (A), amarelo ouro GL (B) e azul de metileno (C)	51
Figura 7 - Esquema da aparelhagem utilizada para o estudo de adsorção em leito fixo.	56
Figura 8 - Imagem de MEV da FBN	58
Figura 9 - Imagem de MEV da FBL	59
Figura 10 - Espectros de FT-IR da FBN (Curva A) e de FBL (Curva B)	61
Figura 11 - Espectro eletrônico do corante amarelo ouro GL em solução aquosa na concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$	63
Figura 12 - Espectro eletrônico do corante azul de metileno em solução aquosa na concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$	63
Figura 13 - Espectro eletrônico do corante azul de royal GRL em solução aquosa na concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$	64
Figura 14 - Isotermas de tempo de contato dos corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■), azul royal GRL (▲) com o biossorvente FBL e solução de corante com 30 mg L^{-1}	66
Figura 15 - Influência da variação do pH na adsorção de amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL (Δ) na concentração de 30 mg L^{-1} com a FBL	67
Figura 16 - Isotermas de concentração para os corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL (▲) pela FBL	69
Figura 17 - Isotermas linearizadas de Langmuir para a adsorção dos corantes amarelo ouro GL (●) e azul de metileno (■) com FBL.	71
Figura 18 - Isoterma linearizada de Freundlich para os corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL(▲) com a FBL.....	72

Figura 19 - Isotermas linearizadas de Temkin para os corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL(▲) com a FBL.....	74
Figura 20 - Estudo cinético de pseudoprimeira ordem para os corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL (▲) com a FBL.	76
Figura 21 - Estudo cinético de pseudossegunda ordem para os corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL (▲) com a FBL	77
Figura 22 - Estudo do modelo de difusão intrapartícula para os corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL (▲) com a FBL.....	79
Figura 23 - Influência da temperatura na adsorção dos corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL(▲) pela FBL.	80
Figura 24 - Forma linear da equação de Van't Hoff para a adsorção dos corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL (▲) pela FBL em diferentes temperaturas.....	81
Figura 25 - Curvas de ruptura da adsorção do corante amarelo ouro GL pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de 2,0 mL min ⁻¹ (□), 3,0 mL min ⁻¹ (△) e 4,5 mL min ⁻¹ (Δ).....	84
Figura 26 - Curvas de ruptura da adsorção do corante azul de metileno pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de 4,5 mL min ⁻¹ (Δ), 5,5 mL min ⁻¹ (○) e 6,0 mL min ⁻¹ (◇).	85
Figura 27 - Curvas de ruptura da adsorção do corante azul royal GRL pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de 5,5 mL min ⁻¹ (○), 6,5 mL min ⁻¹ (*) e 8,0 mL min ⁻¹ (+).....	86
Figura 28 - Isoterma linearizada de Thomas da adsorção do corante amarelo ouro GL pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de 2,0 mL min ⁻¹ (□), 3,0 mL min ⁻¹ (△) e 4,5 mL min ⁻¹ (Δ).....	88
Figura 29 - Isoterma linearizada de Thomas da adsorção do corante azul de metileno pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de 4,5 mL min ⁻¹ (Δ), 5,5 mL min ⁻¹ (○) e 6,0 mL min ⁻¹ (◇).....	89

Figura 30 - Isoterma linearizada de Thomas da adsorção do corante azul royal GRL pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de 5,5 mL min ⁻¹ (○) e 8,0 mL min ⁻¹ (+).....	91
Figura 31 - Isoterma linearizada de Thomas da adsorção do corante azul royal GRL pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de 6,5 mL min ⁻¹ (◇).....	91
Figura 32 - Isoterma linearizada de Yoon e Nelson da adsorção do corante amarelo ouro GL pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de 2,0 mL min ⁻¹ (□), 3,0 mL min ⁻¹ (△) e 4,5 mL min ⁻¹ (Δ).....	93
Figura 33 - Isoterma linearizada de Yoon e Nelson da adsorção do corante azul de metileno pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de 4,5 mL min ⁻¹ (Δ), 5,5 mL min ⁻¹ (○) e 6,5 mL min ⁻¹ (◇)	94
Figura 34 - Isoterma linearizada de Yoon e Nelson da adsorção do corante azul royal GRL pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de 5,5 mL min ⁻¹ (○), 6,5 mL min ⁻¹ (*) e 8,0 mL min ⁻¹ (+).....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns materiais derivados da agroindústria, utilizados na adsorção de corantes e suas capacidades máximas de adsorção	22
Tabela 2 - Especificações dos corantes	52
Tabela 3 - Teor de minerais em amostra “ <i>in natura</i> ” de casca de banana	60
Tabela 4 - Teor de nutrientes em amostra “ <i>in natura</i> ” de casca de banana	60
Tabela 5 - Parâmetros de Langmuir para os corantes amarelo ouro GL e azul de metileno	71
Tabela 6 - Parâmetros de Freundlich para os corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL	73
Tabela 7 - Parâmetros de Temkin para os corantes amarelo ouro GL, azul de metileno, e azul royal GRL	75
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudoprimeira ordem para o processo de adsorção dos corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL	77
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudossegunda ordem para o processo de adsorção dos corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL	79
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos do modelo de difusão intrapartícula para o processo de adsorção dos corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL	79
Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção dos corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL	82
Tabela 12 - Variação na energia livre de Gibbs em diferentes temperaturas para a adsorção dos corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL	82
Tabela 13 - Tempo de ruptura, tempo de exaustão e parâmetro ZTM das colunas de adsorção dos corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL em diversas velocidades de fluxo.....	87
Tabela 14 - Parâmetros da isoterma de Thomas para a adsorção do corante amarelo ouro GL pela FBL em sistema contínuo	88

Tabela 15 -Parâmetros da isoterma de Thomas para a adsorção do corante azul de metileno pela FBL em sistema contínuo	90
Tabela 16 -Parâmetros da isoterma de Thomas para a adsorção do corante azul royal GRL pela FBL em sistema contínuo.	92
Tabela 17 -Parâmetros da isoterma de Yoon e Nelson para a adsorção do corante amarelo ouro GL pela FBL em sistema contínuo.	93
Tabela 18 -Parâmetros da isoterma de Yoon e Nelson para a adsorção do corante azul de metileno pela FBL em sistema contínuo.	95
Tabela 19 -Parâmetros da isoterma de Yoon e Nelson para a adsorção do corante azul royal GRL pela FBL em sistema contínuo	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_T	Parâmetro de Temkin relativo a constante de equilíbrio
b	Parâmetro de Langmuir relacionado a energia de ligação (L mg ⁻¹)
b_t	Parâmetro de Temkin relativo ao calor de adsorção
C	Concentração do soluto na solução de saída (mg mL ⁻¹)
C_e	Concentração final de soluto em solução
C_m	Concentração inicial do metal mais alta
C_o	Concentração do soluto na fase líquida no início do processo (mg L ⁻¹)
FBL	Farinha de casca de banana lavada com solução de HCl
FBN	Farinha de casca de banana natural
K	Constante de afinidade de Langmuir
k_d	Coeficiente de difusão intrapartícula (mg g ⁻¹ min ^{0,5})
k_d	Constante de equilíbrio de adsorção,
k_f	Parâmetro empírico de Freundlich
k_{TH}	Constante de Thomas (mL min ⁻¹ mg ⁻¹),
k_{YN}	Coeficiente de Yoon e Nelson (min ⁻¹)
k₁	Constante de velocidade de pseudoprimera ordem (min ⁻¹)
k₂	Constante de velocidade de pseudossegunda ordem (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
L	Altura do leito da coluna em cm
m	Massa do adsorvente no leito fixo (g)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
n	Parâmetro empírico de Freundlich
Q	Vazão volumétrica (mL min ⁻¹)
q_e	Quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg g ⁻¹)
Q_m	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g ⁻¹)
Q_{max}	Quantidade máxima de soluto adsorvido (mg g ⁻¹) nas condições experimentais
q_t	Quantidade de soluto adsorvida no adsorvente no tempo t (mg g ⁻¹),
R	Constante universal dos gases (8,314 J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
R²	Coeficiente de correlação linear
t	Tempo (min)
τ	Tempo (min) necessário para atingir 50% da curva de ruptura pelo soluto

T	Temperatura (K)
t_b	Tempo necessário para se alcançar o primeiro ponto de ruptura
t_e	Tempo necessário para se alcançar o segundo ponto de ruptura
V	Volume do efluente (mL)
ΔG°	Energia livre de Gibbs padrão (J mol ⁻¹)
ΔG(ads)	Energia livre de Gibbs de adsorção (J mol ⁻¹)
ΔH(ads)	Entalpia de adsorção (J mol ⁻¹) e
ΔS(ads)	Entropia de adsorção (J mol ⁻¹ K ⁻¹)

SUMÁRIO

I	INTRODUÇÃO	16
I.1	OBJETIVOS	17
I.1.1	Objetivo Geral	17
I.1.2	Objetivos Específicos	17
II	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
II.1	EFLUENTES TÊXTEIS	19
II.2	TRATAMENTO DOS EFLUENTES	19
II.2.1	Tratamento Biológico	20
II.2.2	Tratamento Químico	20
II.2.3	Tratamento Físico	20
II.3	RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA	21
II.3.1	Composição das Fibras Vegetais	22
II.3.1.1	Celulose	23
II.3.1.2	Hemicelulose	23
II.3.1.3	Lignina	24
II.3.2	Banana	26
II.3.2.1	Cascas de banana	27
II.4	Corantes	27
II.4.1	Tipos de Interações dos Corantes com as Fibras	28
II.4.1.1	Ligação iônica	28
II.4.1.2	Interações de Van der Waals	28
II.4.1.3	Interações tipo ligação de hidrogênio	29
II.4.1.4	Ligação covalente	29
II.4.2	Classificação dos Corantes	29
II.4.2.1	Corantes reativos	30
II.4.2.2	Corantes diretos	30
II.4.2.3	Corantes azóicos	30
II.4.2.4	Corantes dispersivos	31
II.4.2.5	Corantes ácidos	31
II.4.2.6	Corantes básicos	31
II.4.2.7	Corantes de enxofre	32

II.4.2.8	Corantes pré-metalizados	32
II.5	O MÉTODO DE ADSORÇÃO.....	33
II.5.1	Adsorção Física.....	33
II.5.2	Adsorção Química	34
II.5.3	Biossorção, Uma Alternativa no Tratamento de Efluentes	34
II.5.4	Modelos Matemáticos.....	35
II.5.4.1	Isotermas de adsorção	35
II.5.4.1.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	36
II.5.4.1.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	38
II.5.4.1.3	<i>Isoterma de Temkin</i>	42
II.5.4.2	Termodinâmica do processo de adsorção	43
II.5.4.3	Cinética da adsorção.....	43
II.5.4.3.1	<i>O modelo de pseudoprimeira ordem</i>	44
II.5.4.3.2	<i>O modelo de pseudossegunda ordem</i>	45
II.5.4.3.3	<i>O modelo de difusão intrapartícula</i>	47
II.5.5	Estudos de Adsorção em Coluna	47
II.5.5.1	Modelos de Isotermas em Condições de Fluxo	47
II.5.5.1.1	<i>O modelo de Thomas</i>	47
II.5.5.1.2	<i>O modelo de Yoon e Nelson</i>	49
II.6	O PONTO DE CARGA ZERO DO ADSORVENTE (PCZ)	50
III	PARTE EXPERIMENTAL	51
III.1	REAGENTES E SOLVENTES	51
III.2	PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE	52
III.3	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	52
III.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	53
III.5	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL	53
III.6	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	53
III.6.1	O Método da Vatelada	53
III.6.1.1	A influência do tempo de contato	54
III.6.1.2	A influência da variação do pH da solução	55

III.6.1.3	A influência da variação da concentração na solução	55
III.6.2	Estudos em Coluna	55
III.7	Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)	56
IV	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
IV.1	PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE	57
IV.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	57
IV.3	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	60
IV.4	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)	61
IV.5	EFEITO DO PH DA SOLUÇÃO SOBRE A ESTRUTURA DO CORANTE	62
IV.6	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	64
IV.6.1	Isotermas de Tempo de Contato	65
IV.6.2	Isotermas de Influencia da Variação do pH da Solução	66
IV.6.3	Isotermas de Variação da Concentração do Corante em Solução	68
IV.6.4	Modelos Matemáticos	70
IV.6.4.1	A isoterma de Langmuir	70
IV.6.4.2	A isoterma de Freundlich	71
IV.6.4.3	A isoterma de Temkin	73
IV.6.5	Modelos Cinéticos de Adsorção	75
IV.6.5.1	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	75
IV.6.5.2	Modelo cinético de pseudossegunda ordem	77
IV.6.5.3	Modelo de difusão intrapartícula	78
IV.7	ESTUDO DA TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	79
IV.8	ESTUDO DE ADSORÇÃO EM COLUNA	83
IV.8.1	Modelos Matemáticos Utilizados no Processo de Adsorção em coluna.....	87
IV.8.1.1	O modelo de Thomas	87
IV.8.1.2	O modelo de Yoon e Nelson	92
IV.9	RECUPERAÇÃO DO BIOSSORVENTE	96
V	CONCLUSÕES	98
	REFERENCIAS	100

I INTRODUÇÃO

As cores acompanham o homem e estão presente no cotidiano desde o início da história. Estão presentes nas mais diversas áreas do conhecimento e culturas. Com o crescimento econômico e populacional a demanda por mais cores se tornou ainda maior, gerando como consequência a contaminação de grandes volumes de efluentes.

A liberação de efluentes aquosos industriais coloridos nos diversos ecossistemas, sem o devido tratamento, é uma fonte de poluição estética e que causa uma enorme perturbação à vida aquática ^{1,2}. Para tentar diminuir este tipo de poluição, vários métodos de tratamento foram desenvolvidos e empregados para tratar estes efluentes, como por exemplo, os processos oxidativos avançados ³, a coagulação ⁴, a biodegradação ⁵ dentre vários outros com o objetivo, em comum, de remover os corantes sintéticos de águas e efluentes industriais de forma eficiente e barata.

Uma das abordagens mais utilizadas pela indústria método de adsorção dos corantes em matrizes inorgânicas ou orgânicas ⁶, devido a menor complexidade de emprego deste tratamento pelas indústrias. O adsorvente mais utilizado industrialmente é o carvão ativado, no entanto, devido ao custo e dificuldade de reutilização o seu uso se torna restrito em larga escala e em pequenas indústrias sendo, portanto utilizado de forma limitada nos processos industriais ^{6,7}.

Na última década um grande número de pesquisadores começou a estudar as propriedades de adsorção de produtos não convencionais, principalmente visando à utilização de resíduos da agricultura e da agroindústria ^{8,9}. Estes materiais alternativos são bastante interessantes, uma vez que são de baixo custo e produzidos em larga escala. Trabalhos com esta finalidade visam desenvolver uma metodologia capaz de possibilitar a utilização destes materiais alternativos de forma barata e eficiente em processos industriais. Alguns exemplos de materiais alternativos estudados para a adsorção são a serragem de madeira ¹⁰, o sabugo de milho ¹¹, a casca de soja ¹², a palha de arroz ²⁰ e os caules de bananeira ^{13,14}.

I.1 OBJETIVOS

I.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o potencial da farinha da casca de banana de espécies regionais brasileiras, como um adsorvente para os corantes catiônicos: azul royal GRL, amarelo ouro GL e o corante azul de metileno em soluções aquosas.

I.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- ↳ Preparar a farinha da casca de banana de forma a conservar e aprimorar suas propriedades de adsorção e caracterizar este material.
- ↳ Realizar estudos de adsorção para avaliar a influência do pH da solução aquosa, do tempo de contato e da variação da concentração dos corantes básicos sobre o processo de adsorção, pela técnica da batelada.
- ↳ Estudar o processo de adsorção dos corantes básicos pela farinha de casca de banana em sistema de fluxo contínuo.
- ↳ Avaliar os dados experimentais obtidos pela técnica da batelada, segundo os modelos matemáticos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin, e os dados de adsorção obtidos em coluna de leito fixo pelos modelos matemáticos de Thomas e o de Yoon-Nelson.
- ↳ Estudar a cinética do processo de adsorção para cada corante básico pela farinha da casca de banana e avaliar os dados experimentais conforme os modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e o modelo de Weber e Morris de difusão intrapartícula visando uma melhor compreensão do processo de adsorção.

- ↪ Determinar os parâmetros termodinâmicos visando uma melhor compreensão do processo de sorção, dos corantes básicos sobre a farinha da casca de banana.

II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 EFLUENTES TÊXTEIS

Grandes volumes de efluentes são gerados nos processos industriais e, muitas vezes, por dificuldades orçamentárias ou de fiscalização não recebem o devido tratamento, comprometendo com o seu descarte irregular a qualidade das águas e do solo e provocando também o desperdício das matérias-primas.

Os problemas ambientais associados com resíduos perigosos e poluentes em rios e lagos têm atraído muita atenção da nossa sociedade. Entre os chamados de resíduos perigosos estão os corantes têxteis. Estes compreendem um dos principais grupos de poluentes em águas residuárias produzidas a partir das indústrias ¹⁶⁻¹⁷.

A água é utilizada em larga escala no processo de beneficiamento das indústrias têxteis, e os despejos líquidos do processo de tingimento de fibras tornaram-se um sério problema com relação ao aspecto ambiental, principalmente pela dificuldade na remoção eficiente dos corantes dos efluentes industriais ¹⁸⁻²⁰.

A massa total de corantes consumidos pela indústria têxtil no mundo está estimada em uma quantidade superior a 10^7 kg/ano, sendo que no mínimo 10^6 kg/ano (correspondente a 10% do total) são perdidos durante os diversos processos de tingimento, ocasionando grande poluição e desperdício de matéria-prima ²¹. A perda desta grande quantidade de corantes para os ecossistemas ocasiona, primeiramente, a formação de efluentes coloridos o que interfere em todos os processos da biota, como o envenenamento das espécies mais sensíveis. A perda de grandes quantidades de matérias-primas que poderiam ser recicladas e/ou reutilizada no processo de tingimento industrial é comprovadamente uma falta de racionalidade no consumo da água ²².

II.2 TRATAMENTO DOS EFLUENTES

Há vários métodos com o objetivo de remover corantes de águas e efluentes industriais visando diminuir o enorme impacto ambiental causado por estas substâncias nos ecossistemas. Os tratamentos de efluentes podem ser de origem

biológica, química ou física. O fator limitante para o emprego e utilização destes métodos em indústrias é o custo, visto que todos possuem vantagens e desvantagens.

II.2.1 Tratamento Biológico

O tratamento biológico consiste em métodos de biodegradação, tais como descolorização por fungos²³, algas²⁴ e bactérias^{25,26}, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de biorremediação²⁷. Muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes. No entanto o tratamento biológico requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações diurnas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e também é menos flexível em projetos e operações. Uma vantagem do tratamento biológico sobre certos métodos de tratamentos físicos e químicos é que mais de 70% do material orgânico presente, que é medido por testes de DQO (demanda química de oxigênio), pode ser convertido em biomassa²⁸.

II.2.2 Tratamento Químico

Os métodos químicos para tratamento de efluentes industriais incluem a coagulação ou a floculação geralmente associadas com a flotação e a filtração²⁹, a eletroflotação³⁰, a coagulação eletrocinética³¹, os métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes³², a irradiação³³ e os processos eletroquímicos³⁴⁻³⁵. Estas técnicas químicas são geralmente caras e, embora o corante seja removido, a acumulação de lodos concentrados cria um problema de tratamento de resíduos. Existe também a possibilidade de aparecer um problema de poluição secundária devido ao excessivo uso de produtos químicos³⁶.

II.2.3 Tratamento Físico

Os tratamentos físicos empregados aos efluentes industriais consistem em remover as cores através de processos como filtração com membranas³⁵ (nanofiltração³⁸, osmose reversa³⁹ e eletrodialise⁴⁰), troca iônica⁴¹ e métodos de adsorção em matrizes inorgânicas⁴² ou orgânicas⁴³. Dentre estes

processos a adsorção merece destaque, devido a sua extensa aplicação na indústria. A variedade de materiais que podem ser utilizados, além da relativa facilidade de manuseio, e a possibilidade de obtenção de materiais adsorventes abundantes e de baixo custo de obtenção, torna o processo atrativo às indústrias.

II.3 RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA COMO ADSORVENTES

As agroindústrias investem cada vez mais no aumento da sua capacidade de processamento, gerando grandes quantidades de subprodutos. No entanto, esta elevação no volume de rejeitos, leva a uma série de implicações relacionadas ao desperdício, à saúde da população e ao grande impacto ambiental.

Os recursos hídricos merecem atenção especial, pois os resíduos de atividades agroindustriais apresentam, em geral, grande concentração de material orgânico, desta forma, o lançamento destes rejeitos em corpos hídricos pode proporcionar grande decréscimo na concentração de oxigênio dissolvido. Uma vez que na presença de grande quantidade de material orgânico oxidável, as bactérias aeróbicas presentes no meio, passam a utilizar o oxigênio disponível para estabilizarem o material orgânico presente, baixando sua concentração na água e podendo, com isso, provocar a morte de peixes e outras espécies aquáticas aeróbicas, por asfixia. O descarte de cargas orgânicas, além de proporcionar a morte de diversas espécies, pode provocar a exalação de odores fétidos e de gases responsáveis pelo efeito estufa, como o gás metano (CH_4) e o gás carbônico (CO_2). Portanto, o reaproveitamento de resíduos orgânicos é muito importante, pois visa, desta forma, diminuir o impacto ambiental gerado pelo acúmulo destes resíduos em aterros.

A utilização de adsorventes sintéticos é bastante difundida nos meios industriais devido a sua alta eficiência nos processos de adsorção. Entretanto, a sua reutilização é difícil, o seu descarte é altamente impactante ao meio ambiente e o seu custo é alto. Uma das formas de baratear o processo é empregar materiais mais baratos e derivados da biomassa, os biossorventes. Estes materiais são classificados como sendo de origem viva, porém podem não apresentar-se mais na condição de vivo. Todos os resíduos vegetais da agroindústria, da agricultura e todos os materiais vivos, em algum momento, na natureza estão nesta classificação.

II.3.1 Composição das Fibras Vegetais

A principal característica destes resíduos agroindustriais são as fibras vegetais que são compostas basicamente de celulose. Nestes materiais além do componente citado, são encontrados também hemicelulose, lignina, compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, tais como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros ⁴⁴.

Os principais grupos funcionais presentes nos materiais lignocelulosicos são a carboxila, a carbonila e a hidroxila, os quais conferem à biomassa uma carga de superfície predominantemente negativa e proporciona maior afinidade por compostos carregados positivamente, o que possibilita a aplicação destes materiais no desenvolvimento de métodos de adsorção de elementos catiônicos em soluções aquosas. Alguns exemplos de estudos com estes materiais na adsorção de corantes estão apresentados na Tabela 1.

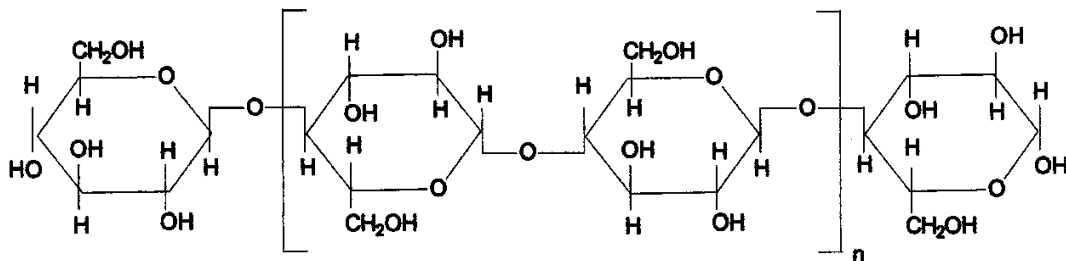
Tabela 1 - Alguns materiais derivados da agroindústria, utilizados na adsorção de corantes e suas capacidades máximas de adsorção.

Adsorvente	Corante	Q ₀ (mg.g ⁻¹)	Referência
Pó de serra	Verde brilhante	55,9	45
Óleo de Palma	Azul de metileno	66,2	46
Vagem de Flamboyant (Delonix regia)	Azul de metileno	890	47
Casca de alho	Azul de metileno	143	48
Casca de limão	Azul de metileno	29,0	49
Casca de rambutan	Verde malaquita	329	50
Flor de Palma	Verde malaquita	20,5	51
Bambu	Verde malaquita	264	52
Casca de canola	Azul básico 41	67.6	53
Casca de canola	Vermelho básico 46	49.0	53
Casca de canola	Violeta Básico 16	25.0	53
Casca de laranja	Vermelho direto 23	10.7	54
Casca de laranja	Vermelho direto 80	21.0	54
Casca de tamarindo	Vermelho básico 18	65.5	55
Casca de tamarindo	Violeta básico 16	46.1	55

II.3.1.1 Celulose

A celulose é um dos principais constituintes da parede celular das plantas, sendo um polímero linear de cadeia longa, composto por um só tipo de monômero, a β -D-glicose. A celulose tem uma estrutura linear ou fibrosa, de acordo com a Figura 1, em que sua conformação, com todos os grupos polares em posição equatorial, permite o estabelecimento de múltiplas pontes de hidrogênio entre duas cadeias paralelas de celulose, conferindo-lhe bastante resistência mecânica^{56, 57}.

Figura 1 - Representação da estrutura química da celulose⁶¹.

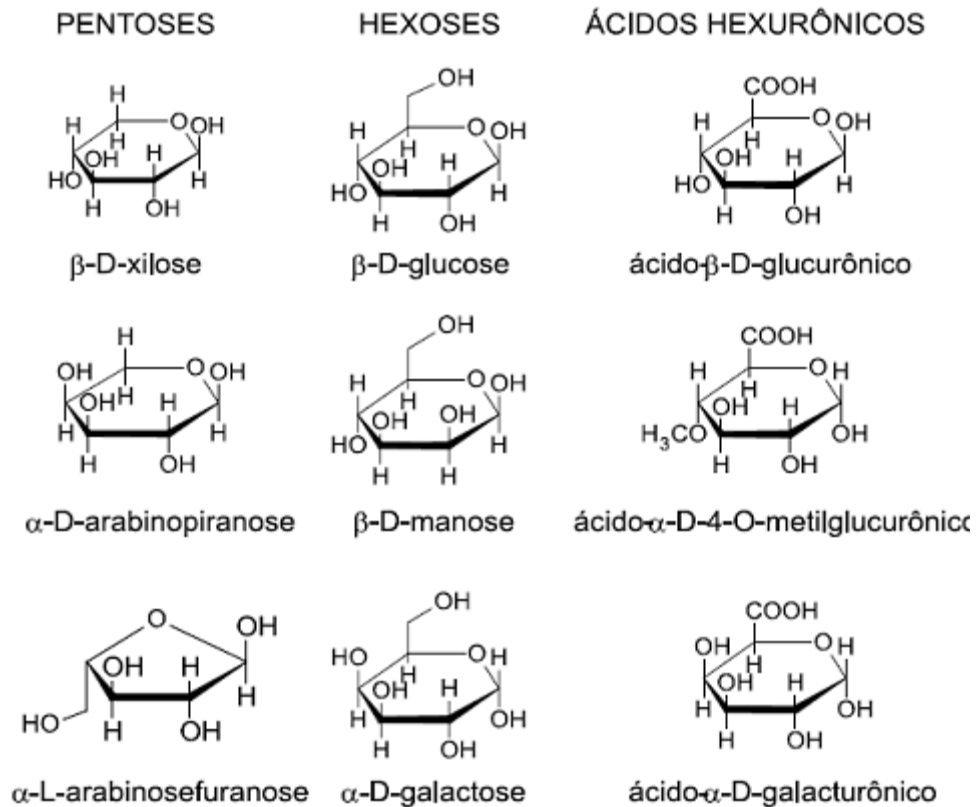


A estrutura química da celulose, juntamente com as interações de Van der Waals, entre os vários planos, permitem que se forme em determinados locais, uma estrutura compacta e ordenada, uma estrutura cristalina impermeável. Essas regiões cristalinas alternam-se com regiões amorfas e o espaço vazio presente nesta última é a responsável pela absorção de água^{58,59}.

II. 3.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose consiste de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como a xilose e a arabinose), carboidratos de seis carbonos (como a galactose, a glucose e a manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. A unidade mais abundante na hemicelulose, em vegetais lenhosos, é a xilose, que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4⁵⁸⁻⁶⁰. Portanto, as hemiceluloses são polissacarídeos com estrutura linear ou ramificada de baixo peso molecular, compondo longas cadeias de uma variedade de pentoses, hexoses, e seus correspondentes ácidos urônicos. As hemiceluloses encontram-se intercaladas às microfibrilas de celulose conferindo-lhes elasticidade e impedindo que se toquem.

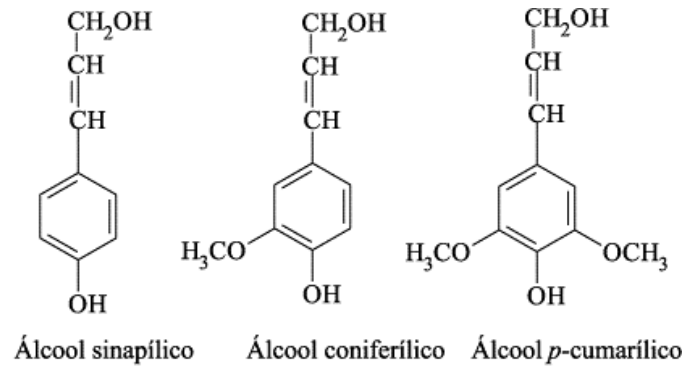
Figura 2 - Estrutura química dos carboidratos que compõem as hemiceluloses ⁵⁸.



II.3.1.3 Lignina

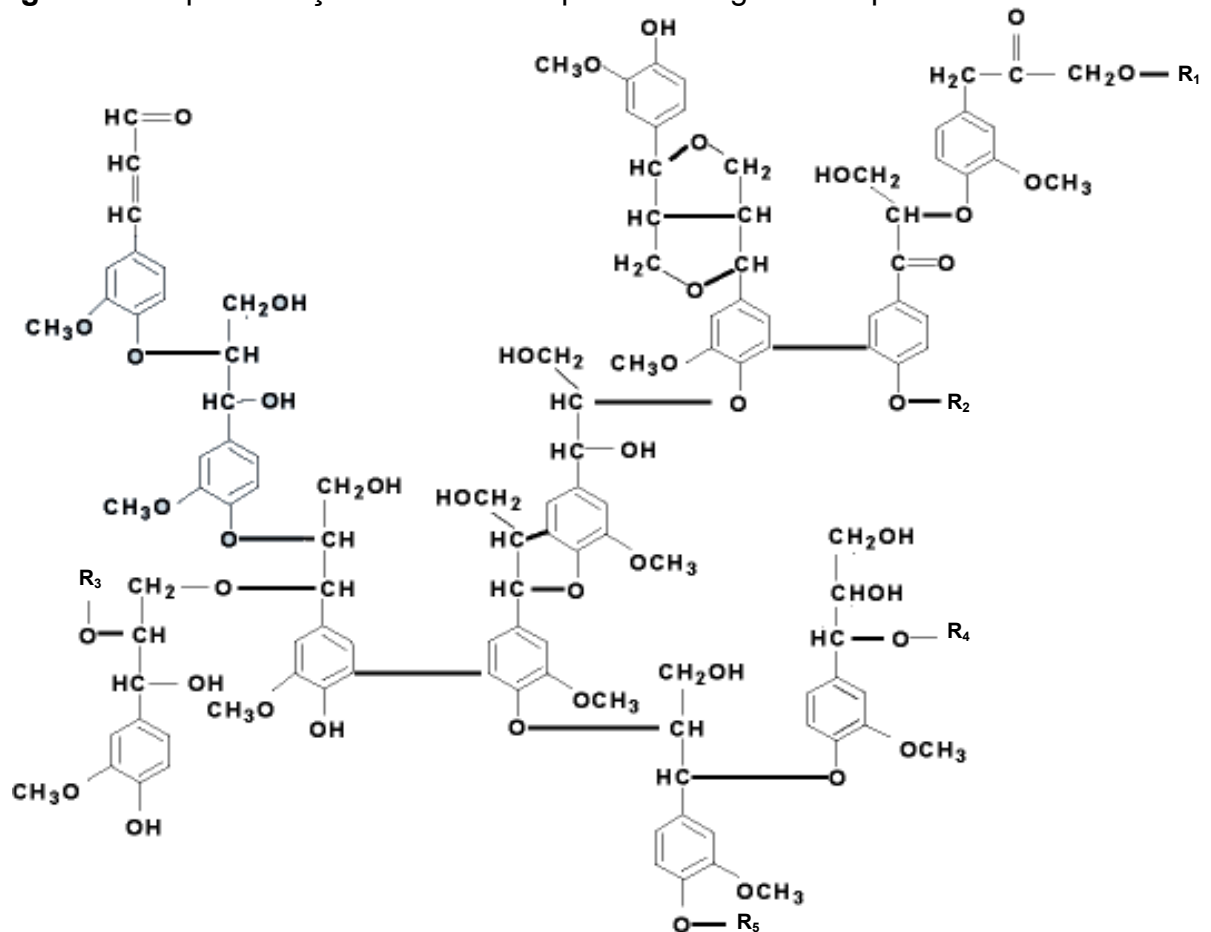
A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes ao grupo fenila. As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina ⁶¹. A lignina tem origem a partir da polimerização dehidrogenativa de três precursores primários, que são o álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e o álcool para-trans-cumárico (Figura 3). A percentagem destes três compostos primários resulta em diferentes tipos de lignina. Por isso, sua estrutura química não é totalmente conhecida, mas sabe-se que é composta única e exclusivamente de carbono, hidrogênio e oxigênio ⁵⁸.

Figura 3 - Estrutura química dos monômeros precursores da lignina 58.



Quando combinados estes monômeros dão origem a diferentes estruturas de lignina dependo da percentagem de cada precursor. A Figura 4 mostra uma das possíveis estruturas apresentada pela lignina ⁶².

Figura 4 - Representação da estrutura química da lignina adaptada da referência ⁶².



II.3.2 Banana

A Banana "*Musa spp.*" é originária do Continente Asiático, pertencente à família "*Musaceae*" e sendo uma das frutas mais consumidas no mundo. Esta banana é explorada principalmente em países tropicais, sendo que no Brasil é cultivada em todos os Estados, desde a faixa litorânea até os planaltos ⁶³.

Devido ao clima favorável encontrado no Brasil e o fato de tratar-se de uma cultura perene, a produção de banana ganha destaque importante no país, sendo cultivada tanto por grandes como por pequenas propriedades. A produção anual de bananas no país só é superada pela de laranjas. O Brasil produz cerca de 7,0 milhões de toneladas por ano cerca de 10 % da produção mundial ^{64,65}. A produção brasileira de banana ocupa o quarto lugar em cultura agrícola mundial, atrás apenas do arroz, trigo e do milho ^{64,65}. Além disso, tem enorme importância social, pois é uma fonte barata de energia, minerais e vitaminas. No entanto, durante o processo de produção, estocagem e transporte o desperdício desta fruta é alto, sendo que em certas regiões a perda pode chegar a 60% da produção, pois a fruta apresenta vida útil muito curta e precisa ser consumida em curto espaço de tempo ⁶⁶. Uma forma de minimizar essas perdas é pelo aproveitamento dos frutos excedentes ou impróprios para o consumo "in natura" de outras formas, como na produção de doces, banana-passa, banana na forma de chips, bananada e balas de banana ⁶⁷.

A composição da fruta sofre algumas alterações durante o estágio de amadurecimento. Começando pelo sabor que é um dos mais importantes atributos de qualidade, a polpa verde é caracterizada por uma forte adstringência determinada pela presença de compostos fenólicos solúveis, principalmente taninos. À medida que a banana amadurece, ocorre polimerização desses compostos, com consequente diminuição na adstringência, aumento da doçura e redução da acidez ⁶⁷. A banana verde é constituída essencialmente por água e amido. Pelo fato de ser rica fonte de amido e sais minerais sua farinha é utilizada na indústria de alimentos, principalmente em produtos de panificação, produtos dietéticos e alimentos infantis ⁶⁷. À medida que as bananas vão amadurecendo, o amido é degradado e transformado em sacarose e glicose que dão a ela o sabor doce. A banana madura apresenta 19% de açúcares e 1% de amido. O fruto é basicamente composto de: água (70%); proteína (1,2%); carboidrato rico em fósforo (27%) apresentando regular teor de cálcio, ferro, cobre, zinco, iodo, manganês, cobalto, vitamina A, tiamina,

riboflavina, niacina e vitamina C, além de altos valores de potássio ⁶⁹. Esta diversidade de componentes na banana madura pode variar de acordo com o tipo de manejo, clima, solo e adubo.

II.3.2.1 Cascas da banana

A produção de bananas tem uma importância econômica considerável para o Brasil. No entanto, a parte mais utilizada da fruta é a polpa. As frutas são descascadas e as cascas descartadas, sem, na maioria das vezes, um emprego adequado. A casca da banana equivale a 45% do peso total da fruta fresca, portanto torna-se essencial encontrar aplicações para estas cascas, e assim evitar danos ao meio ambiente ⁶⁹.

Para tornar prática a aplicação destas cascas faz-se necessário conhecer a sua composição química, pois a composição da banana (casca e polpa) muda durante o amadurecimento.

A literatura traz algumas aplicações práticas de cascas de banana, como: produção de álcool ⁷⁰, produção de metano ⁷¹, alimento para o gado ⁷² e também como adsorvente para íons cobre em solução aquosa ^{73,74}.

II.4 CORANTES

Com a demanda atual por produtos coloridos estima-se que aproximadamente 10.000 corantes sintéticos são utilizados extensivamente como insumos industriais, principalmente nas indústrias têxtil, cosméticos e de tinturaria ⁷⁵.

Embora as palavras: corante e pigmento sejam utilizadas como sinônimos há diferença entre os termos técnicos pigmento e corante. O primeiro consta de um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este, fornecendo cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido. Já os corantes apresentam a importante característica de serem solúveis, além de reagirem com o material a ser colorido ⁷⁶.

Os corantes podem ser de origem natural, sendo obtidos a partir de vegetais ou eventualmente de animais, ou ainda podem ser artificiais, obtidos por processo de síntese com composição química definida. A coloração destes

compostos se deve a absorção de radiação luminosa na região do visível. De acordo com o comprimento de onda no qual essas moléculas absorvem a luz é que a cor do composto será definida ⁷⁶.

II.4.1 Tipos de Interações dos Corantes Com as Fibras

As moléculas de corante são formadas por duas partes principais, o grupo cromóforo, responsável pela cor, e os grupos funcionais, que se ligam às fibras do tecido. A fixação da molécula de corante sobre a fibra envolve basicamente ligações iônicas, covalentes, de hidrogênio e interações de Van der Waals.

II.4.1.1 Ligações iônicas

Em uma ligação iônica, os átomos estão ligados uns aos outros por atração eletrostática. Portanto em um tingimento cujo corante é fixado à fibra por ligações iônicas, haverá interações mútuas entre o centro positivo, por exemplo, dos grupos amino e carboxilato presentes na fibra e os grupos funcionais antagônicos de carga iônica na molécula do corante. Este tipo de interação ocorre no tingimento da lã, da seda e da poliamida ⁷⁷.

II.4.1.2 Interações de Van der Waals

São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação entre moléculas do corante e as moléculas da fibra, de tal modo que as moléculas de corante são “ancoradas” sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tinturaria de lã e em tecidos de poliéster/algodão com corantes com alta afinidade por celulose ⁷⁷.

II.4.1.3 Interações do tipo ligação de hidrogênio

A interação tipo ligação de hidrogênio resulta de atrações elétricas entre dipolos fortes, ocorre a partir da interação entre um átomo de hidrogênio e um par de elétrons não compartilhado de um átomo fortemente eletronegativo. O átomo receptor deve conter uma alta densidade eletrônica, para comportar a carga positiva do hidrogênio. Assim a interação pode ser intra ou intermolecular ⁷⁸. Portanto, o tingimento de uma fibra têxtil através desta interação, ocorre pela interação entre os átomos de hidrogênio ligados nos corantes e os pares de elétrons livres de átomos receptores presentes na fibra.

II.4.1.4 Ligações covalentes

Ligações covalentes normalmente ocorrem entre átomos com eletronegatividade similares levando em conta o compartilhamento de elétrons entre dois núcleos de modo que eles adquiram uma distribuição eletrônica mais estável. Assim, o tingimento com ligações covalentes é proveniente da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo um grupo reativo do tipo eletrofílico e resíduos nucleofílicos presentes na fibra como, por exemplo, a ligação covalente entre um corante contendo grupos reativos do tipo triazina e grupos hidroxila presentes na superfície da fibra de algodão ⁷⁷.

II.4.2 Classificação dos Corantes

A interação do corante sobre a fibra pode ser química, física ou possuir ambas, dependendo da fibra e do corante. O grau de retenção do corante sobre a fibra é função de vários fatores, tais como: temperatura, pH, auxiliares químicos e tempo ⁷⁹. Portanto os corantes podem ser diferentemente classificados de acordo com diversas propriedades e características.

Uma das classificações mais comuns é a que leva em consideração a sua estrutura química e/ou o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil ⁷⁷.

II.4.2.1 Corantes reativos

Os corantes classificados como reativos apresentam um ou mais grupos funcionais que podem sofrer reações de adição ou substituição com os grupos OH, SH, NH₂ presentes nas fibras celulósicas, nas fibras proteicas e poliamidas⁸⁰. Entre os corantes reativos os principais possuem o grupo cromóforo azo ou a antraquinona e os grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila. Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere boa estabilidade na cor do tecido tingido além de ser utilizado por técnicas simples de aplicação e com baixo consumo de energia⁸¹.

II.4.2.2 Corantes diretos

Estes corantes caracterizam-se por possuir mais do que um grupo azo (diazó, triazo e etc.) em sua estrutura. São compostos solúveis em água e capazes de tingir fibras de celulose pela formação de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou pela presença de dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra⁸².

II.4.2.3 Corantes azóicos

Trata-se de compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento, por exemplo, naftol que apresenta alta afinidade pelas fibras de celulose. A adição de um sal de diazônio (RN₂⁺) na etapa de tingimento subsequente provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água⁸¹. Produzem tonalidades brilhantes e escuras de amarelo, laranja, vermelho, marrom, preto e azul. O corante apresenta boa solidez à luz e resistência ao peróxido e outros alvejantes. No entanto, seu uso tem declinado nos últimos anos devido aos custos de aplicação e suspeitas quanto à possível

presença de naftilaminas que são compostos carcinogênicos no efluente do processo industrial⁸³.

II.4.2.4 Corantes dispersivos

São compostos insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada sobre a fibra. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido e isto influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com cadeias longas que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes é utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila⁸¹.

II.4.2.5 Corantes ácidos

Os corantes ácidos também são chamados de corantes aniônicos por possuir em sua estrutura grupos funcionais com carga negativa. Estes corantes são usados para tingir lã, poliamidas sintéticas e seda em solução aquosa. A estrutura química dos corantes aniônicos apresenta de um a três grupos sulfônicos, o que promove a solubilidade do corante em água.

Durante a tintura, o corante ácido se liga à fibra por intermédio de um processo de troca iônica com o grupo amino e o grupo carboxilato presentes nas fibras protéicas^{81,82}.

II.4.2.6 Corantes básicos

Os corantes básicos são também conhecidos como corantes catiônicos. São assim denominados, pois possuem carga positiva em sua molécula. O contra-íon desses corantes são na maioria dos casos um ânion incolor de natureza inorgânica de baixa massa molecular ou um ácido orgânico pequeno. A

carga positiva do corante catiônico pode estar localizada ou deslocada por sua estrutura.

Os corantes catiônicos interagem principalmente com fibras sintéticas, e dividem-se em diversas classes químicas, como: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina.

A interação com as fibras ocorre por meio de ligações iônicas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos presentes nas fibras. O corante catiônico é primeiro absorvido pela superfície da fibra com carga negativa e, em seguida, se difunde em temperatura elevada para o interior da fibra. Portanto, as características de tingimento de um corante catiônico são determinadas pela afinidade e a difusibilidade. A afinidade de corantes catiônicos é reforçada pelo aumento do tamanho da molécula e, especialmente, através da presença de resíduos aromáticos. Esses corantes estarão ligados quase irreversivelmente ao grupo ácido das fibras⁸¹⁻⁸⁴.

II.4.2.7 Corantes de enxofre

Os corantes de enxofre são usados para tingimento de fibras de celulose e formam uma classe de substâncias que se ligam as fibras através de pontes de dissulfeto. Estes corantes são altamente insolúveis em água e em princípio, são aplicados após um processo de pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel e são em seguida reoxidados sobre a fibra pelo contato com o ar. Esta classe de corantes é importante para a produção rentável de tons terciários, especialmente os negros em fibras celulósicas⁸¹.

II.4.2.8 Corantes pré-metalizados

Os corantes pré-metalizados são utilizados principalmente para o tingimento de fibras proteicas e de poliamidas. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto- em relação ao grupo cromóforo azo, permitindo desta forma a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tingimento explora-se a capacidade de interação entre o metal, presente no corante, e os agrupamentos funcionais, presentes na fibra,

portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras do tipo proteicas⁸⁴.

II.5 O MÉTODO DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção ocorre devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Quando as forças de atração entre o soluto e o adsorvente são maiores que as forças de atração entre o primeiro e o solvente faz com que as partículas de soluto fiquem adsorvidas na interface superficial do adsorvente. A adsorção pode ser física ou química, sendo classificada de acordo com as interações entre o soluto e o adsorvente⁸⁵.

Quando as moléculas de soluto, presentes na fase líquida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, cria um campo de força que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que esta molécula de soluto fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é presa, ou seja, depende da razão entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas⁸⁶.

A interação entre as moléculas de soluto e o adsorvente dependerá das propriedades das substâncias em contato, algumas são fortemente adsorvidas, enquanto outras nem tanto. A adsorção depende de fatores físico-químicos como a interação adsorvente/adsorvato, o pH, a temperatura, a área superficial do adsorvente, o tamanho da partícula e o tempo de contato. O processo pode ser classificado de acordo com as interações entre o soluto e o adsorvente como sendo uma adsorção física ou química, comumente denominadas de fisissorção e quimissorção, respectivamente⁸⁶.

II.5.1 Adsorção Física

Em uma adsorção física predominam as forças eletrostáticas ou interações de Van der Waals, entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato. Devido a estas interações fracas a reação torna-se facilmente reversível e seus calores de adsorção e condensação são relativamente baixos. A substância

adsorvida não penetra dentro da estrutura do material, mas permanece inteiramente sobre a sua superfície ⁸⁷.

Em uma adsorção física haverá certa seletividade dos íons pela superfície adsorvente, isso ocorrerá de acordo com a valência do íon ou grau de hidratação e do raio iônico quando as valências coincidirem. As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação, pois estão ligadas através de uma atração eletrostática, além disto, não precisa de energia de ativação e a adsorção é rápida e reversível ⁸⁶.

Como as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície da fibra na adsorção física não há nenhum tipo de alteração entre as espécies envolvidas, portanto é uma adsorção de caráter não específico ^{88,9}. Existe também a possibilidade de formação de várias camadas moleculares sobrepostas sobre a superfície do sorvente ²⁰.

II.5.2 Adsorção Química

Na adsorção química existe o envolvimento de interações químicas entre o adsorvente e as moléculas a serem adsorvidas, pois há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção ⁸⁹. Neste caso, o calor de adsorção é muito alto, da mesma ordem de grandeza dos calores de reações químicas, sendo o processo de adsorção favorecido por temperaturas elevadas. Diferentemente da adsorção física, na adsorção química há a formação de uma única camada de moléculas sobre o sorvente ²⁰.

II.5.3 Biossorção, uma Alternativa no Tratamento de Efluentes

O termo biossorção pode ser definido como a propriedade que certas biomassas apresentam de se ligar e concentrar íons ou moléculas de soluções aquosas ^{90,91}. As vantagens da biossorção em relação a adsorção tradicional são:

- ↳ ser de baixo custo e utilizar materiais de grande disponibilidade na natureza ⁹¹;
- ↳ ser indicada para o tratamento de soluções bastante diluídas ⁹²;

↳ poder ser reversível, tornando possível a recuperação do sorvente, ou seja, retiram os íons metálicos ou moléculas adsorvidos no biossorvente por meio da passagem de solução ácida ou básica diluída ⁹³.

Os mecanismos responsáveis pela biossorção, embora ainda entendida de forma limitada, envolvem a troca iônica, a complexação, a coordenação, a interação eletrostática, a quelação e a microprecipitação, atuando isoladamente ou de forma combinada ⁹²⁻⁹⁴.

Trata-se de um processo passivo que se baseia principalmente na afinidade entre o biossorvente e o sorvato, diferente de um fenômeno bem mais complexo de bioacumulação baseado no transporte ativo de metabólitos ⁹⁵. Este processo inovador utiliza biomateriais, tais como matérias-primas agrícolas, resíduos destas ou de processos industriais, além de algas marinhas, bactérias e fungos ⁹¹⁻⁹⁶.

II.5.4 Modelos Matemáticos

A distribuição do sorbato entre a fase líquida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são geralmente reportados na forma de isotermas, que são diagramas mostrando a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma temperatura específica. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema sorbato/adsorvente.

II.5.4.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção avaliam quantitativamente o processo, além de fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas também mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase líquida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura.

As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorve o soluto e se é possível à purificação do mesmo, a quantidade máxima de soluto que o adsorvente é capaz de reter nestas condições e informações que

determinam se o adsorvente é economicamente viável para a purificação de um efluente líquido⁹⁷.

Na literatura são encontrados diversos modelos para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção, entre os quais, três são bastante aplicados aos fenômenos de adsorção do tipo líquido-sólido: o de Langmuir, o de Freundlich e o de Temkin.

II.5.4.1.1 *Isoterma de Langmuir*

O modelo de adsorção proposto por Langmuir parte do pressuposto que o processo de adsorção ocorre em um sistema ideal, isto é, em que todas as moléculas adsorvidas aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados. Trata-se de uma isoterma de equilíbrio teórica, que relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Este modelo está baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. A equação do modelo de Langmuir pode ser reduzida à lei de Henry para baixas concentrações iniciais, entretanto, para altas concentrações a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada⁹⁸.

A isoterma de Langmuir é representada pela equação:

$$q_e = Q_m bC_e / (1 + bC_e) \quad (1)$$

na qual,

q_e = quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1}),

C_e = concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1}),

b = indica a energia de ligação (L mg^{-1}) e

Q_m = capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}).

Invertendo-se os termos da equação, e multiplicando-se a equação resultante por " C_e ", tem-se a forma linearizada para a equação de Langmuir⁹⁹, a qual é mostrada a seguir:

$$C_e / q_e = 1 / bQ_m + C_e / Q_m \quad (2)$$

Considerando-se C_e/q_e como uma variável dependente e C_e como uma variável independente, obtêm-se os valores de b e Q_m , que são os parâmetros de Langmuir, onde $1/bQ_m$ é o coeficiente linear e $1/Q_m$ é o coeficiente angular da reta obtida após a construção do gráfico C_e/q_e versus C_e ⁹⁹.

Da equação de Langmuir pode-se calcular o parâmetro adimensional R_L que representa um fator de separação usado para indicar se o processo de adsorção é favorável ou não. Este fator está relacionado com a energia de ligação soluto-adsorvente e é definido pela equação: ¹⁰⁰

$$R_L = 1 / (1 + bC_m) \quad (3)$$

na qual, C_m é a concentração inicial do soluto na fase líquida mais alta (mg L^{-1}) e b é a constante de afinidade de Langmuir.

Para uma adsorção favorável os valores de R_L devem estar entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$), enquanto $R_L > 1$ representa uma adsorção desfavorável, $R_L = 1$ representa uma adsorção linear e para $R_L = 0$ o processo de adsorção é irreversível ¹⁰¹.

II.5.4.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich representa uma adsorção empírica para um processo do tipo não ideal e em superfícies heterogêneas, bem como uma adsorção em multicamadas. A equação de Freundlich é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas e, em muitos casos, fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor do que a isoterma de Langmuir ¹⁰².

A isoterma de Freundlich é representada pela seguinte equação ⁹⁹:

$$q_e = kf C_o^{1/n} \quad (4)$$

na qual:

q_e = a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1}),

C_o = concentração do soluto na fase líquida no início do processo (mg L^{-1}),

kf e n são os parâmetros empíricos de Freundlich.

De acordo com a isoterma de Freundlich, o parâmetro n indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do material adsorvente, correspondendo à afinidade do adsorvente pelo soluto e informa também se o processo de adsorção é favorável ou não. Já o parâmetro k_f está relacionado com a medida de distribuição de equilíbrio entre a fase sólida e a líquida.¹⁰³

Aplicando-se as propriedades logarítmicas na equação (4) obtemos a equação linearizada de Freundlich que é mostrada a seguir:

$$\log q_e = \log k_f + 1/n \log C_o \quad (5)$$

Fazendo-se o gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_o$, obtêm-se os valores de k_f e n , onde $\log k_f$ é o coeficiente linear e $1/n$ é o coeficiente angular da reta.

A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry em concentrações muito pequenas¹⁰² e a sua aplicabilidade é restrita a um intervalo de concentração limitado, ou seja, não apresenta interpretação segura em concentrações muito baixas ou muito altas. Já o expoente “ n ” dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, pois para valores de “ n ” entre 1 e 10 temos condições de processo de adsorção favorável.

II.5.4.1.3 Isoterma de Temkin

O modelo matemático de Temkin leva em consideração os efeitos das interações indiretas adsorbato–adsorbato no processo de adsorção¹⁰⁴. Temkin observou de forma experimental que os calores de adsorção geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. Deste modo, Temkin derivou um modelo assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente¹⁰⁵.

A isoterma de Temkin é expressa pela equação^{106,107}:

$$q_e = (RT/b) (\ln A_t C_e) \quad (6)$$

Linearizando a equação para facilitar a obtenção dos parâmetros tem-se a equação abaixo:

$$q_e = (RT / b_t) \ln A_T + (RT / b_t) \ln C_o \quad (7)$$

na qual:

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

C_o = concentração do soluto na fase líquida no início do processo (mg L^{-1});

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

T = temperatura (K);

A_T = parâmetro de Temkin relativo à constante de equilíbrio e

b_t = parâmetro de Temkin relativo ao calor de adsorção; esta relacionado a reatividade dos sítios energéticos do adsorvente.

Considerando agora, a simplificação da equação anterior, podemos utilizar então:

$$B = RT / b_t \quad (8)$$

E realizando a substituição na equação 7 da expressão 8 temos:

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_o \quad (9)$$

Desta forma quando construimos o gráfico de q_e versus $\ln C_o$, podemos obter os valores das constantes A_T e b_t pelo cálculo dos coeficientes linear e angular, respectivamente ¹⁰⁸.

II.5.4.2 Termodinâmica do processo de adsorção

A termodinâmica estuda as interações de energia nas quais as variações de temperatura são importantes. Em um processo de adsorção de corantes, o aumento da temperatura aumentará a solubilidade da molécula do corante e também o seu potencial químico, porque um aumento na temperatura é seguido por um aumento na difusividade da molécula do corante e, conseqüentemente, por um aumento na velocidade de adsorção, caso a difusão seja a etapa limitante do processo. Quando o aumento da temperatura é seguido por uma redução na capacidade de adsorção, isto sugere que a adsorção é governada

apenas por um fenômeno físico, ou seja, com o aumento de temperatura a solubilidade do corante aumenta e as forças de interação entre o soluto e o solvente tornam-se mais fortes que as forças entre o soluto e o adsorvente ¹⁰⁹.

Este tipo de estudo permite determinar a direção no qual vários processos físicos e químicos irão ocorrer. Uma vez que a temperatura no estado padrão é a da mistura em equilíbrio, as variações das grandezas padrões como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), a variação da entalpia (ΔH°) e a variação da entropia (ΔS°), se modificarão com a temperatura de equilíbrio. ^{110,111}

As grandezas ΔH , ΔS e ΔG indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico. Estes parâmetros podem ser calculados usando um coeficiente de equilíbrio termodinâmico obtido com diferentes temperaturas e concentrações e a avaliação destes parâmetros nos dá um discernimento dos possíveis mecanismos de adsorção do processo em questão ^{109 – 112}.

Geralmente, a entropia e a energia livre de Gibbs são consideradas para a determinação da espontaneidade dos processos de adsorção. O valor de ΔG é estimado a partir dos dados de equilíbrio, sobre a suposição de que a adsorção de uma molécula é reversível. Desta forma, altos valores negativos de ΔG a altas temperaturas, implicam em uma maior força motriz de adsorção, portanto indicam uma adsorção favorável e altamente energética.

Para calcular os parâmetros termodinâmicos podemos utilizar algumas equações, como a equação de Van't Hoff, a qual relaciona a variação de temperatura (T) com a variação da constante de equilíbrio (K), dado pela diferença de entalpia (ΔH),

$$\partial \ln K / \partial T = \Delta H / RT^2 \quad (10)$$

O coeficiente de distribuição K pode ser calculado de acordo com a equação 11 ^{113,114}:

$$K = F_e / (1 - F_e) \quad (11)$$

Em que:

$$F_e = (C_o - C_e) / C_o \quad (12)$$

na qual,

K = constante de equilíbrio do processo de adsorção (fração adsorvida no equilíbrio);
 C_o = concentração inicial de soluto em solução;
 C_e = concentração final de soluto em solução.

Assumindo-se que o calor da reação não varia com a temperatura e considerando as reações que envolvem a energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio (equações 13 e 14) ¹¹⁵:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (13)$$

na qual:

ΔG° = energia livre de Gibbs padrão ($J \text{ mol}^{-1}$),
 R = constante dos gases ideais ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),
 T = temperatura da mistura (K) e
 K_d = constante de equilíbrio do processo de adsorção.

E,

$$\Delta G(\text{ads}) = \Delta H(\text{ads}) - T\Delta S(\text{ads}) \quad (14)$$

na qual:

$\Delta S(\text{ads})$ = entropia de adsorção ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),
 $\Delta G(\text{ads})$ = energia livre de Gibbs de adsorção ($J \text{ mol}^{-1}$),
 $\Delta H(\text{ads})$ = entalpia de adsorção ($J \text{ mol}^{-1}$) e
 T = temperatura da mistura (K).

Temos então a equação linearizada de Van't Hoff (15) para ser utilizada no cálculo de $\Delta H(\text{ads})$ e $\Delta S(\text{ads})$, como:

$$\ln(K_d) = (\Delta S / R) - [(\Delta H / R) (1 / T)] \quad (15)$$

na qual:

K_d = constante de equilíbrio de adsorção;
 ΔS = entropia de adsorção ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

ΔH = entalpia de adsorção (J mol^{-1});

T = temperatura da mistura (K);

R = constante dos gases ideais ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Construindo-se o gráfico de $(\ln K_d)$ versus $(1/T)$ obtêm-se então uma relação linear, de onde é possível calcular-se o coeficiente angular da reta, que corresponde a $-\Delta H/R$ e o coeficiente linear que será igual a $\Delta S/R$.

A grandeza ΔS indica a direção do processo, na qual os valores positivos indicam adsorção e valores negativos indicam uma dessorção. Já o valor de ΔH pode ser usado como a medida de interação da força entre o adsorbato e o adsorvente, mostrando uma correlação com a força de ligação do sistema soluto-adsorvente ¹⁰⁹. Geralmente, a entropia e a energia livre de Gibbs são grandezas consideradas muito importantes para a determinação da espontaneidade do processo de adsorção, sendo que, valores altamente negativos de ΔG° indicam uma adsorção favorável e altamente energética ¹¹⁵.

O cálculo dos parâmetros termodinâmicos em um processo de adsorção é de fundamental importância, principalmente no que se refere à distribuição dos processos de adsorção física e/ou química.

II.5.4.3 Cinética da adsorção

Os modelos cinéticos utilizados para interpretar a adsorção, procuram descrever quantitativamente o comportamento cinético durante um processo de adsorção. Cada modelo matemático possui limitações e é derivado de certas condições baseadas em suposições experimentais e teóricas ¹¹⁶.

A transferência de um adsorbato para um sítio de adsorção envolve várias etapas que incluem o transporte do soluto para a superfície do adsorvente por convecção e/ou a difusão molecular, e a fixação do soluto na superfície do adsorvente. Portanto, para estudar o processo cinético de adsorção e avaliar qual o mecanismo do processo, os dados experimentais da adsorção são testados em modelos matemáticos cinéticos. Os mais comuns são os de pseudoprimeira ordem ¹¹⁷, pseudossegunda ordem ¹¹⁸ e o de difusão intrapartícula ¹¹⁹.

II.5.4.3.1 O modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo de Lagergren (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de sorção de um sistema sólido-líquido, sendo o mais utilizado para se determinar a taxa de sorção de um soluto em uma fase líquida. O modelo de pseudoprimeira ordem assume que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio, é a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção global é proporcional à força motriz. A equação de Lagergren é representada da seguinte forma ¹²⁰:

$$dq_t / dt = k_1(q_e - q_t) \quad (16)$$

na qual:

k_1 = constante de velocidade da adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}),

q_t = quantidade de soluto adsorvida no adsorvente no tempo t (mg g^{-1}) e

q_e = quantidade de soluto retida no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

Para se encontrar a forma linearizada da equação de pseudoprimeira ordem e facilitar a interpretação dos dados experimentais basta integrar a equação 16 nas condições limites, $q_t = 0$ a $q_t = t$ e $t = 0$ a $t = t$ desta forma obtêm-se a forma linear dessa equação ¹¹⁷⁻¹²¹:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{e(\text{calc})} - k_1 t \quad (17)$$

Construindo-se o gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t é possível se obter os valores de k_1 e $q_{e(\text{calculado})}$ pelo cálculo dos coeficientes angular e linear, respectivamente. Entretanto, este modelo geralmente apresenta bons resultados apenas nos instantes iniciais, devido às restrições feitas para a sua obtenção.

II.5.4.3.2 O modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do adsorvente. Contudo, diferentemente do modelo anterior,

este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo da adsorção. O modelo de pseudossegunda ordem pode ser expresso pela seguinte equação ^{122,123}:

$$dq_t / dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (18)$$

na qual:

k_2 = constante de velocidade da adsorção de pseudossegunda ordem ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$).

Da mesma forma que para o modelo de pseudoprimeira ordem, quando se integra a equação 18 nas mesmas condições limites obtêm-se a forma linearizada da equação de pseudossegunda ordem:

$$t/q_t = [1/(k_2 q_e)^2] + [(1/q_e)t] \quad (19)$$

Os valores de k_2 e q_e podem também ser obtidos pelo gráfico t/q_t versus t pelo cálculo dos coeficientes linear e angular, respectivamente ^{121,122,124}.

II.5.4.3.3 O modelo de difusão intrapartícula

Se o mecanismo cinético do processo de adsorção não puder ser obtido pelos modelos descritos anteriormente, então o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. De acordo com Weber e Morris em 1963, o coeficiente de difusão intrapartícula K_d , pode ser definido como ^{125,126}:

$$q_t = k_d t^{0,5} \quad (20)$$

na qual:

k_d = coeficiente de difusão intrapartícula ($mg\ g^{-1}\ min^{0,5}$),

q_t = quantidade de soluto adsorvida no tempo t ($mg\ g^{-1}$) e

t = tempo de agitação (min).

Os estudos com este modelo cinético mostram que o processo de adsorção pode ocorrer em duas ou mais etapas. A primeira etapa corresponde a adsorção do soluto na superfície externa do adsorvente (chamada de etapa instantânea); a segunda etapa corresponde a uma adsorção gradual, em que a velocidade de difusão intrapartícula é a etapa determinante; e a terceira etapa corresponde ao estágio final da adsorção, o equilíbrio, isto é, quando a difusão intrapartícula começa a diminuir lentamente devido às concentrações extremamente baixas do soluto em solução. Quando a difusão intrapartícula controla o processo cinético de adsorção, o gráfico q_t versus $t^{0,5}$ fornece uma correlação linear que passa pela origem dos eixos ^{121,125,126}.

O modelo matemático cinético de difusão intrapartícula foi proposto considerando que o processo de difusão ocorre em poros de geometria cilíndrica ou esférica e que todos os poros do adsorvente apresentam apenas esta geometria, e que a difusão é convectiva na fase líquido do soluto. Outra condição de contorno é que a resistência à transferência de massa externa é significativa apenas no início do processo ¹²⁷.

II.5.5 Estudos de Adsorção em Coluna

No tratamento industrial o processo de adsorção é realizado, em sua maioria em condições dinâmicas, isto é, em colunas. Este tipo de sistema apresenta algumas vantagens em relação ao método estático ou de batelada, como: ocupa um pequeno espaço na unidade industrial, apresenta uma operação simples possibilitando o tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua, além é claro, da fácil ampliação da escala de laboratório para a escala piloto e depois industrial ^{128,129}.

A adsorção em leito fixo é uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até traços de espécies iônicas de grandes volumes de soluções diluídas. Os sistemas mais empregados são os de fluxo por pressão descendente ou ascendente, embora também existam por ação da gravidade.

Os dados dos estudos de adsorção em colunas de leito fixo são avaliados pela análise dos gráficos de concentração de soluto no efluente versus tempo, estes gráficos produzem curvas, que chamamos geralmente de “curvas de

ruptura”. Estas curvas são dependentes da velocidade de fluxo, do equilíbrio do processo de adsorção e dos efeitos de transferência de massa ao longo do leito ¹³⁰.

A curva de ruptura mostra claramente a região do leito na qual ocorre o processo de adsorção, esta região da curva é definida como a zona de transferência de massa (ZTM), que é a superfície ativa do sólido onde a adsorção ocorre (Figura 5). O parâmetro zona de transferência de massa (ZTM) é frequentemente utilizado para se determinar a altura efetiva da sorção de uma coluna de leito fixo e pode ser calculado pela expressão:

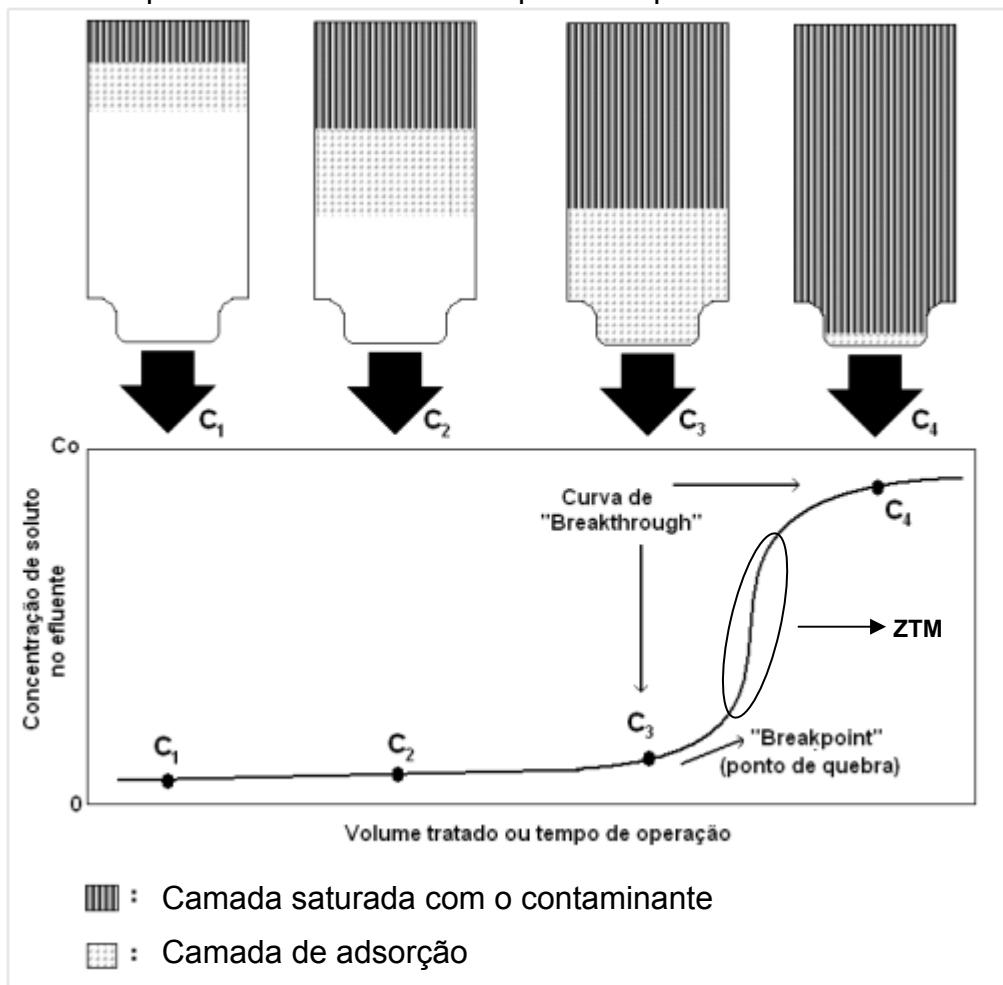
$$ZTM = L (t_e - t_b/t_e) \quad (21)$$

na qual L é a altura do leito da coluna em cm, t_b é o tempo necessário para se alcançar o primeiro ponto de ruptura e t_e é o tempo necessário para se alcançar o segundo ponto de ruptura, também chamado de ponto de exaustão ^{131,132}.

O formato em “S” das curvas de ruptura indica a resistência à transferência de massa, ou seja, se a zona de transferência de massa é estreita, a curva de ruptura será inclinada, se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada ¹³³.

Neste tipo de técnica a dimensão da partícula sólida e a densidade de empacotamento do leito fixo devem assumir valores que permitam ao sistema operar em condições fluidodinâmicas adequadas. Isto significa que partículas muito pequenas e densidade de empacotamento elevada resultam em perda de carga excessiva, enquanto partículas muito grandes e densidade de empacotamento baixa resultam na formação de canais preferenciais de escoamento, o que diminuem a eficiência do processo ¹³⁴.

Figura 5 - Esquema de uma curva de ruptura adaptado da referência 87.



II.5.5.1 Modelos de isotermas em condições de fluxo

II.5.5.1.1 O modelo de Thomas

O modelo de Thomas foi proposto em 1944 sendo um dos modelos mais gerais e com grande utilização na representação do desempenho de colunas de adsorção em fluxo contínuo. O modelo assume as seguintes considerações 129,135.

- ❖ que a difusão intrapartícula e a resistência externa a transferência de massa são desprezíveis;

- ❖ que a adsorção é descrita pelo modelo cinético de pseudossegunda ordem reversível;
- ❖ que a cinética de Langmuir descreve o processo de adsorção e dessorção no equilíbrio;
- ❖ que as propriedades físicas do soluto e do adsorvente são constantes durante todo o processo;
- ❖ que o processo é isobárico e isotérmico;
- ❖ que a dispersão axial e radial são insignificantes na coluna de leito fixo ¹²⁹.

Assim o modelo de Thomas é representado pela equação ¹³⁵:

$$(C/C_0) = 1 + \exp [(k_{TH} / Q)(Q_{max}m - C_0V)] \quad (22)$$

na qual:

C_0 = concentração do soluto na solução de entrada (mg mL^{-1}),

C = concentração do soluto na solução de saída (mg mL^{-1}),

Q = vazão volumétrica (mL min^{-1}),

m = massa do adsorvente no leito fixo (g),

V = volume do efluente (mL),

k_{TH} = constante de Thomas ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$) e

Q_{max} = quantidade máxima de soluto adsorvido (mg g^{-1}) nas condições experimentais.

A equação 23 indica a forma linearizada da equação 22, a partir da qual podemos construir o gráfico $\ln[(C_0/C) - 1]$ versus V e obter o valor de $(k_{TH} C_0)/Q$ pelo coeficiente angular e o valor de $k_{TH}Q_{max}m/Q$ pelo coeficiente linear. O coeficiente angular indica a eficiência do processo e o coeficiente linear possibilita o cálculo da capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) nas condições experimentais.

$$\ln[(C_0 / C) - 1] = (k_{TH} Q_{max} m / Q) - (k_{TH} C_0 V / Q) \quad (23)$$

O modelo de Thomas assume que o fator de separação é constante sendo aplicado tanto para as isotermas favoráveis quanto para as desfavoráveis. A desvantagem deste modelo é sua derivação com base na cinética de reação de pseudossegunda ordem, pois geralmente a adsorção não é limitada pela cinética, e sim pela transferência de massa na interface da partícula ¹³⁶.

11.5.5.1.2 O modelo de Yoon e Nelson

Yoon e Nelson ¹³⁷ desenvolveram um modelo relativamente simples para descrever a adsorção de gases em carvão ativado. Este modelo foi baseado na suposição de que a probabilidade de adsorção de uma molécula de adsorbato é inversamente proporcional à cobertura da superfície e a probabilidade de não adsorção sobre o adsorvente. Este modelo não exige dados detalhados sobre as características de adsorção, o tipo de adsorvente e as propriedades físicas do leito de adsorção ^{138,139}. A equação proposta por Yoon e Nelson ¹³⁵ esta representada a seguir:

$$C/C_0 = \exp(k_{YN} t - \tau k_{YN}) / [1 + \exp(k_{YN} t - \tau k_{YN})] \quad (24)$$

na qual:

C = concentração de soluto na solução de saída (mg L^{-1}),

C_0 = concentração de soluto na solução de entrada (mg L^{-1}),

t = tempo (min),

τ = tempo (min) necessário para atingir 50% da curva de ruptura pelo soluto e

k_{YN} = coeficiente cinético (min^{-1}).

A equação do modelo de Yoon e Nelson na forma linear é dada por:

$$\ln[C/(C_0 - C)] = k_{YN} t - k_{YN} \tau \quad (25)$$

Os valores de k_{YN} e $k_{YN}\tau$ podem ser determinados a partir do gráfico $\ln[C/(C_0 - C)]$ versus t a partir dos coeficientes angular e linear da reta obtida, respectivamente.

II.6 O PONTO DE CARGA ZERO DO ADSORVENTE (PCZ)

O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons OH^- ou H^+ , então a carga superficial do adsorvente dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem se dissociar ou associar-se a prótons da solução dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Consequentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, isto é, em soluções ácidas ou negativamente quando ocorre a perda de prótons para a solução, quando em soluções alcalinas ¹⁴⁰.

Portanto o ponto de carga zero indica o pH no qual o balanço de cargas positivas e negativas na superfície de um determinado material é nulo. Esta informação ajuda a explicar o efeito do pH das soluções de solutos no processo de adsorção. Quando o pH da solução é igual ao PCZ, a carga resultante da superfície do adsorvente é nula, isto é, a força de atração eletrostática entre a superfície do adsorvente e os cátions é desprezível. Quando o pH e o PCZ são diferentes o equilíbrio não ocorre. Em solução com pH menor que o PCZ a carga da superfície do adsorvente é positiva, havendo portanto uma forte repulsão eletrostática entre ela e os cátions em solução, resultando em baixa adsorção dos mesmos. Em solução com pH maior que o PCZ, a carga da superfície do adsorvente é negativa, ocorrendo um aumento na atração dos cátions em solução pela superfície do adsorvente ¹⁴¹.

III PARTE EXPERIMENTAL

III.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho foram todos de grau analítico (HCl, NaOH) e a água utilizada em todos os experimentos possuía qualidade MilliQ_{plus}. Os corantes azul royal GRL – Metilsulfato de Benzotiazol, 2-[[4-[etil(2-hidroxietil)–amino]fenil]azo]-6–metoxi–3–metil, e amarelo ouro GL - Metilsulfato de 3H-Indolium, 2[[[(4-metoxifenil) metilhidrazono] metil]-1,3,3-trimetil ^{12,15}, foram gentilmente cedidos pela Marisol Ind. Vestuário Ltda e o corante azul de metileno - Cloreto de 3,7-bis (dimetilamino) fenotiazin-5-ium, foi adquirido da Merck ¹⁴².

As estruturas dos corantes estão apresentadas na Figura 6 e as suas especificações são apresentadas na Tabela 2. As soluções de trabalho dos corantes foram todas recém preparadas, colocadas em frasco de vidro escuro e cobertas com papel de alumínio para evitar eventual decomposição com a luz ambiente durante os estudos.

Figura 6 - Estrutura química dos corantes azul royal GRL (A), amarelo ouro GL (B) e azul de metileno (C).

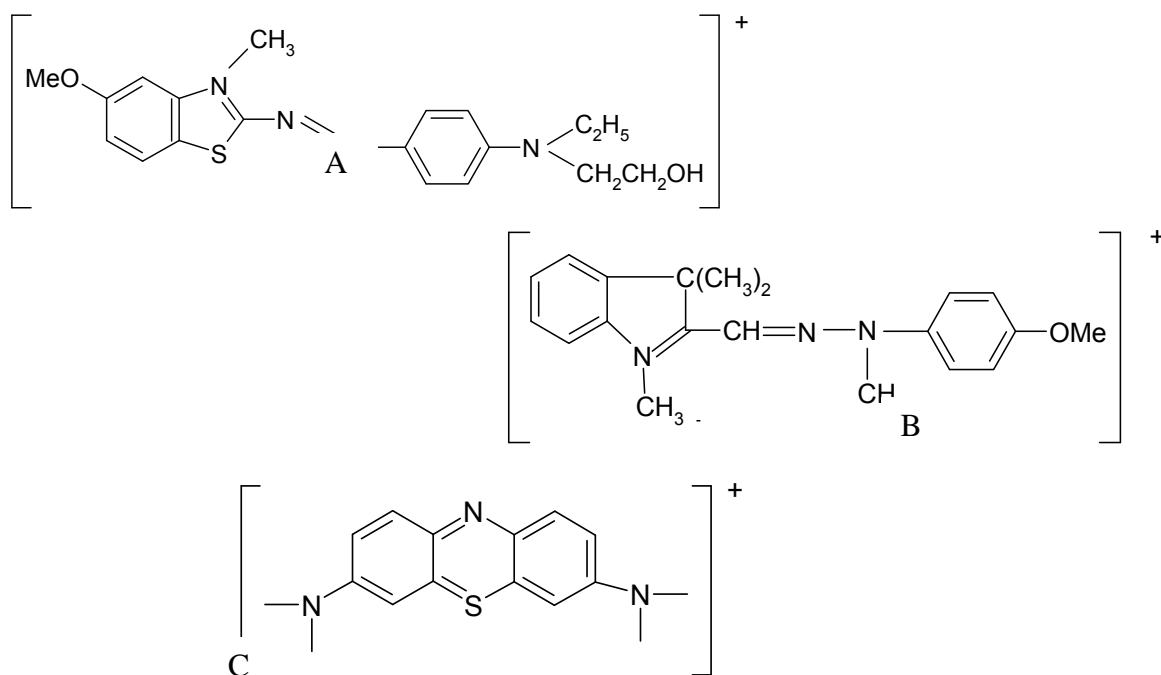


Tabela 2 - Especificações dos corantes.

Nome usual	CAS	C.I	Fórmula molecular	Massa molar
Azul royal GRL	12270-13-2	BASIC BLUE 41	$C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$	482,57
Amarelo ouro GL	54060-92-3	BASIC YELLOW 28	$C_{20}H_{24}N_3OCH_3O_4S$	433,57
Azul de metileno	52015	BASIC BLUE 9	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$	373,90

III.2 PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE

As cascas de banana foram coletadas em diversas ocasiões no lixo do Restaurante Universitário da Universidade Estadual de Londrina – RU.

As cascas coletadas foram separadas e lavadas com água e deixadas ao sol por 18 horas para uma secagem inicial. Em seguida as cascas foram cortadas em pedaços de 10 cm de comprimento e ensacadas em sacos de papel perfurados e transferidas para uma estufa, com recirculação interna de ar na temperatura entre 50 e 60 °C por 24 horas. O material seco foi triturado em moinho de facas e peneiradas para se obter partículas com tamanho entre 0,15 e 0,25 mm. O material assim obtido foi denominado de farinha de banana natural, FBN. Em seguida a FBN foi dispersa em solução de HCl 0,05 mol L⁻¹ onde permaneceu durante 10 minutos, sendo agitada ocasionalmente. Após este tratamento o material foi filtrado e lavado abundantemente com água para a retirada do excesso de acidez. O material obtido foi seco a 60 °C por 24 horas e passou a ser denominado de farinha de casca de banana lavada, FBL.

III.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos do material prensado em disco com KBr a 1% (em massa) em um espectrofotômetro FT-IR Shimadzu, modelo 8300. Os espectros foram registrados após 200 acumulações com uma resolução de 4 cm⁻¹.

III.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas pela deposição do material sobre uma fita de carbono condutora com dupla face (3MTM) previamente fixada sobre um suporte de alumínio. A amostra foi recoberta com um filme condutor de ouro utilizando-se a técnica de deposição em um metalizador Balzers, modelo MED 020. O microscópio eletrônico utilizado foi um FEI – QUANTA 200 da marca Philips.

III.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

Os espectros na região do ultravioleta e visível dos corantes, foram obtidos a partir de uma solução aquosa de 3,0 mg L⁻¹ empregando-se uma cela de quartzo com 1 cm de caminho ótico na faixa de leitura de 250 a 800 nm em um espectrofotômetro da marca GENESYS 2. As análises da concentração dos corantes nos estudos de adsorção foram realizadas no mesmo aparelho nos comprimentos de onda de 415, 610 e 665 nm para os corantes amarelo ouro, azul royal e azul de metileno, respectivamente.

III.6 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção foram realizados pelo método da batelada. A influência do tempo de contato, a influência do pH da solução e a influência da variação da concentração do corante foram avaliados para um melhor entendimento do processo de adsorção.

Todos os estudos foram realizados em triplicata e os valores das médias aritméticas foram utilizados nas construções dos gráficos. O desvio relativo entre as medidas individuais nunca foi superior a 2 %.

III.6.1 O método da Batelada

Neste procedimento 0,1 g de FBL foi disperso em 25,0 mL da solução de 30 mg L⁻¹ do corante em frasco escuro e tampado. Este foi colocado em mesa agitadora orbital em ambiente termostatizado a 25 °C e o sistema foi agitado a

125 rpm por um tempo determinado. Alíquotas da fase líquida foram retiradas para análise da concentração do corante presente no sobrenadante em um espectrofotômetro UV-Vis nos comprimentos de onda igual a 415, 610 e 665 nm para os corantes amarelo ouro, azul royal e azul de metileno, respectivamente.

A quantidade de corante adsorvido pelo biossorvente foi determinada pela aplicação da seguinte equação:

$$q_e = [(C_0 - C_e) \cdot V] / m \quad (26)$$

na qual:

q_e = concentração de corante adsorvido (mg g^{-1}),

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

C_e = concentração de corante na solução do sobrenadante (mg L^{-1}),

V = volume da solução de corante utilizada em cada experimento (L) e

m = massa do biossorvente utilizada (g).

III.6.1.1 A influência do tempo de contato

A isoterma de tempo de contato foi obtida dispersando-se 0,1 g de FBL em 25,0 mL de solução de corante numa concentração de 30 mg L^{-1} . As amostras foram mantidas em agitação a 125 rpm em um intervalo de tempo entre 1 a 480 minutos. As alíquotas foram retiradas em tempos determinados e analisadas pela técnica de espectroscopia na região do visível nos comprimentos de onda igual a 439, 610 e 665 nm para os corantes amarelo ouro, azul royal e azul de metileno, respectivamente.

III.6.1.2 A influência da variação do pH da solução

A influência da variação do pH da solução sobre a absorvidade molar dos corantes foi analisado através do espectro de varredura na região entre 250 a 800 nm na faixa de pH entre 2,0 e 9,0.

Para se determinar o pH ótimo, onde ocorre a máxima adsorção dos corantes estudados, foi utilizado o método da batelada. Dispersou-se 0,1 g do biossorvente FBL em 25,0 mL de solução de 30 mg L⁻¹ do corante em mesa agitadora orbital a 125 rpm durante quatro horas. O pH das soluções utilizadas variou de 2,0 a 9,0 e o valor do pH das soluções foi ajustado com soluções de HCl ou NaOH. Os comprimentos de onda utilizados na leitura das alíquotas foram 439, 665 e 610 nm para os corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL, respectivamente.

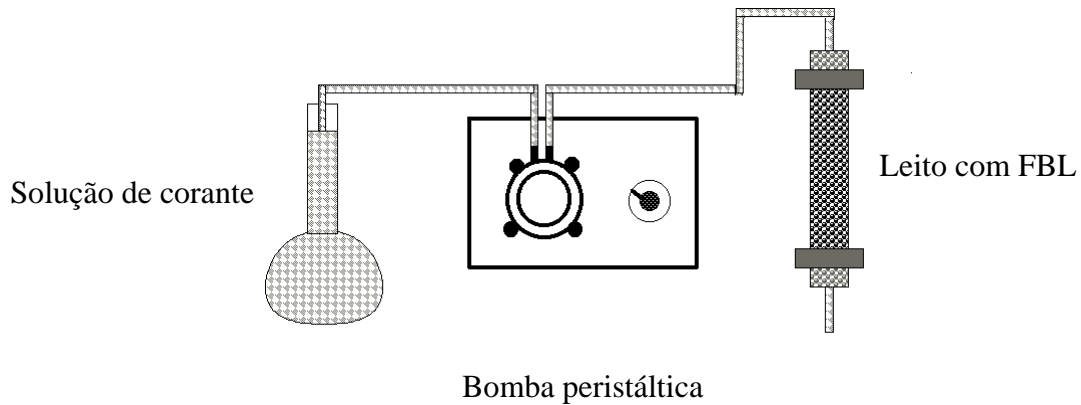
III.6.1.3 A influência da variação da concentração na solução

As isotermas de variação de concentração foram obtidas pelo método da batelada, utilizando-se 25,0 mL de solução do corante com 0,1 g de FBL. O tempo de contato utilizado foi de quatro horas e sem ajuste de pH da solução. As concentrações dos corantes variaram de 5,0 a 700 mg L⁻¹.

III.6.2 Estudos em Coluna

Para os estudos de adsorção em leito fixo utilizou-se uma bureta de 10 mL onde foi adicionado 0,3 g de FBL. O sistema foi preparado antecipadamente deixando o biossorvente em contato com água por 18 horas para que o leito fixo fosse hidratado, ao final deste período um fluxo de 5,0 mL min⁻¹ foi colocado na coluna e realizado a passagem de água por 1 hora. A altura final da FBL hidratada na coluna foi de 6,1 cm com volume de 2,2 mL. As soluções de corante na concentração de 30 mg L⁻¹ foram percoladas através da coluna com o auxílio de uma bomba peristáltica, conforme esquematizado na Figura 7. Foram recolhidas alíquotas de 20 mL de solução, nas velocidades de fluxo de 4,5, 6,5 e 8,0 mL min⁻¹.

Figura 7 - Esquema da aparelhagem utilizada para o estudo de adsorção em leito fixo.



III.7 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O ponto de carga zero do bioissorvente foi determinado utilizando-se o seguinte procedimento ^{143,144,145}: 100 mL de água destilada foi aquecida em um Erlenmeyer tampado com algodão por 20 min em ebulição para eliminar o CO₂ nela dissolvido. Em seguida o frasco foi tampado para evitar nova dissolução de gás carbônico durante o resfriamento. Transferiu-se 30 mL da água livre de CO₂ para outro Erlenmeyer contendo 0,4 g do bioissorvente, este foi devidamente tampado e posto em agitação constante por 48 horas na temperatura ambiente. Em seguida, o pH do filtrado foi medido sendo este valor o ponto de carga zero.

IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Preparação do Biossorvente

A escolha da casca de banana como biossorvente levou em conta algumas características básicas como: baixo custo, disponibilidade, e também as características químicas desta biomassa que é rica em ácidos orgânicos, lignina e proteínas que apresentam grupos funcionais interessantes para os processos de adsorção. Além disso, o aproveitamento destas cascas seria uma forma de utilizar um material que, de outra forma, seria descartado aumentando a quantidade de lixo no ambiente.

A cultura de banana é uma das maiores produções agrícolas do país, boa parte é consumida “in natura” e a outra é usada em indústrias, gerando conseqüentemente uma quantidade considerável de resíduos. O custo para obtenção deste resíduo é muito baixo, as empresas até pagam pela retirada e descarte adequado destes, que se não tratado corretamente podem trazer danos ao meio ambiente.

Quanto à granulometria adotada, deve-se ao fato de que quanto menor o tamanho das partículas dos materiais adsorventes, melhor é o desempenho na adsorção, devido à maior superfície de contato e acessibilidade aos poros^{146,147}, entretanto partículas muito pequenas causam grande empacotamento em colunas e diminuição da velocidade de fluxo com aumento da resistência à passagem do solvente, aumentando muito o tempo do processo de adsorção.

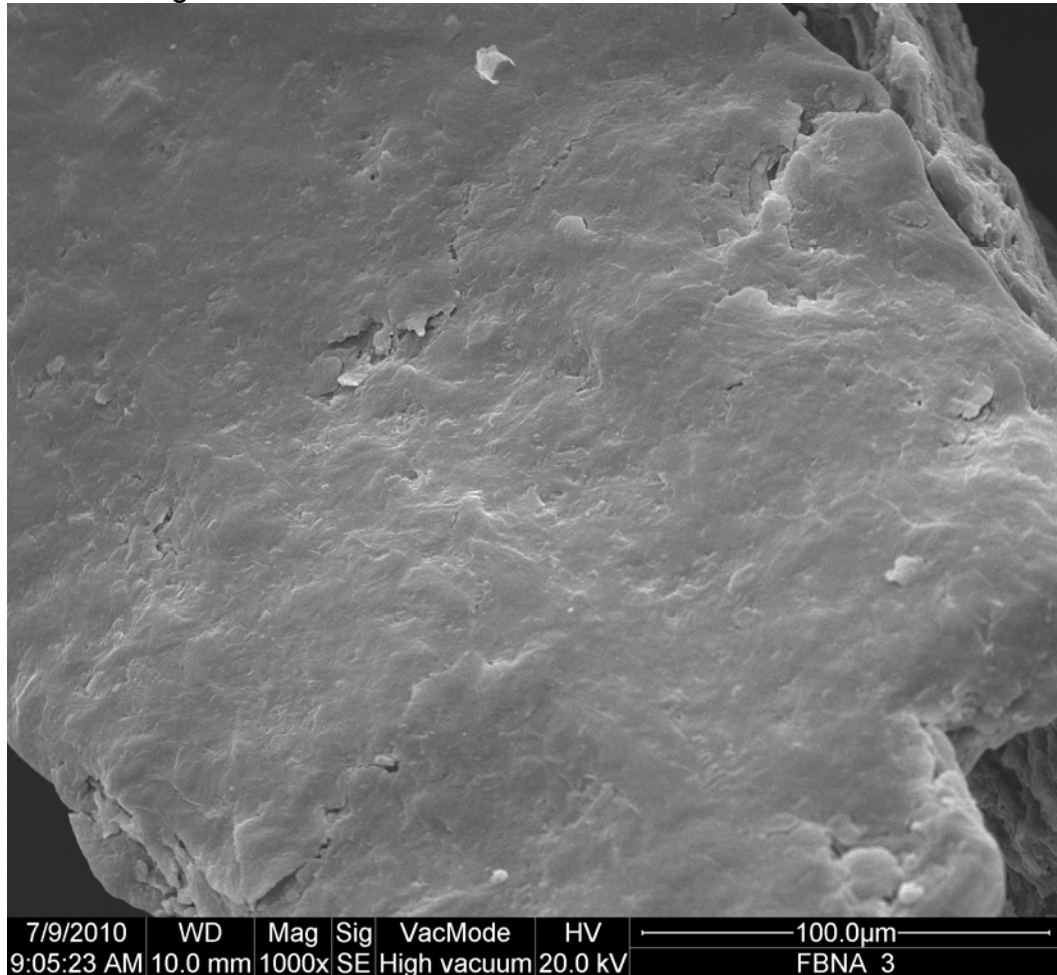
Portanto os experimentos neste trabalho foram conduzidos mantendo a farinha da casca de banana com partículas entre 0,15 e 0,25 mm. Já que em testes preliminares foi observado que partículas menores que 0,15 mm ficam suspensas na superfície da solução de corante, dificultando a mistura e o contato apropriado entre o adsorvente e o adsorvato.

IV.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens MEV da farinha da casca da banana natural, FBN e da farinha da casca de banana lavada, FBL são mostradas nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

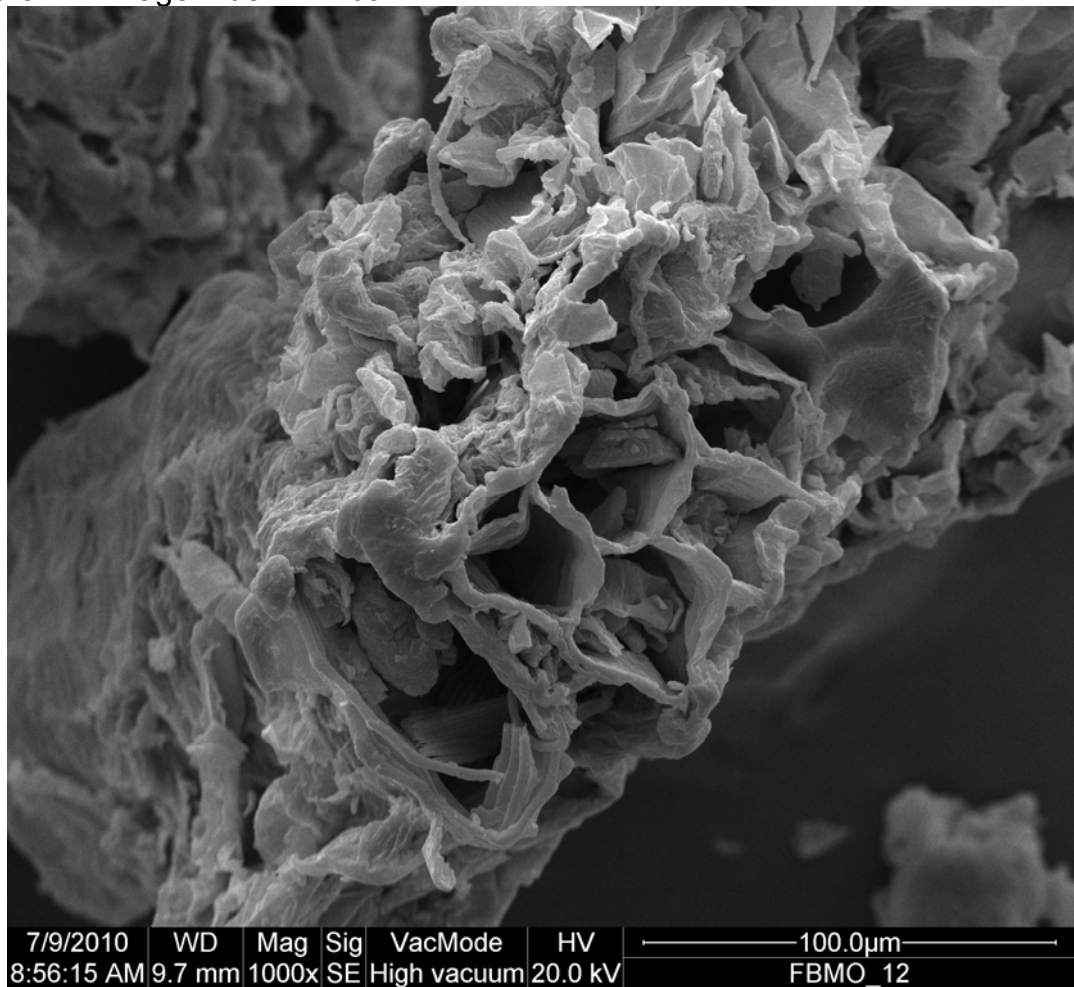
Pode-se observar que a imagem da Figura 8 mostra uma partícula com poucas cavidades constituída de várias camadas superpostas.

Figura 8 - Imagem de MEV da FBN.



Na imagem da Figura 9 a partícula apresenta cavidades grandes semelhantes a uma “esponja”. A solução de HCl dissolve parte do material e provocando a separação das camadas sobrepostas e provocando o aparecimento de grandes cavidades no material.

Figura 9 - Imagem de MEV da FBL.



A perda de massa chega a 45 % na FBL após a lavagem da farinha com solução ácida. Acredita-se que o material das cascas seja formado por diversas camadas unidas por ligações de hidrogênio e por interações iônicas dos grupos funcionais com os íons metálicos presentes nas mesmas. Por ocasião do tratamento das partículas com solução de HCl, este é capaz de retirar para a solução aquosa uma parte considerável de íons presentes na casca de banana e também quebrar uma parte da interação entre as camadas unidas por ligações de hidrogênio, proporcionando o aparecimento de cavidades. A saída dos cátions das cascas e a sua substituição por prótons promovem uma repulsão forte entre as camadas, formando as cavidades no material.

O tratamento ácido na FBN promove a solubilização de parte dos íons metálicos, mas também de lignina, açúcares, aminoácidos, e outros componentes orgânicos pequenos ou solúveis. Isto pode ser evidenciado com a coloração fortemente marrom liberada durante a lavagem do material.

As Tabelas 3 e 4 mostram a composição química da casca de banana.

Tabela 3 - Teor de minerais em amostra “*in natura*” de casca de banana ¹⁴⁸.
MINERAIS PRESENTES NA CASCA DE BANANA

Ca	Fe	Na	Mg	Zn	Cu	K
mg kg ⁻¹						
667,1	12,6	542,7	299,6	10,0	1,0	3009,2

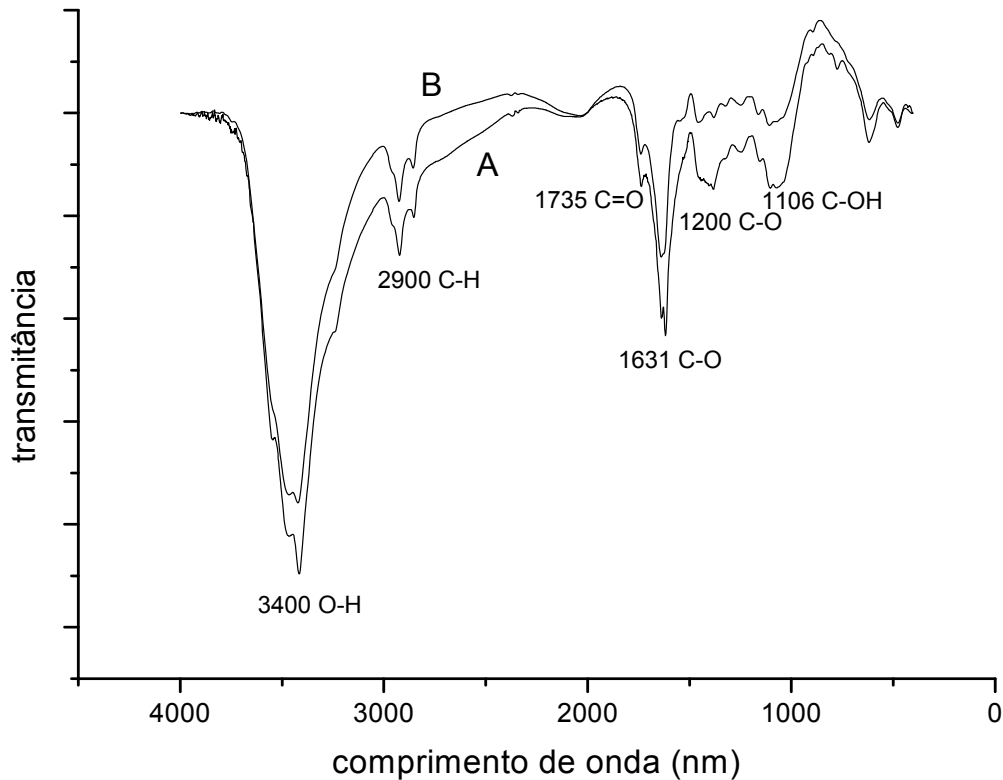
Tabela 4 - Teor de nutrientes em amostra “*in natura*” de casca de banana ¹⁴⁸.
NUTRIENTES PRESENTES NA CASCA DE BANANA

Umidade	Cinzas	Lipídeos	Proteínas	Fibras	Carboidratos
g kg ⁻¹					
894,7	9,5	9,9	16,9	19,9	49,1

IV.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho da FBN (Curva A) e da FBL (Curva B) são mostrados na Figura 10. Os espectros indicam a presença de grupos funcionais que podem se comportar como sítios de interação com cátions em solução. Analisando os espectros, observa-se a presença de uma banda larga na região de 3400 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação O–H ¹⁴⁹ dos grupos CHOH e CH₂OH presentes na estrutura da celulose; as bandas na região de 2900 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C–H dos grupos CH₂ de compostos alifáticos ¹⁵⁰. Em 1735 cm⁻¹ observa-se uma banda que pode ser atribuída a grupos carbonila (C=O) pertencentes aos ácidos carboxílicos presentes (ácido cítrico, ácido tartárico, ácido péctico e aminoácidos) ¹⁵¹. Há uma banda em 1631 referente a ligação C-O do éter presente na celulose. Em 1200 nota-se uma pequena banda que pode ser atribuída ao estiramento C-O do fenol ¹⁵². A banda em 1106 cm⁻¹ esta associada ao OH da ligação C-OH ¹⁵².

Figura 10 - Espectros de FT-IR da FBN (Curva A) e de FBL (Curva B).



IV.4 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O ponto de carga zero encontrado para a FBL foi 5,3 e este valor se encontra dentro da faixa de pKa do grupo carboxila que varia entre 4,0 a 6,0¹³⁸. Desta forma, em soluções com pH acima de 5,3 as cargas superficiais na partícula da farinha da casca de banana são em sua maioria negativas, favorecendo então a adsorção de cátions, como as moléculas de corantes catiônicos em solução, devido à atração eletrostática. Já em soluções com pH abaixo de 5,3 as cargas superficiais na partícula da farinha de casca de banana serão em sua maioria positivas favorecendo a adsorção de ânions e portanto, dificultando a sorção dos corantes catiônicos em solução, devido à repulsão eletrostática.

IV.5 EFEITO DO PH DA SOLUÇÃO SOBRE A ESTRUTURA DO CORANTE

As estruturas orgânicas e principalmente as estruturas químicas de corantes podem sofrer mudanças significativas em solução dependendo do pH de solução em que se encontram. Estas modificações podem influenciar no comprimento de onda a ser utilizado no controle do processo de adsorção, como também podem, em alguns casos, ser tão significativas que interferem diretamente no processo de adsorção.

Espectros eletrônicos de varredura dos corantes foram obtidos em solução aquosa na concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ com o valor de pH ajustado por solução de HCl ou NaOH, variando na faixa de 2,0 a 10,0. O objetivo desta análise foi verificar se o pH influenciava na variação de intensidade das bandas ou em sua localização e assim, observar se ocorre a formação de agregados termodinamicamente estáveis em meio aquoso, característica comum entre corantes, principalmente nos azo.

As Figuras 11 e 12 representam os espectros eletrônicos dos corantes amarelo ouro GL e azul de metileno, respectivamente. Podemos observar que os espectros eletrônicos, nos diversos valores de pH de solução aquosa estudados não apresentam variação significativa na intensidade e nem no posicionamento das suas bandas indicando que o pH não influencia na estrutura do corante em solução.

Figura 11 - Espectro eletrônico do corante amarelo ouro GL em solução aquosa na concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$.

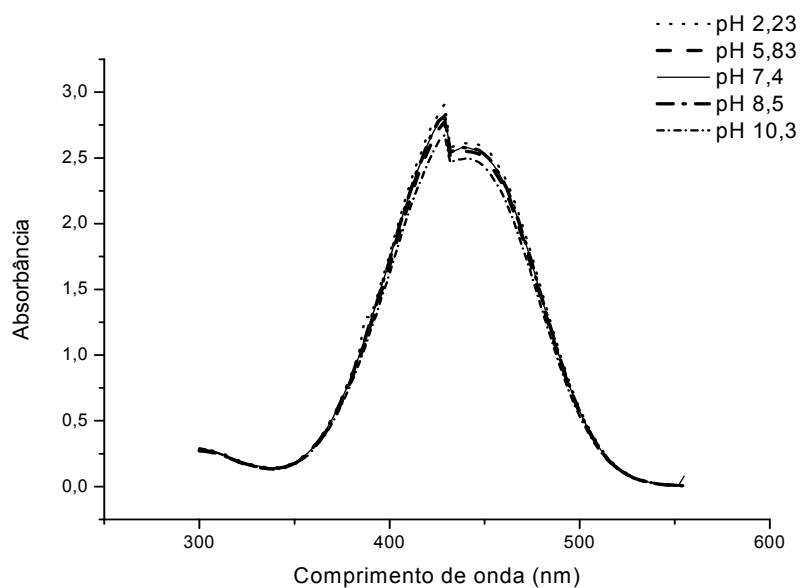


Figura 12 - Espectro eletrônico do corante azul de metileno em solução aquosa na concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$.

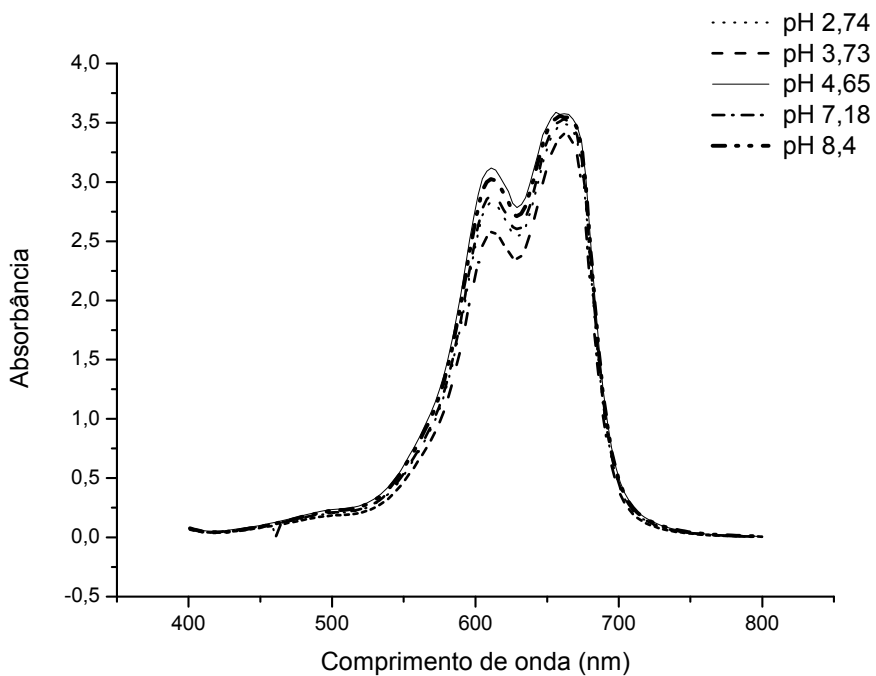
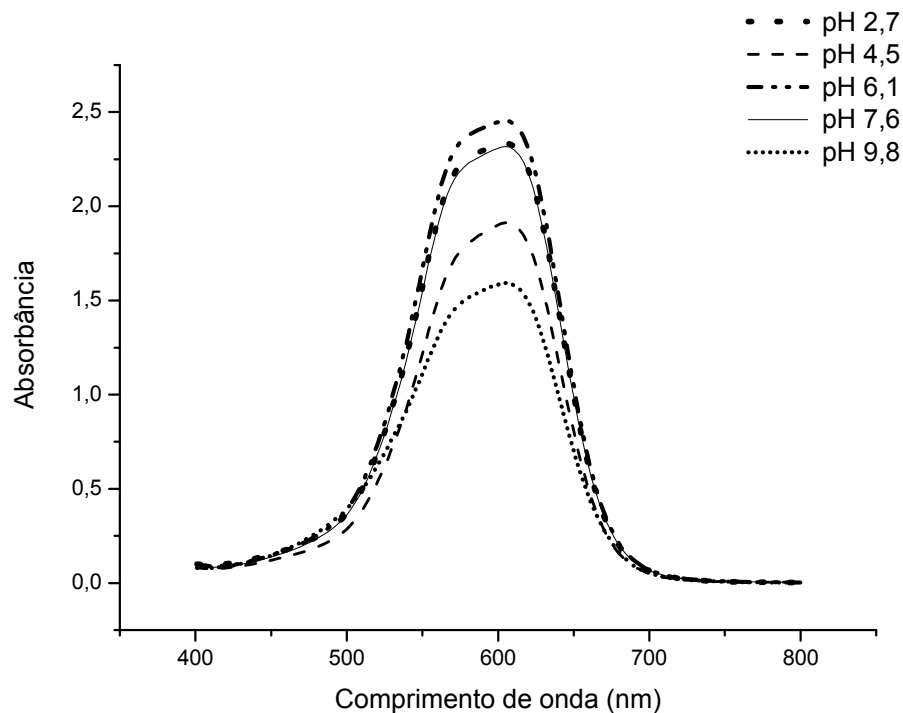


Figura 13 - Espectro eletrônico do corante azul de royal GRL em solução aquosa na concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$.



A Figura 13 mostra o espectro eletrônico do corante azul royal GRL em solução aquosa com a variação do valor de pH. Podemos observar que no caso deste corante ocorre uma variação significativa na intensidade das bandas de absorção, indicando uma possível formação de micelas ou agregados. A agregação de duas ou mais moléculas do corante em solução provoca mudanças no estado fundamental e excitado das moléculas do corante e assim ocasionaria o surgimento de novas bandas no espectro e/ou ocasionaria variação significativa de intensidade. Neste caso, nenhuma outra banda foi encontrada no intervalo de pH avaliado, entretanto, variação significativa da intensidade da banda foi constatada. Isto pode ser explicado pela formação de micelas ou agregados com o aumento da massa dessas novas estruturas e diminuição da intensidade com o aumento do valor do pH da solução.

IV.6 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

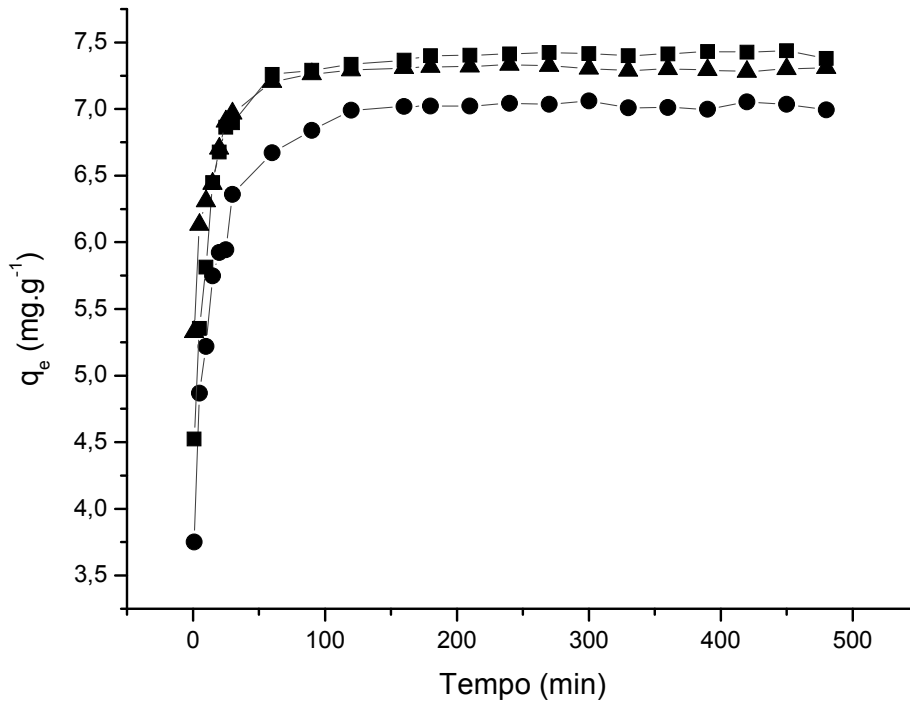
Estudos preliminares de adsorção dos corantes com a farinha de casca de banana natural, FBN, não apresentaram resultados significativos e/ou

importantes, sendo assim, o biomaterial foi tratado com solução ácida para aumentar a capacidade máxima de adsorção do biomaterial com relação aos corantes em solução aquosa. A lavagem da farinha da casca de banana com solução ácida promove a solubilização de uma parte dos íons presentes e na remoção de estruturas orgânicas pequenas o que na prática possibilita que os sítios ativos do material fiquem susceptíveis a interagir com os corantes catiônicos em solução de forma mais eficiente.

IV.6.1 Isotermas de Tempo de Contato

A Figura 14 mostra as isotermas de tempo de contato da farinha de banana lavada com HCl 0,05 mol L⁻¹ (FBL) com os corantes básicos em solução aquosa no pH natural da solução de corante. Pela observação da Figura 15 é possível constatar que o tempo necessário para o processo de adsorção atingir o equilíbrio é curto para todos os corantes básicos, isto é, 50 a 100 minutos. Este tempo relativamente curto indica boa afinidade entre os corantes e a FBL. Com as informações obtidas pelas isotermas de tempo de contato foi definido o tempo de quatro horas como o tempo padrão para os demais estudos de adsorção com a FBL. Pelos dados da isoterma de tempo de contato foram calculados a porcentagem de adsorção dos corantes têxteis pela FBL. A adsorção máxima do corante amarelo ouro GL pela FBL atingiu 23 % e 24 % para os corantes azul de metileno e azul royal GRL.

Figura 14 - Isotermas de tempo de contato dos corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■), azul royal GRL (▲) com o bioissorvente FBL e solução de corante com 30 mg L^{-1}



O tempo de equilíbrio relativamente curto, 50 a 100 minutos, no processo de adsorção revela que existe uma força de atração considerável entre o corante e o bioissorvente.

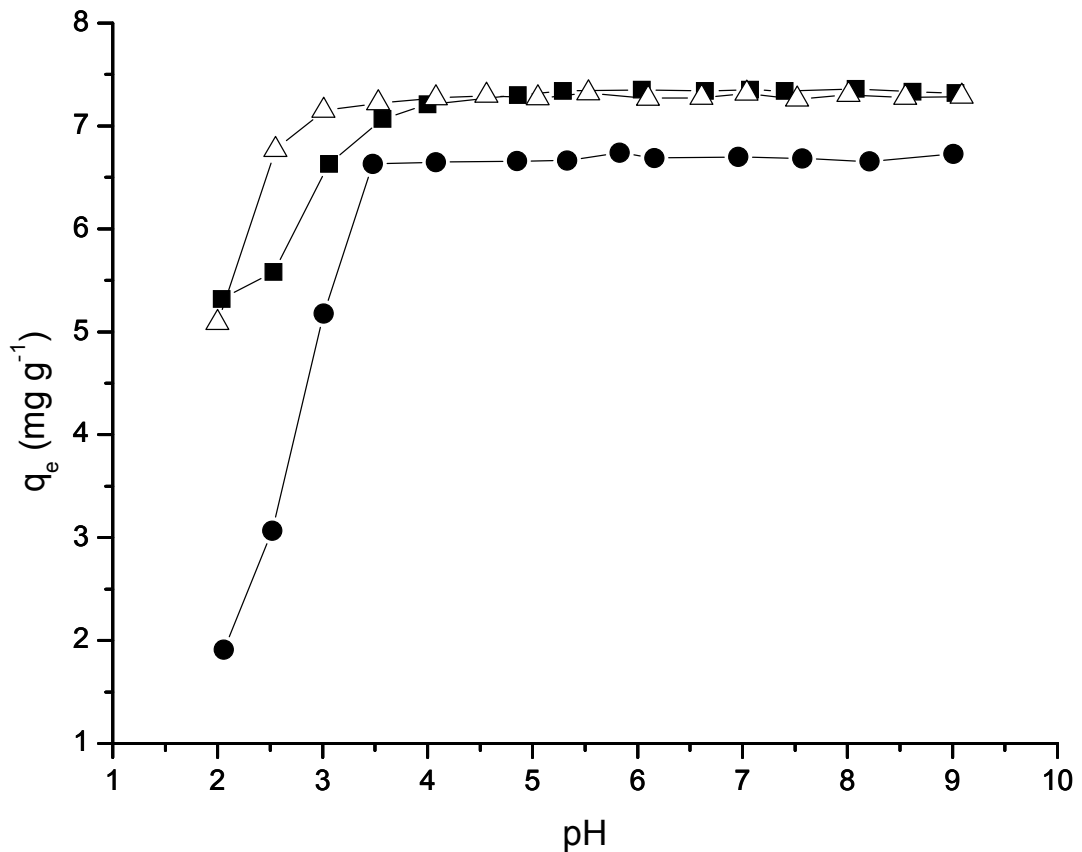
IV.6.2 Isotermas de Influencia da Variação do pH da Solução

Como pode ser observado no item IV.5. a variação do pH não influencia drasticamente na estrutura do corante em solução na faixa entre 2,0 e 9,0. Entretanto a variação do pH da solução de corante pode influenciar no processo de adsorção interferindo na natureza elétrica dos sítios ativos do bioissorvente.

A Figura 15 mostra a influencia da variação do pH da solução de corante básico no processo de adsorção pelo bioissorvente FBL com o tempo de contato definido em quatro horas. Podemos observar que o aumento do pH da solução aumenta a capacidade de adsorção do corante pelo adsorvente na faixa de 2,0 a 4,0 e a partir desse pH se mantém no máximo de adsorção. Esta situação pode ser explicada da seguinte forma: (a) em valores menores do que 4,0 o grupos –

COOH e –OH ácidos (lignina) se apresentam protonados, portanto não favorecem a adsorção dos corantes catiônicos em solução devido à baixa atração eletrostática entre o biossorbente e os corantes; (b) em valores de pH 4,0 ou superiores os grupos funcionais responsáveis pela adsorção dos corantes se encontram na forma ionizada o que favorece a adsorção dos corantes básicos em solução devido à forte interação eletrostática.

Figura 15 - Influência da variação do pH na adsorção de amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL (Δ) na concentração de 30 mg L⁻¹ com a FBL.

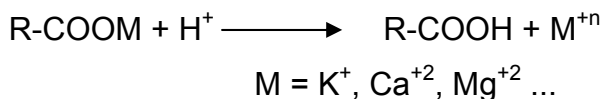


Os valores de pH natural das soluções dos corantes básicos amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL na concentração de 30 mg L⁻¹ foram de 9,0, 7,0 e 7,2, respectivamente. De posse desta informação as soluções de corantes não foram ajustadas, pois se encontram naturalmente em um pH ótimo para se realizar os estudos de adsorção, isto é, na região de máxima adsorção.

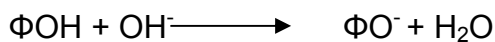
A pequena diferença na quantidade máxima adsorvida dos corantes pela FBL pode ser sugerida provavelmente pela estrutura dos corantes que são moléculas orgânicas grandes causando um rápido recobrimento superficial da partícula de FBL.

Com relação ao comportamento do pH da solução de corante catiônico no processo de adsorção com a FBL foi constatado um efeito tampão para pH 5,0. Verificamos que independente do pH inicial da solução do corante, com o passar do tempo, o pH da solução em contato com a FBL tende a 5,0 e se mantém neste valor. Este fato pode ser explicado devido à natureza anfótera dos grupos presentes na casca da banana, isto é, o biossorvente apresenta uma quantidade razoável de ácidos orgânicos (ácidos pequenos e poliméricos como: ácido cítrico e pécico), grupos amins das proteínas e os grupos fenóis da lignina. Estes grupos interagem de acordo com o pH do meio em que se encontram e são capazes de após um certo tempo de direcionar o pH da solução para um determinado equilíbrio, cujo o valor se aproxima ao PCZ do material. As interações envolvidas neste processo podem ser representadas pelas reações abaixo:

Meio ácido



Meio alcalino



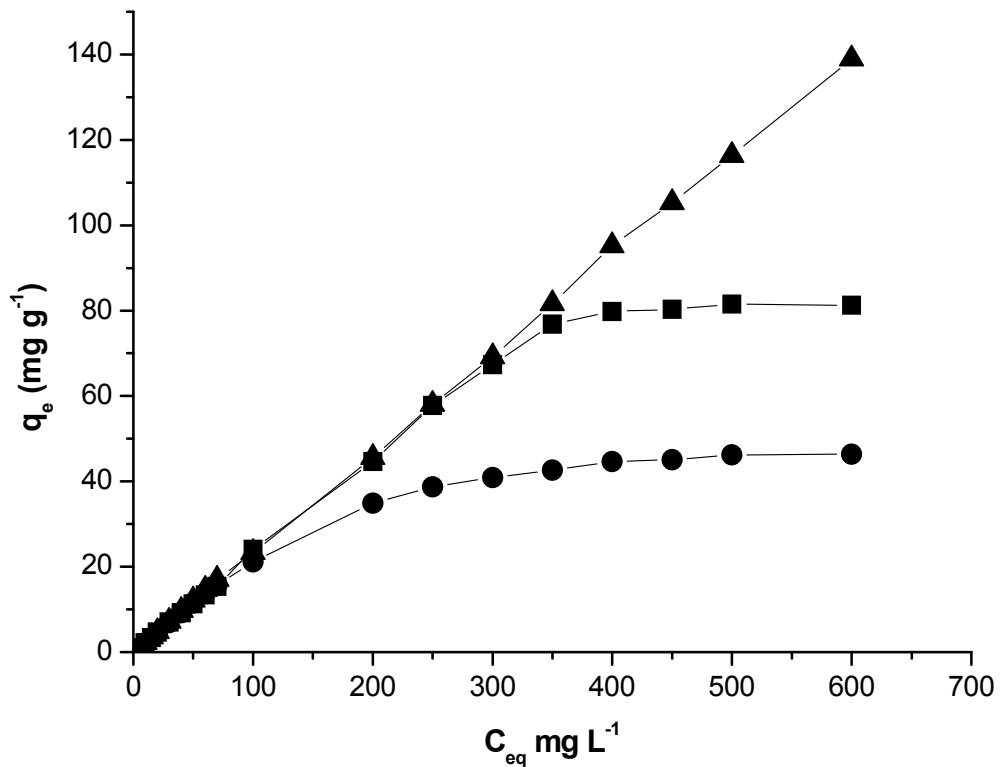
IV.6.3 Isotermas de Variação da Concentração do Corante em Solução

A isoterma de variação de concentração foi realizada no pH natural da solução do corante já que o estudo de variação do pH demonstrou não ser necessário o ajuste prévio de pH da solução. O tempo de contato foi fixado em quatro horas.

A quantidade de corante adsorvido pela FBL aumentou linearmente com o aumento da concentração dos corantes estudados em solução até 70 ppm e as quantidades adsorvidas foram as mesmas para os três corantes como pode ser

observado na Figura 16. A partir da concentração de 100 mg L^{-1} de corante as quantidades adsorvidas pela FBL começam a apresentar diferenças.

Figura 16 - Isotermas de concentração para os corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL (▲) pela FBL.



A quantidade adsorvida do corante azul de metileno aumentou consideravelmente em relação ao corante amarelo ouro, a partir dos 100 mg L^{-1} , no entanto atingiu o equilíbrio na mesma faixa de concentração, a partir dos 400 mg L^{-1} .

Já no caso do corante azul royal GRL a sua adsorção permanece linear durante toda a variação de concentração, não sendo evidenciado, nestas condições, uma região de equilíbrio.

Tentativas de se obter a região de equilíbrio na isoterma de concentração do azul royal GRL foram realizadas, entretanto soluções deste corante com concentrações superiores a 700 mg L^{-1} não apresentaram estabilidade, pois após algum tempo começam a precipitar impossibilitando a realização do experimento.

IV.6.4 Modelos Matemáticos

IV.6.4.1 A isoterma de Langmuir

Os dados experimentais, obtidos pelas isotermas de variação de concentração dos corantes, foram tratados de acordo com o modelo matemático de Langmuir, utilizando-se a equação linearizada da isoterma de Langmuir.

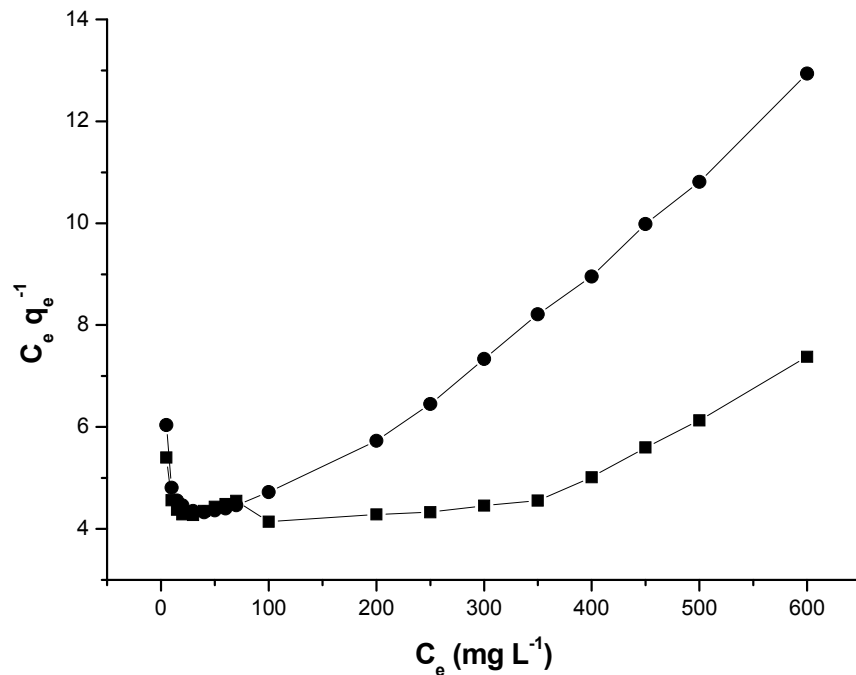
No caso do processo de adsorção do corante azul royal GRL não foi possível o tratamento matemático e nem a obtenção dos parâmetros de Langmuir, uma vez que não foi possível a obtenção da região de equilíbrio da isoterma nas concentrações utilizadas. Na realidade o produto de solubilidade do corante em solução aquosa foi alcançado antes de ser atingido o equilíbrio no sistema.

A Figura 17 mostra as isotermas linearizadas de Langmuir para os corantes amarelo ouro GL e azul de metileno.

Pela observação da Figura 17 podemos constatar que o processo de adsorção do corante amarelo ouro GL pela FBL passa a ser descrito por Langmuir somente a partir de concentrações superiores a 200 mg L^{-1} , apresentando um coeficiente de correlação linear R^2 igual a 0,9968.

No processo de adsorção do corante azul de metileno pela FBL, segundo o modelo matemático de Langmuir, este apresenta dois momentos distintos. No início do processo, para concentrações entre 100 e 300 mg L^{-1} verificamos uma faixa linear porém com baixa inclinação na reta, coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,9685 e depois na faixa de concentração entre 350 a 600 mg L^{-1} uma inclinação mais pronunciada e com um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,9973, superior ao da primeira faixa. O aparecimento de duas faixas lineares distintas no processo de adsorção do corante azul de metileno pode sugerir que o recobrimento das partículas de FBL ocorra de forma diferenciada conforme a concentração da solução, isto é, que as moléculas do corante na superfície do biossorvente sofram mudanças pronunciadas de orientação

Figura 17 - Isotermas linearizadas de Langmuir para a adsorção dos corantes amarelo ouro GL (●) e azul de metileno (■) com FBL.



A Tabela 5 apresenta os parâmetros de Langmuir calculados para o corante azul de metileno e o amarelo ouro GL.

Tabela 5 -Parâmetros de Langmuir para o corante amarelo ouro GL e o azul de metileno com a FBL.

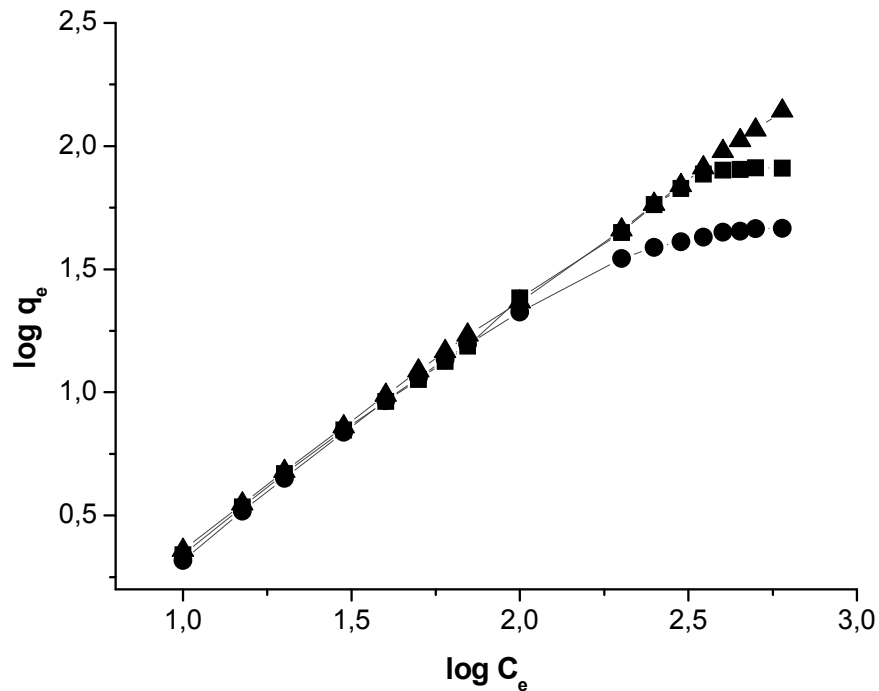
Corantes	C_e (mg L ⁻¹)	Q_m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R_L	R^2
Amarelo ouro	200 a 600	55,86	0,009	0,2700	0,9968
Azul de metileno	350 a 600	87,72	0,227	0,0109	0,9973

Os valores de R_L encontrados para os corantes estão entre $0 < R_L < 1$ sugerindo que o processo de adsorção é do tipo favorável.

IV.6.4.2 A isoterma de Freundlich

A Figura 18 mostra os dados experimentais de adsorção tratados pela equação da isoterma linearizada do modelo matemático de Freundlich.

Figura 18 - Isoterma linearizada de Freundlich para os corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL(▲) com a FBL.



Podemos observar que o comportamento dos três corantes básicos é muito semelhante até a concentração de 60 mg L⁻¹. O processo de adsorção do corante azul royal GRL pela FBL segue muito bem o modelo de Freundlich por toda a faixa de concentração estudada, a qual variou de 10 a 600mg L⁻¹. Entretanto o processo de adsorção dos corantes amarelo ouro GL e do azul de metileno obedecem o modelo de Freundlich somente até concentrações de 200 e 350 mg L⁻¹, respectivamente.

Pelo gráfico da Figura 18 podemos calcular os parâmetros de Freundlich, os quais são apresentados na Tabela 6, pelo valor de R² encontrado podemos ter uma indicação do bom enquadramento dos dados experimentais ao modelo matemático de Freundlich.

Tabela 6 -Parâmetros de Freundlich para os corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL com a FBL.

Corantes	Ce (mg L ⁻¹)	K _F	n	R ²
Amarelo ouro GL	10 a 200	0,255	1,044	0,9926
Azul de metileno	10 a 350	0,863	1,002	0,9994
Azul royal GRL	10 a 600	0,234	1,001	0,9995

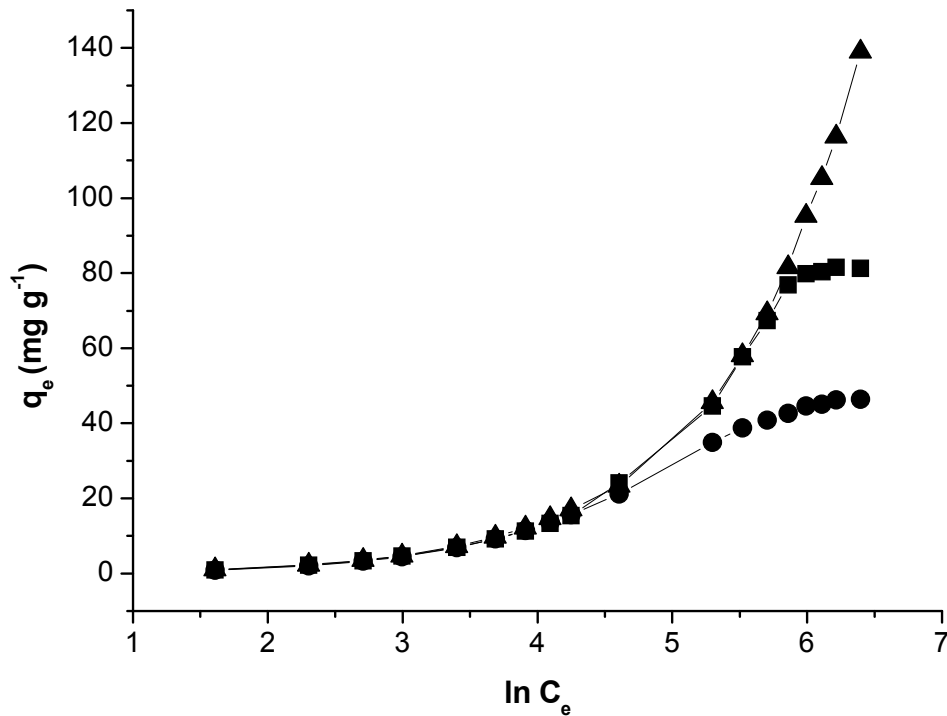
O parâmetro “n” está qualitativamente relacionado com a distribuição dos sítios energéticos e indica a afinidade do adsorvente pelo soluto e se a adsorção é favorável ou não. O parâmetro “K_F” está relacionado com a medida de distribuição do equilíbrio entre as fases sólido e líquido no sistema, portanto quanto maior a capacidade de adsorção, maior será o valor de K_F.

Os valores de “n” encontrados indicam uma adsorção favorável, pois estão na faixa entre 1 e 10 e sendo o maior valor encontrado para a adsorção do corante amarelo ouro GL. No entanto a constante K_F apresentou valores baixos menores que 1 indicando um menor potencial de adsorção, ou seja boa parte do corante permanece em solução, mesmo a farinha apresentando boa afinidade por eles, a capacidade de adsorção é pequena¹⁵³. A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente⁸⁷. Assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial infinita, bem descrita pela adsorção do corante azul royal que não atingiu o equilíbrio.

IV.6.4.3 A isoterma de Temkin

A Figura 19 apresenta as isotermas linearizadas de Temkin utilizando-se os dados experimentais de adsorção dos corantes catiônicos pela FBL. Os parâmetros b_t e A da isoterma de Temkin podem ser calculados pelos coeficientes linear e angular da reta obtida do gráfico q_e versus lnC_e. Estes parâmetros estão relacionados com a reatividade dos sítios energéticos da FBL (b_t) e com a constante de equilíbrio (A), respectivamente.

Figura 19 - Isotermas linearizadas de Temkin para os corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL(▲) com a FBL.



Ao observar a Figura 19, nota-se que a adsorção do corante azul royal GRL segue o modelo matemático de Temkin na faixa de concentração que vai de 200 a 600 mg L^{-1} com um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,979. O processo de adsorção do corante amarelo ouro GL e do azul de metileno pela FBL é bem descrito por Temkin na faixa intermediária de concentração avaliada, que vai de 20 a 450 mg L^{-1} para o corante amarelo ouro GL, e de 30 a 400 mg L^{-1} para o corante azul de metileno. A análise da Figura 19 para o modelo de Temkin mostra que os dados destes dois corantes apresentam coeficientes de correlação linear de 0,9829 e 0,9499 para o amarelo ouro GL e para o azul de metileno, respectivamente.

Os parâmetros de Temkin estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 -Parâmetros de Temkin para os corantes amarelo ouro GL, azul de metileno, e azul royal GRL com a FBL.

Corantes	C_e (mg L ⁻¹)	A	b_t	R^2
Amarelo ouro GL	20 a 450	0,0496	168,35	0,9829
Azul de metileno	30 a 400	0,0297	83,08	0,9499
Azul royal GRL	200 a 600	0,0079	29,42	0,9790

O parâmetro A está relacionado com a constante de equilíbrio do sistema e a constante b_t indica empiricamente, que é alta a reatividade dos sítios energéticos do material. ⁶¹

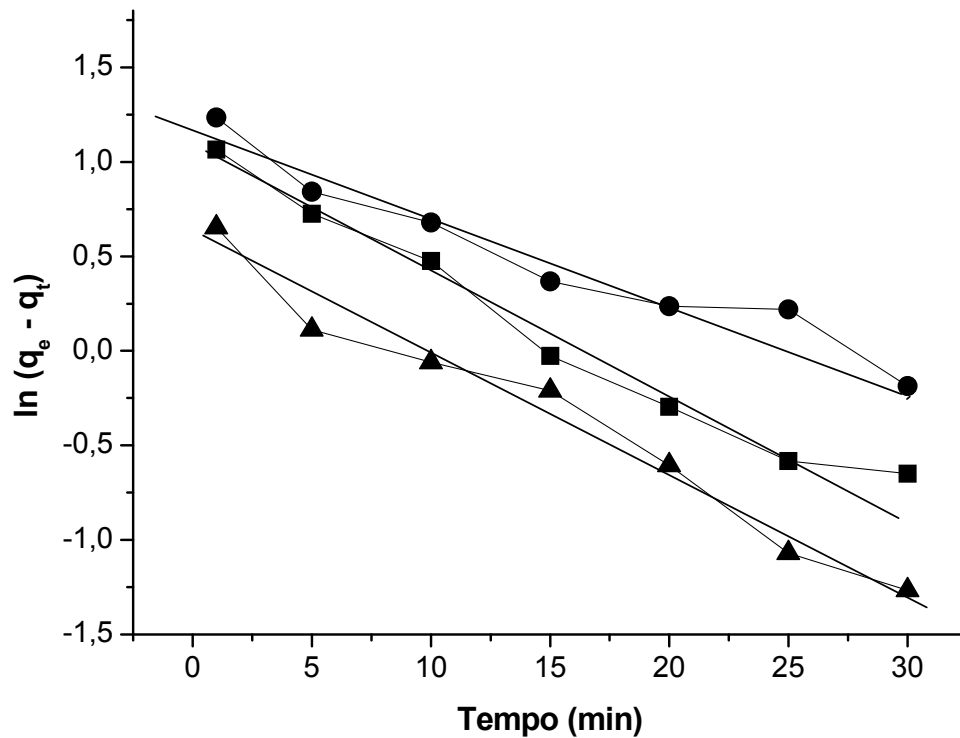
IV.6.5 Modelos Cinéticos de Adsorção

O conhecimento dos parâmetros cinéticos é necessário para determinar as melhores condições operacionais em um processo contínuo de adsorção. Para poder investigar os mecanismos cinéticos de biossorção utilizamos os modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem e o de pseudossegunda ordem.

IV.6.5.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

A Figura 20 apresenta o gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus tempo utilizando os dados experimentais de adsorção conforme o modelo de pseudoprimeira ordem.

Figura 20 - Estudo cinético de pseudoprimeira ordem para os corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL (▲) com a FBL.



O modelo cinético descreve o processo de adsorção apenas nos primeiros 30 minutos, a partir deste ponto os dados experimentais não apresentam a linearidade que é proposta pela equação de pseudoprimeira ordem.

Os valores de q_e experimental diferem significativamente do q_e calculado a partir do modelo de Lagergren de pseudoprimeira ordem, como pode ser observado pela Tabela 8, sugerindo assim que a adsorção dos corantes pela FBL não seguiu esta cinética, apesar de apresentarem coeficientes de correlação (R^2) relativamente consideráveis como: 0,9460, 0,9726 e 0,9728 para os corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal, respectivamente.

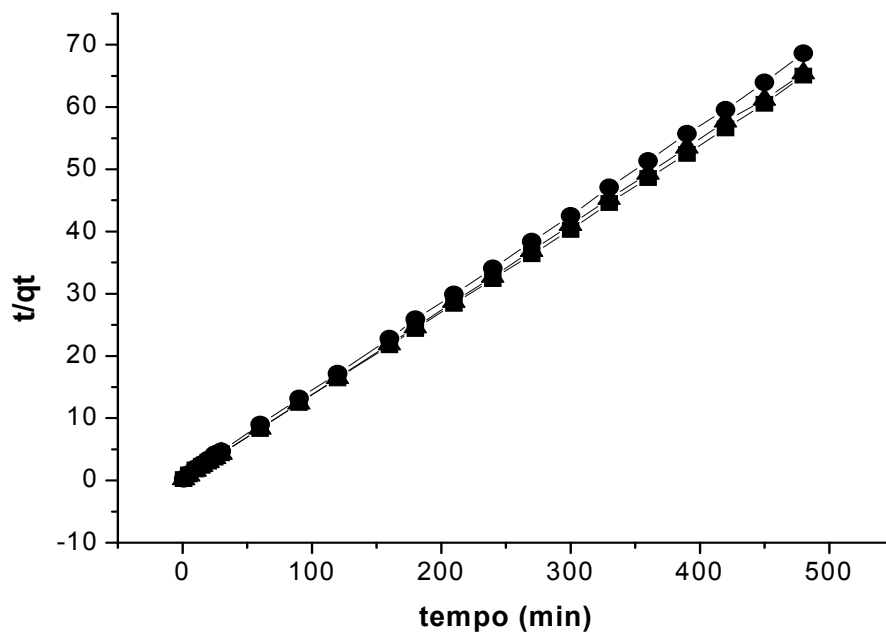
Tabela 8 -Parâmetros cinéticos de pseudoprimeira ordem para o processo de adsorção dos corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL com a FBL

Corante (30mg g ⁻¹)	q _{e(exp)}	Pseudoprimeira ordem		
		q _{e(cal)} (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
Amarelo ouro GL	6,36	3,12	0,043	0,9468
Azul de metileno	6,89	2,83	0,062	0,9726
Azul royal	6,91	1,83	0,063	0,9728

IV.6.5.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

A aplicação dos dados experimentais do processo de adsorção dos corantes básicos ao modelo cinético de pseudossegunda ordem mostraram a existência de boa correlação entre os valores de q_e calculado e q_e experimental, como pode ser visto na Tabela 9. A Figura 21 mostra que os dados experimentais quando plotados no gráfico t/q_t versus tempo apresentam boa correlação linear durante 8 h de experimento.

Figura 21 - Estudo cinético de pseudossegunda ordem para os corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL (▲) com a FBL.



Portanto o processo de adsorção dos corantes catiônicos amarelo ouro GL, azul royal GRL e azul de metileno pela farinha da casca de banana lavada,

pode ser descrito pela cinética proposta pelo modelo de pseudossegunda ordem em toda a faixa de tempo. Os parâmetros apresentados na Tabela 9 confirmam a adequação ao modelo cinético de pseudossegunda ordem.

Tabela 9 -Parâmetros cinéticos de pseudossegunda ordem para o processo de adsorção dos corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL com a FBL.

Corante (30mg g ⁻¹)	q _e (exp)	Pseudossegunda ordem		
		q _e (cal) (mg g ⁻¹)	k ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Amarelo ouro GL	7,02	7,08	0,052	0,9999
Azul de metileno	7,42	7,46	0,072	0,9999
Azul royal	7,25	7,34	0,111	0,9999

Os dados experimentais interpretados pelo modelo cinético de pseudossegunda ordem, além de apresentarem coeficiente de correlação muito bom (0,999 para os três corantes) apresentam valores de q_e próximo ao encontrado experimentalmente, garantindo a aplicabilidade deste modelo cinético ao processo de adsorção dos corantes catiônicos pela FBL.

IV.6.5.3 Modelo de difusão intrapartícula

A Figura 22 mostra o gráfico q_e versus t^{0,5} do modelo de difusão intrapartícula com os dados experimentais do processo de adsorção dos corantes básicos com a FBL. Os valores calculados dos parâmetros deste modelo estão apresentados na Tabela 10.

O modelo de difusão intrapartícula descreve bem a cinética do processo nos primeiros 30 minutos, assim como o modelo de pseudoprimeira ordem. Como pode ser observado na Figura 22, as linhas do gráfico qt versus t^{0,5} não passam pela origem, indicando que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo de adsorção e que outros mecanismos de interação devem estar atuando simultaneamente ¹⁵⁴.

Figura 22 – Estudo do modelo de difusão intrapartícula para os corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL (▲) com a FBL.

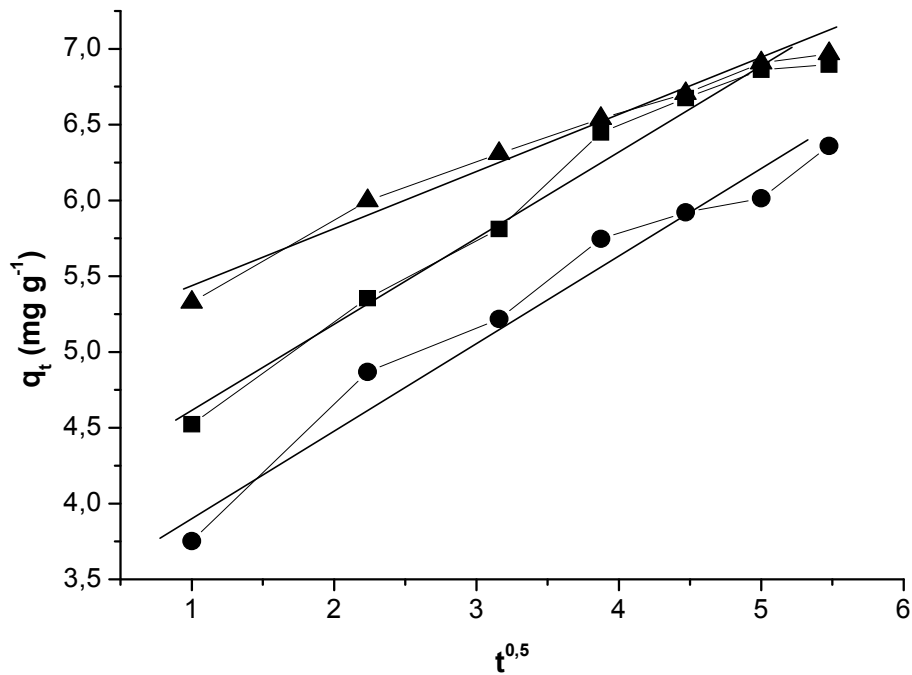


Tabela 10 -Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula para o processo de adsorção dos corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL com a FBL

Corante (30mg g^{-1})	Difusão intrapartícula	
	$k_i(\text{mg g min}^{-0,5})$	R^2
Amarelo ouro GL	0,55	0,9643
Azul de metileno	0,55	0,9741
Azul royal	0,36	0,9783

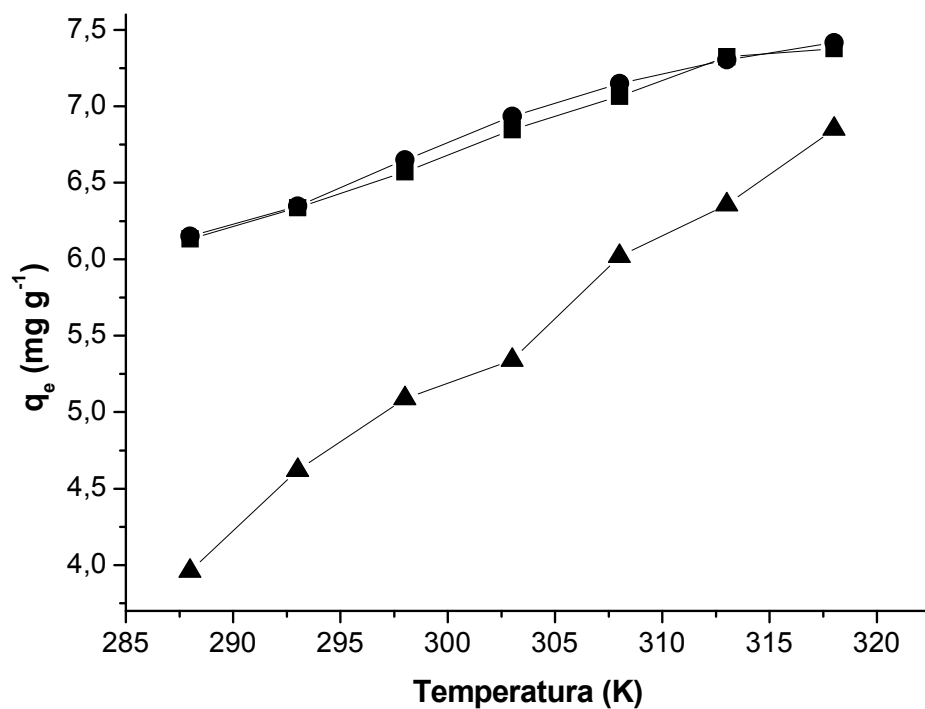
IV.7 ESTUDO DA TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os experimentos de variação de temperatura foram realizados entre 15 e 45 °C com o intuito de se verificar a capacidade de adsorção da FBL em diferentes temperaturas e posteriormente calcular os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção.

A Figura 23 mostra o comportamento da adsorção dos corantes básicos em solução pelo biossorvente FBL variando-se a temperatura do sistema e com tempo de contato fixo em 4 h.

A Figura 23 mostra que existe uma nítida influência da temperatura com o processo de adsorção, isto é, com o aumento da temperatura do sistema evidenciamos um aumento na quantidade adsorvida pela FBL. Esta correlação evidencia uma reação endotérmica, isto é, a elevação da temperatura propicia um aumento na força de atração entre os sítios ativos da FBL e as moléculas de corante.

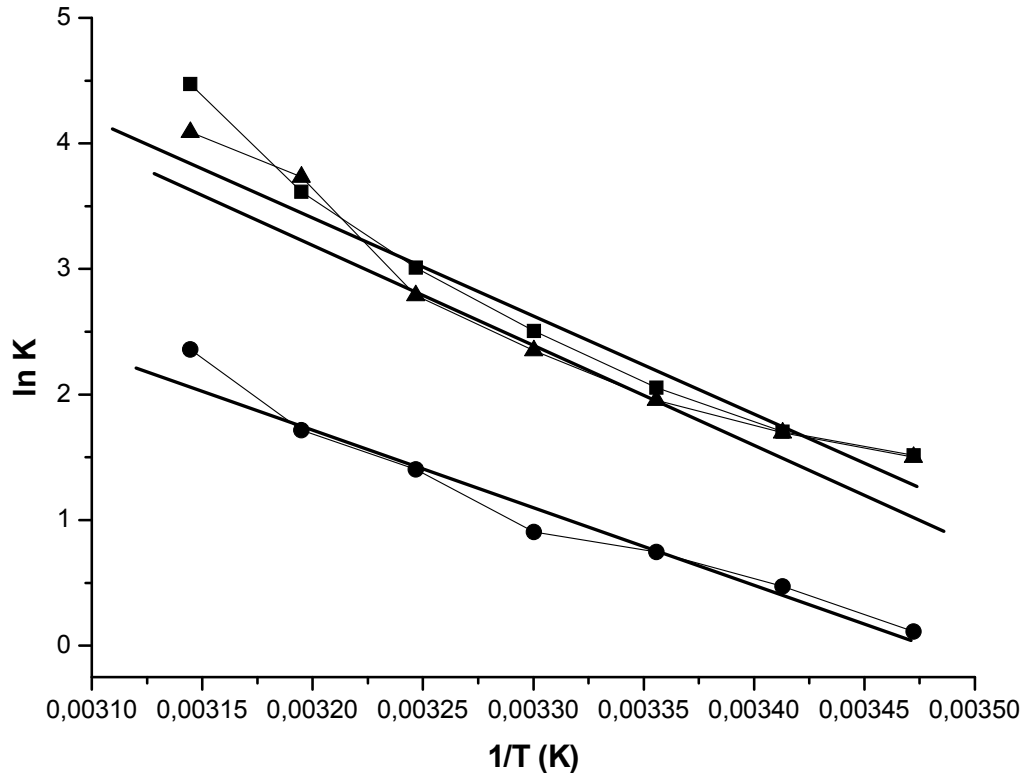
Figura 23 - Influência da temperatura na adsorção dos corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL(▲) pela FBL.



Considerando a importância da variação de temperatura no processo de adsorção, foram calculadas as grandezas termodinâmicas ΔH e ΔS . Com esta interpretação é possível determinar a direção na qual os processos físicos e químicos irão ocorrer.

Para a realização desses cálculos fez-se uso da equação linearizada de Van't Hoff (equação 15 e Figura 24) e desta forma as grandezas termodinâmicas ΔH e ΔS foram obtidas e apresentadas na Tabela 11.

Figura 24 - Forma linear da equação de Van't Hoff para a adsorção dos corantes amarelo ouro GL (●), azul de metileno (■) e azul royal GRL (▲) pela FBL em diferentes temperaturas.



Observa-se pela Figura 24 que a constante de equilíbrio (K) aumenta com o aumento da temperatura. Pela equação de Van't Hoff é possível observar que enquanto ΔS é independente da temperatura a grandeza ΔH varia de acordo com a temperatura. Se o processo for endotérmico ($\Delta H +$) quando a temperatura aumentar

ΔH irá aumentar também, já se o processo for exotérmico ($\Delta H -$) ao aumentar a temperatura haverá queda na variação de entalpia (ΔH). Conseqüentemente, de acordo com Van't Hoff, em um processo endotérmico quando aumentar a temperatura haverá um aumento no ΔH e um aumento da constante de equilíbrio (K). Já se o processo for exotérmico um aumento de temperatura diminuirá o ΔH e, assim, a constante de equilíbrio (K) também diminuirá. Ao analisar a interpretação gráfica da equação, vê-se que o aumento de K acompanha a elevação da temperatura, o que leva a crer tratar-se de um processo endotérmico.

Os valores de ΔH , encontrado através da Figura 24 estão apresentados na Tabela 11 e confirmam que o processo é endotérmico. Os valores acima de 20 kJ mol^{-1} indicam que as interações entre os corantes e a FBL são provavelmente químicas^{155,156}.

Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção dos corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL pela FBL.

Corantes	ΔH (kJ)	ΔS (J K ⁻¹)	ΔG (kJ)	R ²
Amarelo ouro GL	53,52	185,9	- 1,878	0,9641
Azul de metileno	73,72	265,9	- 5,518	0,9490
Azul royal GRL	68,50	247,86	- 5,362	0,9382

Os valores negativos de ΔG indicam que a adsorção dos corantes pela FBL é um processo favorável e espontâneo em todas as temperaturas estudadas (Tabela 12).

Tabela 12 - Valores da energia livre de gibbs em diferentes temperaturas para a adsorção dos corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL pela FBL.

Temperatura (K)	Amarelo Ouro GL	Azul d Metileno	Azul Royal
	ΔG (kj)		
288	-0,27	-3,63	-3,60
293	-1,15	-4,15	-4,13
298	-1,88	-5,51	-5,36
303	-2,28	-6,31	-5,92
308	-3,59	-7,71	-7,14
313	-4,46	-9,41	-9,71
318	-6,24	-11,82	-10,81

Valores mais negativos de ΔG implicam em maior força motriz para o processo de adsorção. Com o aumento da temperatura houve aumento do ΔG , resultando em maior força motriz e maior capacidade de adsorção em temperatura mais elevada¹⁵⁷.

O ΔS encontrado foi maior que zero, na avaliação de adsorção dos três corantes, isso confere ao sistema maior desordem e assim maior estabilidade e favorabilidade ao processo.

IV.8 Estudo de Adsorção em Coluna

As curvas de ruptura dos corantes amarelo ouro GL e azul de metileno em diferentes velocidades de fluxo estão apresentadas nas Figuras 25 e 26 respectivamente.

A curva de ruptura de um processo de adsorção em leito fixo é geralmente expressa em termos da concentração do adsorbato adsorvida, ou em termos de concentração normalizada *versus* o tempo de fluxo ou o volume percolado pela coluna, mantendo-se a altura do leito fixa. A concentração normalizada é definida como a razão entre a concentração do adsorbato no efluente da coluna (C) e a concentração inicial do adsorbato na solução de entrada na coluna (C_0)¹⁵⁸

As curvas de ruptura apresentam geralmente três pontos de ruptura que são definidos como:

- a) primeiro ponto de ruptura, quando a razão $C/C_0 = 0,05$;
- b) segundo ponto de ruptura, quando a razão $C/C_0 = 0,95$;
- c) terceiro ponto de ruptura, quando a razão $C/C_0 = 0,50$, aparece somente em condições especiais.

O tempo requerido para alcançar o primeiro ponto de ruptura durante o estudo de adsorção em sistema contínuo do corante amarelo ouro GL, diminuíram relativamente com o aumento da velocidade de fluxo e o mesmo comportamento se verifica para o segundo ponto de ruptura (ponto de exaustão ou saturação) da coluna.

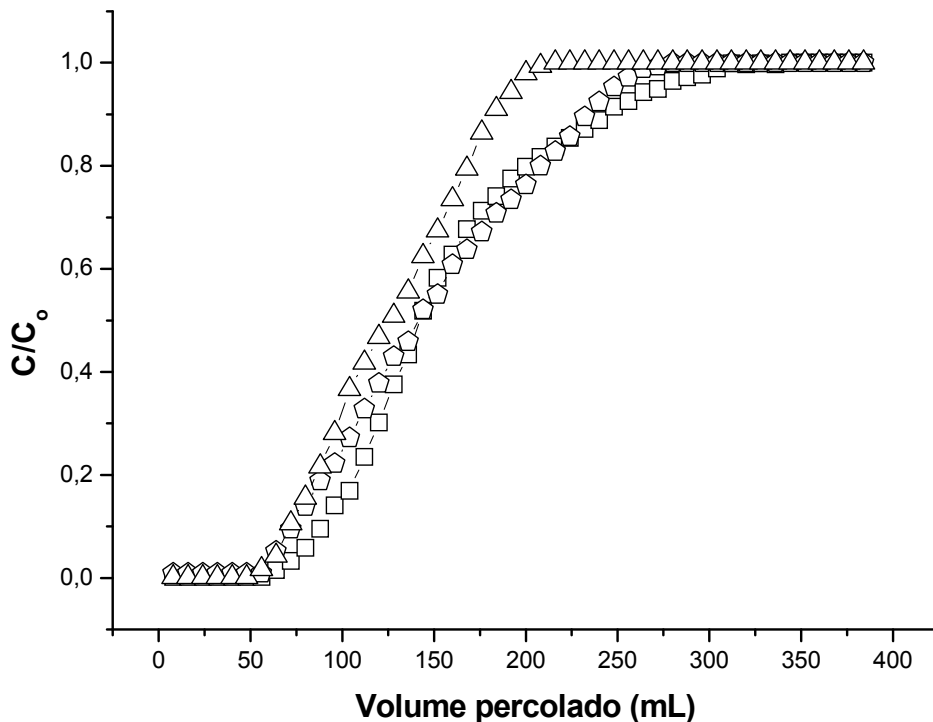
Pela Figura 25 podemos calcular o tempo para o primeiro ponto de ruptura da curva do amarelo ouro GL, que são 36, 24 e 16 min para as velocidades de fluxo de 2,0, 3,0 e 4,5 mL min⁻¹, respectivamente. Com relação aos tempos do

segundo ponto de ruptura da curva temos 136, 80 e 40 minutos para as velocidades de fluxo de 2,0, 3,0 e 4,5 mL min⁻¹.

Estes pontos de ruptura apresentam interesses específicos quando falamos em tratamento industrial de efluentes. Os processos industriais operam geralmente antes do primeiro ponto de ruptura, pois nestas condições o adsorbato está sendo praticamente todo retirado do efluente e este pode ser descartado sem grandes impactos. Nesta situação operacional a coluna pode ser rapidamente regenerada por lavagem em contra-fluxo com a solução adequada, pois não apresenta grande quantidade de adsorbato e, dependendo do caso, pode ser retirado em pequeno volume e reaproveitado no processo de fabricação industrial.

Um parâmetro importante que avalia o desempenho da coluna de leito fixo é o ZTM (zona de transferência de massa). Este parâmetro pode ser calculado pela equação 21 e os valores de ZTM encontrados são mostrados na Tabela 13.

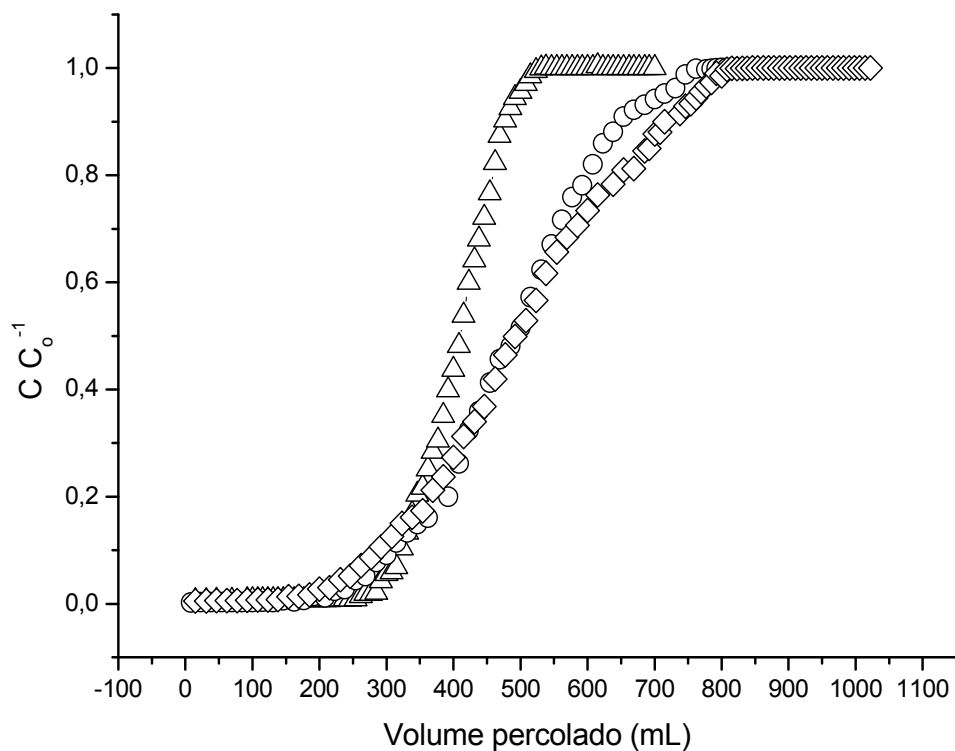
Figura 25 - Curvas de ruptura para a adsorção do corante amarelo ouro GL pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de 2,0 mL min⁻¹ (□), 3,0 mL min⁻¹ (△) e 4,5 mL min⁻¹ (△).



A Figura 26 mostra as curvas de ruptura do corante azul de metileno em coluna de leito fixo com a FBL. As velocidades de fluxo empregadas nas colunas do azul de metileno não foram as mesmas do amarelo ouro GL devido à problemas de tempo exageradamente alto para se atingir a saturação da coluna. As velocidades de fluxo empregadas no experimento com o corante azul de metileno foram 4,5, 5,5 e 6,5 mL min⁻¹.

Os pontos de ruptura da curva de adsorção do corante azul de metileno são apresentados na Tabela 13, assim como os parâmetros calculados ZTM.

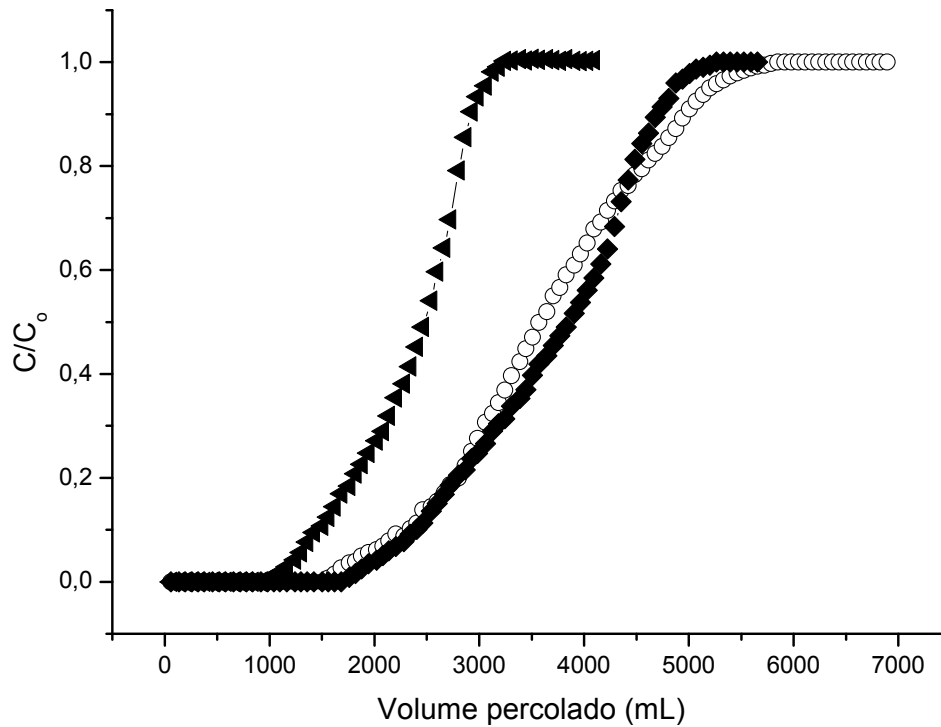
Figura 26 - Curvas de ruptura para a adsorção do corante azul de metileno pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de 4,5 mL min⁻¹ (Δ), 5,5 mL min⁻¹ (\circ) e 6,0 mL min⁻¹ (\diamond).



A Figura 27 apresenta as curvas de ruptura do corante do corante azul royal GRL nas velocidades de fluxo de 5,5, 6,5 e 8,0 mL min⁻¹. As velocidades de fluxo empregadas na coluna de adsorção do corante azul royal GRL não foram as mesmas dos outros corantes devido à grandes diferenças na capacidade de

adsorção, não sendo possível alcançar a saturação da coluna em um período de tempo razoável.

Figura 27 - Curvas de ruptura para a adsorção do corante azul royal GRL pela FBL em coluna de leito fixo nas velocidades de fluxo de $5,5 \text{ mL min}^{-1}$ (○), $6,5 \text{ mL min}^{-1}$ (◆) e $8,0 \text{ mL min}^{-1}$ (◄).



Os tempos (em minutos) do primeiro e segundo ponto de ruptura da curva de adsorção do corante azul royal GRL e os valores calculados dos parâmetros ZTM são mostrados na tabela 13, juntamente com os valores encontrados na adsorção dos corantes amarelo ouro GL e azul de metileno em coluna de fixo sob diferentes velocidades de fluxo.

Tabela 13 - Tempo de ruptura, tempo de exaustão e parâmetro ZTM das colunas de adsorção dos corantes amarelo ouro GL, azul de metileno e azul royal GRL em diversas velocidades de fluxo.

Amarelo ouro GL				
Velocidade (mL min ⁻¹)	Altura do leito (cm)	Tempo de ruptura (min)	Tempo de exaustão (min)	ZTM (cm)
2,0	6,1	36	136	4,49
3,0	6,1	24	80	4,27
4,5	6,1	16	40	3,66
Azul de metileno				
4,5	6,1	65	112	2,56
5,5	6,1	45	131	4,00
6,5	6,1	37	119	4,20
Azul royal GRL				
5,5	6,1	351	962	3,87
6,5	6,1	320	745	3,48
8,0	6,1	160	382	3,54

Observando os parâmetros ZTM das colunas podemos observar que nem sempre a menor velocidade produz o melhor aproveitamento da coluna de adsorção. Desta forma o parâmetro ZTM pode auxiliar na determinação das condições experimentais mais adequadas para o processo de adsorção real, no caso de tratamento de efluente industrial.

As diferenças no aproveitamento das colunas de adsorção dos corantes podem estar relacionadas aos tipos de ancoragem do corante no sítio ativo do biossorvente, devido à deslocalização da carga positiva nas pontas ou no centro da molécula do corante.

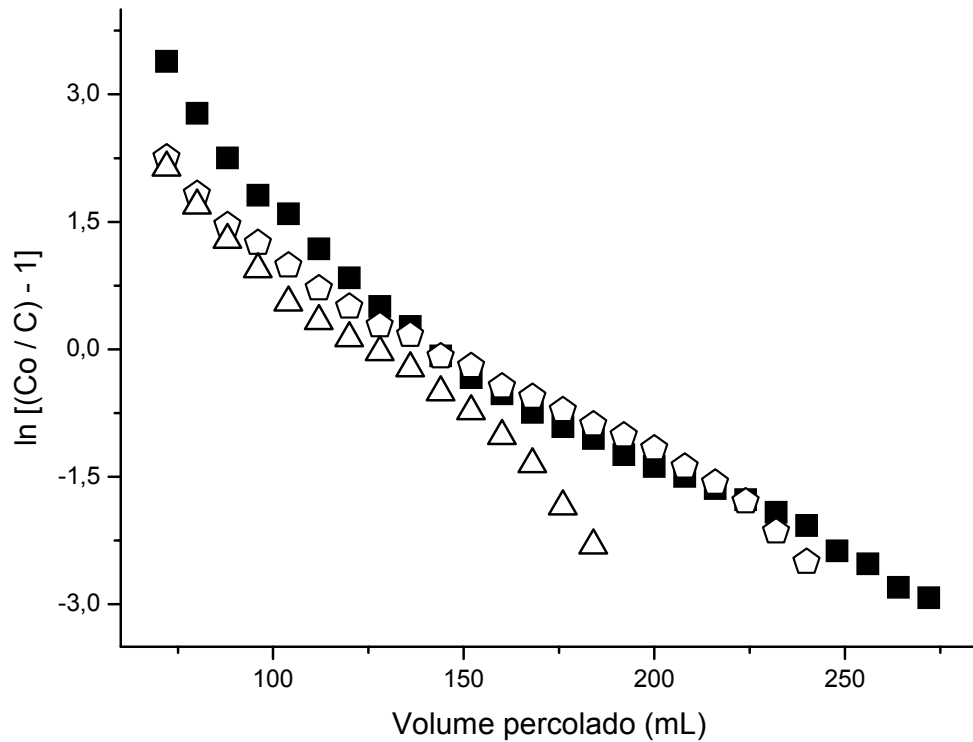
IV.8.1 Modelos Matemáticos Utilizados no Processo de Adsorção em Coluna

IV.8.1.1 O modelo de Thomas

Os dados experimentais da adsorção do corante amarelo ouro GL pela FBL em coluna de leito fixo, em diferentes velocidades de fluxo, foram tratados

conforme o modelo matemático de Thomas e o resultado esta representado na Figura 28.

Figura 28 - Isotherma linearizada de Thomas para o corante amarelo ouro GL em coluna de leito fixo com FBL em velocidades de fluxo de 2,0 mL min⁻¹ (■), 3,0 mL min⁻¹ (◻) e 4,5 mL min⁻¹ (△).



Os parâmetros de Thomas foram calculados por meio dos coeficientes linear e angular das retas mostradas na Figura 28. Os valores obtidos para melhor interpretação do processo de adsorção estão apresentados na Tabela 14.

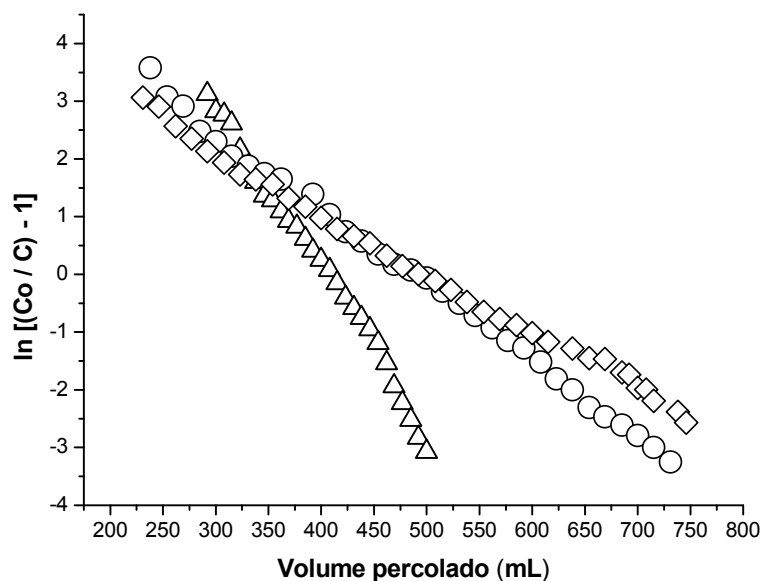
Tabela 14 - Parâmetros de Thomas para a adsorção do corante amarelo ouro GL pela FBL em coluna.

Velocidade de fluxo (mL min ⁻¹)	K _{TH} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q _{max} (mg g ⁻¹)	R ²
2,0	1,89	15,72	0,9591
3,0	2,49	14,67	0,9871
4,5	5,31	12,62	0,9845

A velocidade de fluxo que apresentou maior capacidade de adsorção segundo este modelo foi a vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$, entretanto o maior valor de K_{TH} foi encontrado para a maior velocidade de fluxo. Esta aparente contradição entre a maior capacidade de adsorção e desempenho do sistema é muito comum nos processos em sistemas contínuos. Na prática industrial o ideal é encontrar um ponto mediano de eficiência que no presente caso seria a velocidade de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Os resultados experimentais da adsorção do corante azul de metileno pela FBL em coluna de leito fixo, em diferentes velocidades de fluxo, foram tratados de acordo com o modelo matemático de Thomas e as isotermas linearizadas são mostradas na Figura 29.

Figura 29 - Isoterma linearizada de Thomas para o corante azul de metileno nas velocidades de fluxo de $4,5 \text{ mL min}^{-1}$ (Δ), $5,5 \text{ mL min}^{-1}$ (\circ) e $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ (\diamond).



Os parâmetros de Thomas calculados para a adsorção do corante azul de metileno em diferentes velocidades de fluxo estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 -Parâmetros de Thomas para a adsorção do corante azul de metileno pela FBL em sistema contínuo.

Velocidade de fluxo (mL min ⁻¹)	K _{TH} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q _{max} (mg g ⁻¹)	R ²
4,5	4,23	12,10	0,9898
5,5	2,40	14,58	0,9970
6,5	2,21	15,11	0,9951

A velocidade de fluxo 4,5 mL min⁻¹ apresenta o maior valor de k_{TH}, indicando a melhor eficiência de processo entre as condições experimentais utilizadas. Entretanto, a velocidade de fluxo de 6,5 mL min⁻¹ mostra a maior capacidade de adsorção do azul de metileno com relação às condições experimentais utilizadas. Isto demonstra mais uma vez que em sistemas contínuos a escolha da melhor condição industrial prática é uma situação mediana entre velocidades de fluxo altas e baixas. No presente caso, a melhor velocidade de fluxo seria a de 5,5 mL min⁻¹.

Os dados experimentais da adsorção do corante azul royal GRL foram tratados conforme o modelo matemático de Thomas e as isotermas linearizadas são mostradas nas Figuras 30 e 31 . Os parâmetros de Thomas calculados por meio das retas obtidas nas Figuras 30 e 31 estão apresentados na Tabela 16.

Figura 30 - Isotherma linearizada de Thomas para a adsorção do corante azul royal GRL em coluna pela FBL nas velocidades de fluxo de $5,5 \text{ mL min}^{-1}$ (\circ), $6,5 \text{ mL min}^{-1}$ (\blacklozenge) e $8,0 \text{ mL min}^{-1}$ (\blacktriangleleft).

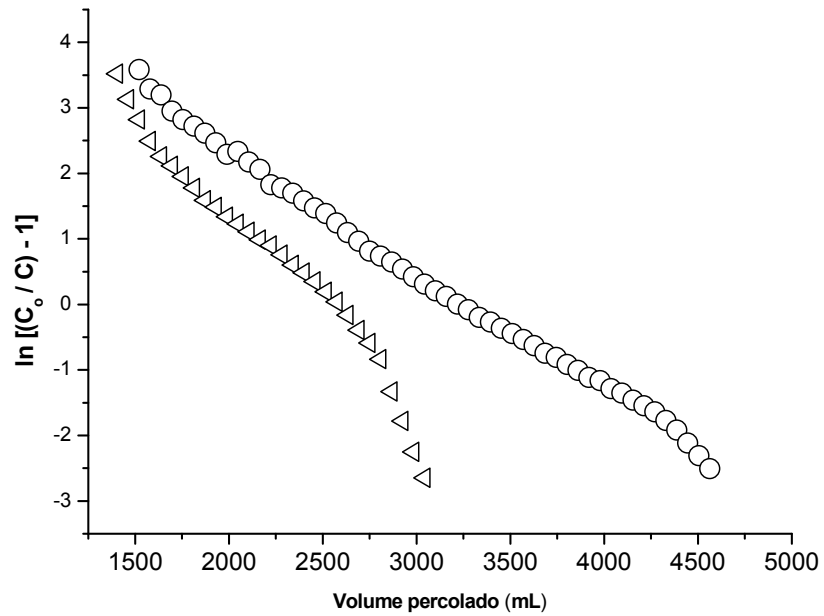


Figura 31 - Isotherma linearizada de Thomas para a adsorção do corante azul royal GRL em coluna pela FBL nas velocidades de fluxo de $6,5 \text{ mL min}^{-1}$ (\diamond).

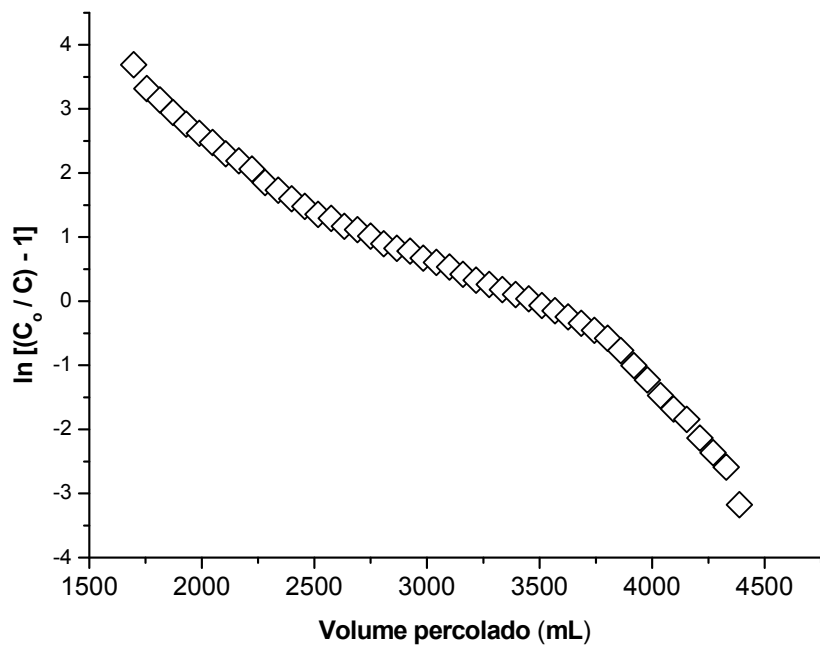


Tabela 16 - Parâmetros de Thomas para a adsorção do corante azul royal GRL pela FBL.

Velocidade de fluxo (mL min⁻¹)	K_{TH} (mL mg⁻¹ min⁻¹)	Q_{max} (mg g⁻¹)	R²
5,5	0,29	375,49	0,9960
6,5	0,48	304,65	0,9703
8,0	0,59	294,22	0,9602

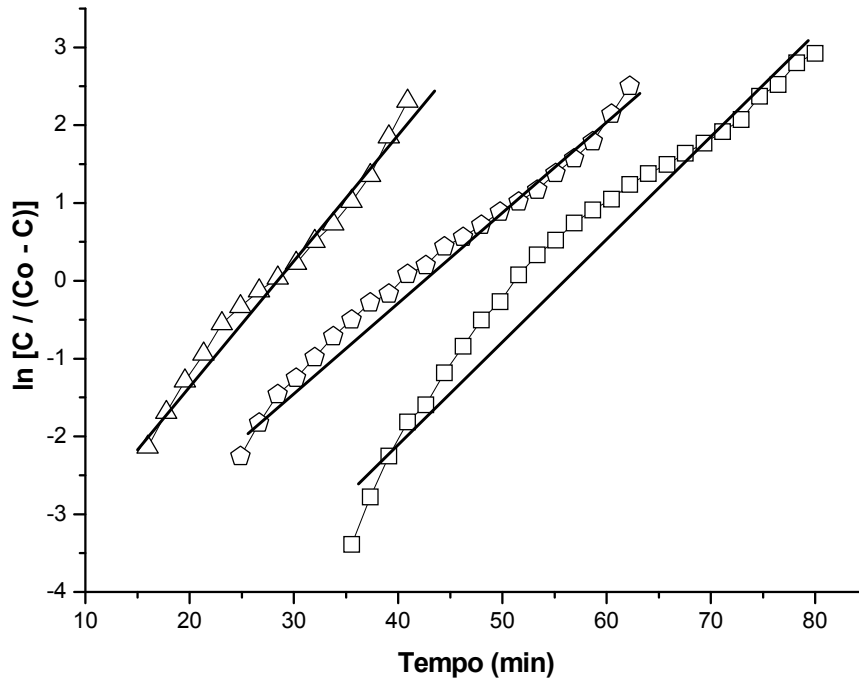
A velocidade de fluxo 8,0 mL min⁻¹ apresenta o maior valor de k_{TH}, indicando a melhor eficiência de processo entre as condições experimentais utilizadas. Entretanto, a velocidade de fluxo de 5,5 mL min⁻¹ mostra a maior capacidade de adsorção do corante azul royal GRL com relação as condições experimentais utilizadas. Isto demonstra mais uma vez que em sistemas contínuos a escolha da melhor condição prática (tratamento industrial) é uma situação mediana entre velocidades de fluxo altas e baixas. No presente caso, a melhor velocidade de fluxo seria a de 6,5 mL min⁻¹. Um fato importante a ser considerado neste caso são os altos valores de capacidade máxima de adsorção deste corante pela FBL.

IV.8.1.2 O modelo de Yoon e Nelson

Os dados experimentais da adsorção dos corantes catiônicos pela FBL em coluna de leito fixo foram tratados pelo modelo matemático de Yoon e Nelson. Apesar de se tratar de um modelo matemático simples sua aplicação se torna interessante em trabalhos de adsorção em colunas, devido ao fato de não ser necessário informações detalhadas sobre o adsorbato.

A Figura 31 mostra as isotermas linearizadas do modelo matemático de Yoon e Nelson para o processo de adsorção do corante amarelo ouro GL.

Figura 32 - Isoterma linearizada de Yoon e Nelson do corante amarelo ouro GL em coluna nas velocidades de fluxo de 2,0 mL min⁻¹ (□), 3,0 mL min⁻¹ (△) e 4,5 mL min⁻¹ (△).



Os parâmetros de Yoon e Nelson para o corante amarelo ouro GL foram calculados pelas isotermas mostradas na Figura 31 e são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros de Yoon e Nelson para a adsorção do corante amarelo ouro GL pela FBL.

Velocidade de fluxo (mL min ⁻¹)	K _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²
2,0	0,057	78,44	0,9591
3,0	0,075	48,95	0,9871
4,5	0,159	28,04	0,9845

Os dados da Tabela 17 mostram que a velocidade de fluxo de 2,0 mL min⁻¹ apresenta o menor valor da constante de Yoon e Nelson sugerindo que seja a velocidade que tem a melhor eficiência de processo, isto é confirmado pelo alto valor do tempo de saturação para 50 % da capacidade de adsorção da coluna (τ). Neste caso, a menor velocidade de fluxo no sistema de coluna para o corante

amarelo ouro GL apresenta a melhor eficiência. Entretanto, em termos práticos para o tratamento de efluentes industriais não é muito interessante longos tempos de saturação.

Os dados experimentais de adsorção do corante azul de metileno em sistema de coluna foram tratados pelo modelo matemático de Yoon e Nelson e as isotermas linearizadas são mostradas na Figura 32.

Os parâmetros de Yoon e Nelson para o processo de adsorção em coluna do corante azul de metileno foram calculados pelo coeficiente angular e linear obtidos por cada isoterma linearizada e em cada uma das velocidades de fluxo empregadas. Os valores dos parâmetros de Yoon e Nelson são mostrados na Tabela 18.

Figura 33 - Isoterma linearizada de Yoon e Nelson para o corante azul de metileno em coluna com FBL nas velocidades de fluxo de $4,5 \text{ mL min}^{-1}$ (Δ), $5,5 \text{ mL min}^{-1}$ (\circ) e $6,5 \text{ mL min}^{-1}$ (\diamond).

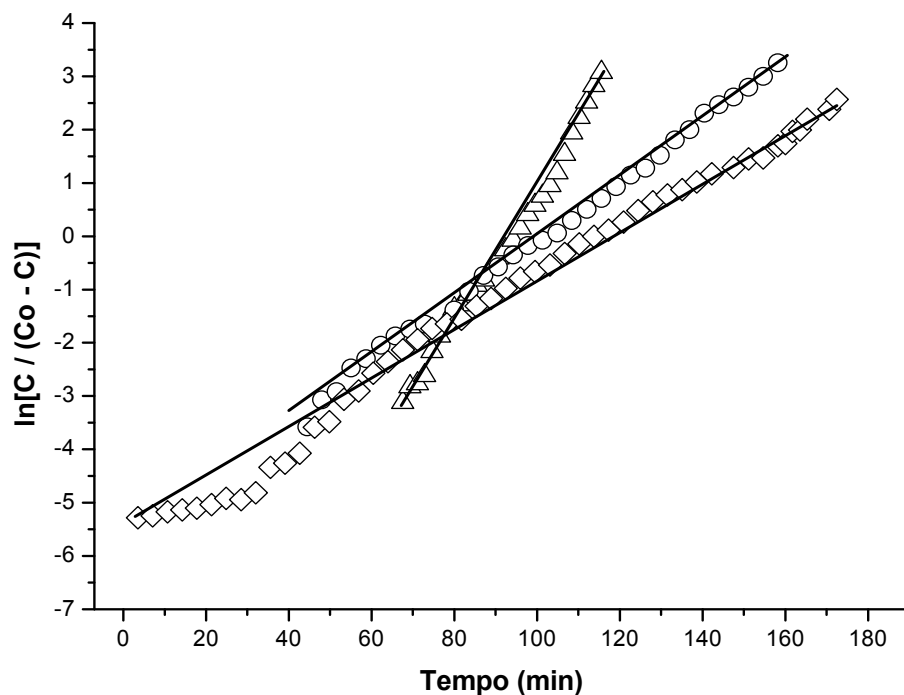


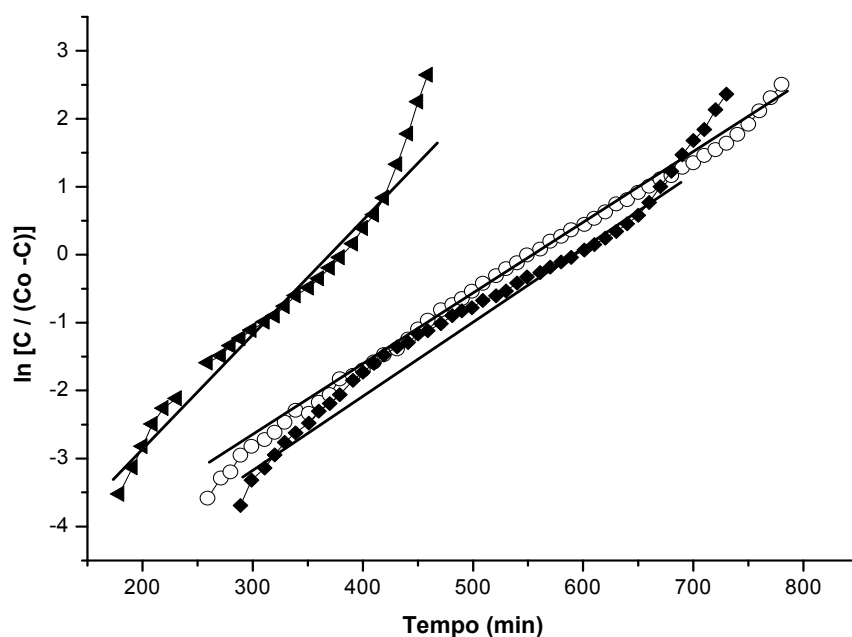
Tabela 18 - Parâmetros de Yoon e Nelson para a adsorção do corante azul de metileno pela FBL.

Velocidade de fluxo (mL min ⁻¹)	K _{YN} (min ⁻¹)	r (min)	R ²
4,5	0,122	93,24	0,9898
5,5	0,069	91,95	0,9970
6,5	0,064	80,51	0,9951

Os dados da Tabela 18 mostram que a velocidade de fluxo de 6,5 mL min⁻¹ apresenta o menor valor da constante de Yoon e Nelson sugerindo que seja a velocidade que tem a melhor eficiência de processo. Entretanto, isto não é confirmado pelo baixo valor do tempo de saturação para 50 % da capacidade de adsorção da coluna (r). Neste caso, a velocidade de fluxo intermediária no sistema de coluna para a adsorção do corante azul de metileno é a que apresenta a melhor eficiência para o tratamento prático de efluentes industriais.

A isoterma de Yoon e Nelson linearizada para a adsorção do corante azul royal GRL são mostradas na figura 34.

Figura 34 - Isoterma linearizada de Yoon e Nelson para a adsorção do corante azul royal GRL em coluna com a FBL nas velocidades de fluxo de 5,5 mL min⁻¹ (○), 6,5 mL min⁻¹ (◆) e 8,0 mL min⁻¹ (◄).



Os parâmetros de Yoon e Nelson para o processo de adsorção em leito fixo do corante azul royal GRL foram calculados pelo coeficiente angular e linear obtidos por cada isoterma linearizada e em cada uma das velocidades de fluxo empregadas. Os valores dos parâmetros de Yoon e Nelson são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19 -Parâmetros de Yoon e Nelson para a adsorção do corante azul royal GRL em coluna pela FBL.

Velocidade de fluxo (mL min⁻¹)	K_{YN} (min⁻¹)	r (min)	R²
5,5	0,011	560,84	0,9957
6,5	0,012	569,04	0,9780
8,0	0,018	359,62	0,9602

Os dados da Tabela 19 mostram que as velocidades de fluxo de 5,5 e 6,5 mL min⁻¹ apresentam os menores valores para a constante de Yoon e Nelson (valores muito próximos), sugerindo que sejam as velocidades que apresentam as melhores eficiências de processo. Neste caso, o maior valor de saturação de 50 % da coluna é encontrado para a velocidade de 6,5 mL min⁻¹, isto indica que a velocidade de fluxo intermediária no sistema de coluna para a adsorção do corante azul royal GRL é a que apresenta a melhor eficiência para o tratamento prático de efluentes industriais.

IV.9 RECUPERAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Um dos aspectos mais importantes, em termos de aplicação prática, é o conhecimento da regeneração ou recuperação dos biossorventes utilizados principalmente nos processos em coluna.

As colunas de recuperação foram preparadas da mesma forma que as preparadas para os estudos de adsorção em sistema contínuo.

A velocidade de fluxo empregada para cada corante básico foi a maior utilizada no estudo, pois foi aquela no qual se atinge o primeiro ponto de ruptura da curva ($C/C_0 = 0,05$) em menor tempo de percolação da solução de 30 mg L⁻¹ do corante pela coluna. Quando o primeiro ponto de ruptura foi atingido, foi feito

uma lavagem do leito em contra-fluxo com uma solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com uma velocidade de fluxo de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ durante 2 minutos para o corante amarelo ouro GL, de 5 minutos para o corante azul de metileno e de 10 minutos para o corante azul royal GRL.

Para se determinar o final da lavagem foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS, no mesmo comprimento de onda indicado anteriormente para cada corante, até que não fosse detectado corante no efluente de saída da coluna.

A coluna em seguida, foi lavada com água por 5 minutos na velocidade de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ para a retirada do excesso de acidez do leito da coluna.

O processo de saturação do leito e recuperação foi repetido até que a diferença entre os tempos do primeiro ponto de ruptura para o mesmo corante não fosse inferior a 10 % do tempo inicial. Desta forma obtivemos os seguintes números de ciclos regenerativos para os corantes: amarelo ouro GL = 120 ciclos, azul de metileno = 120 ciclos e azul royal GRL = 100 ciclos. Foi verificado também pela análise do corante recuperado que as quantidades não foram menores de 95 % quando se comparou o teor do corante no primeiro ciclo com o teor do mesmo corante no último ciclo.

A solução de corante recuperado da coluna se encontra numa forma muito fácil de ser reciclada na unidade industrial, uma vez que não apresenta contaminações prejudiciais ao processo de tingimento.

Este pequeno estudo de recuperação de leito demonstra que existe uma grande viabilidade prática para o uso da FBL no tratamento de efluentes das indústrias têxteis.

V CONCLUSÕES

A farinha da casca da banana natural, FBN, e a farinha da casca da banana lavada, FBL, podem ser preparadas de forma relativamente simples pela metodologia desenvolvida preservando os sítios ativos presentes na biomassa.

A análise dos espectros de FT-IR da FBN e da FBL mostraram-se muito semelhantes e confirmaram a presença de grupos funcionais com características negativas muito atrativas para a adsorção de espécies positivas, como corantes básicos.

O tratamento ácido realizado na FBN para a obtenção da FBL promoveu uma perda de 45% da massa inicial da biomassa e a remoção de parte dos íons metálicos presentes nos sítios ativos, aumentando consideravelmente a capacidade de adsorção da FBL em relação a FBN.

As imagens de MEV mostram que o tratamento ácido sobre as partículas da FBN causam grandes modificações no material, promovendo o aparecimento de grandes cavidades nas partículas da FBL. O aparecimento das cavidades e a perda de massa no material corroboram com a ideia de que parte considerável dos íons metálicos presentes na casca e de alguns compostos orgânicos pequenos e/ou solúveis foram retirados da FBL. Isto pode ter contribuído significativamente no aumento da capacidade de adsorção da FBL em relação a FBN.

O processo de adsorção dos corantes com a FBL apresenta pH ótimo de trabalho na faixa de 4,0 a 9,0, isto possibilita uma grande facilidade de se utilizar a FBL em processos de adsorção de corantes reais sem a necessidade de ajustes finos no pH dos efluentes aquosos industriais.

Foi constatado durante este estudo que a casca da banana apresenta um efeito tamponante próximo a pH 5,0, isto é um fato decorrente dos componentes da biomassa que tornam a FBL um produto interessante para os processos de adsorção industriais, pois não é necessário um ajuste fino do pH do efluente e este tende a valores que minimizam os problemas de corrosão nos equipamentos industriais.

As isotermas de tempo de contato revelaram que a FBL apresenta alta afinidade pelos corantes básicos, devido ao pequeno tempo necessário para se atingir o equilíbrio (2 horas).

O estudo de batelada revelou que nas condições experimentais utilizadas foi possível a remoção de 23 % do corante amarelo ouro GL e 24 % dos corantes azul de metileno e azul royal GRL. Os valores apresentados pela FBL são bastante razoáveis e interessantes quando se pensa em potenciais aplicações industriais.

O processo de adsorção dos corantes catiônicos estudados pela FBL se processa seguindo os modelos matemáticos de Langmuir, de Freundlich e de Temkin conforme a concentração utilizada e seguem o modelo cinético de pseudosegunda ordem.

Os parâmetros termodinâmicos calculados do processo de adsorção dos corantes catiônicos pela FBL mostram que o processo é espontâneo e endotérmico.

Os dados experimentais de adsorção em leito fixo mostraram que o processo contínuo de adsorção dos corantes básicos pela FBL segue os modelos matemáticos de Thomas e de Yoon-Nelson.

O estudo de recuperação dos corantes retidos na FBL no sistema de leito fixo demonstrou de forma simples e inequívoca que existe um grande potencial prático para utilização da FBL no tratamento de efluentes industriais reais.

REFERÊNCIAS

- 1) VINOD, K.; et.al. Removal of the hazardous dye—tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science and Engineering**, v. 31, p.1062–1067, 2011
- 2) FATIH, D.; SENGUL, K. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves. **Chemical Engineering Journal**, v.17, p.67–74, 2011
- 3) PASCHOAL M.M.; et.al. The photoelectrocatalytic oxidative treatment of textile wastewater containing disperse dyes. **Desalination** v.249, p.1350–1355, 2009.
- 4) AOUNI, A.; et.al. Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration Process. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, p.868–874, 2009.
- 5) FARRUKH, J.; PRABHASH K. P.; TABISH, Q. Potential of peroxidase enzyme from *Trichosanthes dioica* to mediate disperse dye decolorization in conjunction with redox mediators. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v.66, p.177–181, 2010.
- 6) ROBINSON, T.; et.al. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. **Bioresource Technology**. v.85, p.119–124, 2002.
- 7) BHATNAGAR, A.; SILLANPA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal** v.157, p. 277–296, 2010
- 8) GUO, Y.P.; et.al. Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. **Dyes Pigments** v.56, p.219–229, 2003.
- 9) RAJESHWARISIVARAJ, S.; et.al. Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. **Bioresource Technology**. v.80, p.233–235, 2001.

- 10) GARG, V.K.; et.al. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian rosewood sawdust: a timber industry waste. **Dyes Pigments** v.63, p.243–250, 2004.
- 11) VAUGHAN, T.; SEO, C. W.; MARSHALL, W. E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology**, v. 78, p. 133-139, 2001.
- 12) MARSHALL, W. E. et al. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. **Bioresource Technology**, USA, v. 69, p. 263-268, 1999.
- 13) JANOS, P., BUCHTOVA, H.; RYZNAROVA, M. Sorption of dyes from aqueous solution onto fly ash. **Water Research**. v.37, p.4938–4944, 2003
- 14) PAVAN, F. A.; MAZZOCATO, A.C.; GUSHIKEM, Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. **Bioresource Technology** v.99, p.3162–3165, 2008
- 15) **LOOKCHEM**. <<http://www.lookchem.com>> acesso em novembro de 2010
- 16) HU, E.; WANG, Y.Z. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. **Chemosphere** v.39, p. 2107–2115, 1999.
- 17) LI, J. ; et.al. Synthesis of hydrophilic ZnS nanocrystal and their application in photocatalytic degradation of dye pollutants. **China Particuology**. v.2, p. 266–269, 2004.
- 18) KIMURA, I. Y.; et.al. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. **Acta Scientiarum**. v.22, p.1161-1166, 2000.
- 19) KIMURA, I. Y.; et.al. Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 51 – 57, 1999
- 20) ZOLLINGER, H. R. **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 3^o ed, New York: WILEY - VCH, 1991.

- 21) WONG Y. Y. Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. **Water Research**. n. 33, v.16 p.3512–3520, 1999
- 22) MONTEIRO, F. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, nº. 5, p.766-772, 2005
- 23) NOVOTNY, C.; et al. Potential of combined fungal and bacterial treatment for color removal in textile wastewater. **Bioresource Technology**, v.102, p.879–888, 2011
- 24) AMARNATH, D.R.; PADMESH, T.V.N. Adsorption of reactive orange 16 onto gracilaria species a marine alga. **Asian Journal of Chemistry**, v. 21, p. 4039-4046, 2009.
- 25) MODI, H.A.; RAJPUT, G; AMBASANA, C. Decolorization of water soluble azo dyes by bacterial cultures, isolated from dye house effluent. **Bioresource Technology**, v.10, p.6580–6583, 2010
- 26) KALMEA, S.; et al. Textile dye degrading laccase from *Pseudomonas desmolyticum* NCIM 2112. **Enzyme and Microbial Technology**, v.44 p. 65–71, 2009
- 27) SOUZA, S.C.; PIRES, Z. Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de *Saprolegnia subterranea* (Dissmann) R.L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes)¹ **Acta Botanica Brasilica**. v.22, p.217-223, 2008.
- 28) Paz´dzior, K; et.al. Integration of nanofiltration and biological degradation of textile wastewater containing azo dye. **Chemosphere**. v.75, p.250–255, 2009.
- 29) SIMONIČ, M ; LOBNIK. A. The efficiency of a hybrid flocculation/UF process for a real dye-house effluent using hydrophilic and hydrophobic membranes. **Desalination** v.271, p.219–224, 2011.

- 30) MACHADO, E.L. et al. Descolorimento de efluente têxtil através de métodos de coagulação/floculação e eletroflotação. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2002, **Anais...** Itajaí: UNIVALI, 2002, p. 54-67.
- 31) CHENG, Hsu-Hui; CHEN, Shiao-Shing; YANG, Shu-Ru. In-line coagulation/ultrafiltration for silica removal from brackish water as RO membrane pretreatment. **Separation and Purification Technology**, v.70, p.112–117, 2009.
- 32) WANG, Y.R.; CHU, W. Degradation of a xanthene dye by Fe(II)-mediated activation of oxone process. **Journal of Hazardous Materials**. v.186, p.455–1461, 2011.
- 33) DILEK, S.; OLGUN, G. Decoloration and degradation of some textile dyes by gamma irradiation. **Radiation Physics and Chemistry** v.65, p.549–558, 2002.
- 34) CATANHO. M; MALPASS, G.R.P; MOTHEO. A.J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, vol. 29, nº. 5, p.983-989, 2006
- 35) AHMED, B. C; et al. Degradation studies for textile reactive dye by combined electrochemical, microbial and photocatalytic methods. **Separation and Purification Technology**. v.79, p.303– 309, 2011.
- 36) ESTEVES, M. F. Descoloração de efluentes de tinturaria por oxidação eletroquímica. In: CONFERÊNCIA NACIONAL DE AMBIENTE, 8, 2004. **Anais...** Lisboa: DCEA, 2004. p.1-8.
- 37) BERBERIDOU, C; AVLONITIS, S; POULIOS, I. Dyestuff effluent treatment by integrated sequential photocatalytic oxidation and membrane filtration. **Desalination** v.249, p.1099–1106, 2009.
- 38) AMINI, M.; et.al. Dye removal from colored textile wastewater using acrylic grafted nanomembrane. **Desalination** v.267, p.107–113, 2011.

- 39) NATARAJ S.K; HOSAMANI K.M; AMINABHAVI T.M. Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures. **Desalination** v.249, p.12–17, 2009.
- 40) PRIYA, M.N; PALANIVELU, K. Removal of total dissolved solids with simultaneous recovery of acid and alkali using bipolar membrane electro dialysis - Application to RO reject of textile effluent. **Indian Journal of Chemical Technology**. v.13, p. 262-268, 2006
- 41) RAGHU, S; AHMED, B. C. Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials** v.149, p.324–330, 2007.
- 42) SETTI, N. D.; JOUINI, N.; DERRICHE, Z. Sorption study of an anionic dye – benzopurpurine 4B – on calcined and uncalcined Mg–Al layered double hydroxides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 71, p.556–559, 2010.
- 43) ROBINSON, T. et.al. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. **Bioresource Technology**. v.85, p.119–124, 2002.
- 44) SILVA, R.; et. al . Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009
- 45) VENKAT, S; MANE, P.V; VIJAY B. Studies on the adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. **Desalination** v.273 p. 321–329, 2011.
- 46) GOBI, K; MASHITAH, M.D; VADIVELU V.M. Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies **Chemical Engineering Journal** v.171, p.1246– 1252, 2011.
- 47) ALEXANDRO M.M. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal** v.168, p.722–730, 2011.

- 48) HAMEED B.H; AHMAD, A.L. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, **Journal Hazardous Materials**. V.164, p.870–875, 2009.
- 49) KUMAR,V.; PORKODI, K. Relation between some two- and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel, **Journal Hazardous Materials** v.138, p.633–635, 2006.
- 50) AHMAD, M. A.; ALROZI, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies **Chemical Engineering Journal**. v.171, p.510– 516, 2011
- 51) NETHAJIA,S.; et al. Adsorption of MalachiteGreen dye onto activated carbon derived from *Borassus aethiopum* flowerbiomass, **Journal Hazardous Materials**. v.181, p.271–280, 2010.
- 52) HAMEED B.H; EL-KHAIARY, M.I. Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2 , **Journal Hazardous Materials**. v.157, p.344–351, 2008.
- 53) MAHMOODI, N.M. et al. Novel biosorbent (Canola hull): surface characterization and dye removal ability at different cationic dye concentrations, **Desalination** v.264, p.134–142, 2010.
- 54) ARAMI, M. et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetics studies, **Journal Colloid Interface Sci**. v.288, p.371–376, 2005.
- 55) KHORRAMFAR, S. et al. Equilibrium and kinetics studies of the cationic dyes removal capability of a novel biosorbent *Tamarindus indica* from textile wastewater. **Color Technology**. v.126, p.261–268, 2010
- 56) O'SULLIVAN. A. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose** v. 4, n° 3, p.173-207, 1997

- 57) GOSWAMI, P. et al. Sorption of dyes on cellulose II: effect of alkali treatment of fibre and dye structure. **Cellulose**, v.18, p.1063–1072, 2011.
- 58) BUDZIAK, C.R; MAIA, C.M.B.F; MANGRICH, A.S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da industria madeireira. **Quimica Nova**, v. 27, p.399-403, 2004
- 59) BUCKO, T. et al. AbInitio Study of structure and interconversion of native cellulose phases **The Journal of Physical Chemistry A**, v.115, p.10097–10105, 2011
- 60) YANGA, B; WYMAN, C.E. Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water. **Bioresource Technology**, v.99, p.5756-5762, 2008.
- 61) Mohanty, A.K; Misra, M; Drzal, L.T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials. **World Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, p. 19-26, 2002.
- 62) PILÓ-VELOSO, D., NASCIMENTO, E.A., MORAIS, S.A.L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v.16, p.435-448, 1993.
- 63) SILVA, A.S. et.al. Cinética de secagem em camada fina da banana maçã em secador de leito fixo. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**. v. 9, nº2, p 107-115, 2009.
- 64) EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA), **Recursos Genéticos e Biotecnologia** – Cenargenda Online – Ano I nº31 – Semana de 8 a 14 de Agosto de 2005
- 65) **Levantamento sistemático da produção agrícola pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil**. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE setembro de 2010. v.23, n.09, p.1-80, 2010.
- 66) SANTOS, J.C.; et.al. processamento e avaliação da estabilidade da farinha de banana verde. **Exacta**, são Paulo, v.8, nº2, p.219-224, 2010

- 67) BORGES, A. M.; Joelma PEREIRA, J.; LUCENA, E. M. P. Caracterização da farinha de banana verde. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 29, nº 2, p. 333-339, 2009.
- 68) LIMA, A. G. B.; NEBRA, S. A.; QUEIROZ, M. R. Aspectos científico e tecnológico da banana. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.2, nº1, p.87-101, 2000.
- 69) ZHANG, P.; et.al. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility – a review. **Carbohydrate Polymers**, v.59, p.443–458, 2005
- 70) TEWARI, H. K.; MARWAHA, S. S.; RUPAL, K. Ethanol from bananas peels. **Agricultural Wastes**, v.16, nº2, p.135–146, 1986.
- 71) NALLATHANBI, G. V. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v.26, p.389–399, 2004.
- 72) ONWUKA, C. F. I.; ADETILOYE, P. O.; AFOLAMI, C. A. Use of household wastes and crop residues in small ruminant feeding in Nigeria. **Small Ruminant Research**, v.24, p.233–237, 1997.
- 73) ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.92, p.263–274, 2002.
- 74) ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science and Technology**, v.47, p.185–190, 2004.
- 75) IGNACHEWSKI, F.; et.al. Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4^a modificada com Fe³⁺ **Química Nova**, v.33, nº8, p.1640-1645, 2010
- 76) LEWIS, P.A. **Pigment Handbook**. v.1, New York: J. Wiley and Sons, 1998.
- 77) GUARATINI, C. C. I.; Zanoni, M. V. N. Corantes têxteis. **Química Nova**. v. 23, p.71-78, 2000.

- 78) OLIVEIRA, B.G; ARAÚJO C. M. U. R. Relação entre transferência de carga e as interações intermoleculares em complexos de hidrogênio heterocíclicos. **Química Nova**, v. 30, nº4, p.791-796, 2007.
- 79) MORSYLEIDE F.; et,al. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. **Bioresource Technology**. v. 100, p.5196–5202, 2009.
- 80) KURBUS, T.; SLOKAR, Y.M.; LE MARECHAL, A.M. The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. **Dyes and Pigments** v.54 p.67–78, 2002.
- 81) HUNGER, K. **Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003
- 82) Almeida, C. A.; et.al. Spectrophotometric determination of Blue Procion HEGN in effluents of textile industry exploiting the dye aggregation effect and flow injection analysis. **Analytical Sciences**. v. 22, p.01-04, 2006.
- 83) HU, B; et.al. Azo-hydrazone tautomerism by in situ Cu^{II} ion catalysis and complexation with the H₂O₂ oxidant of C.I. Disperse Yellow 79. **Dyes and Pigments** v.91, p.105-111, 2011.
- 84) IMMICH, A.P.S.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A.G. Removal of remazol blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with *Daphnia magna*. **Journal of Hazardous Materials**. v.164, p.1580–1585, 2009.
- 85) PEREIRA, F.V. **Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente**. 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG.
- 86) DA BROWSKI, A. Adsorption from theory to practice Advances. **Colloid and Interface Science**. v.93, p.135_224, 2001.

- 87) BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leite fixo**. 2006. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, Campinas.
- 88) JIA, G.; Aik, C.L. Adsorption of sulphur dioxide onto activated carbon prepared from oil-palm shells with and without pre-impregnation. **Separation and Purification Technology**. v.30 p. 265 -273, 2003
- 89) YANG, X ; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science** v.287, p.25-34, 2005.
- 90) FAROOQ, U.; KOZINSKI, J.A.; KHAN, M.A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, v. 101. p. 5043-5053, 2010.
- 91) LUNA, A.S.; COSTA, A.L.; COSTA, A.C.; HENRIQUES, C.A. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. **Bioresource Technology**, v. 101. p. 5104-5111, 2010.
- 92) WANG, J.; CAN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**. v. 27, p. 195-226, 2009.
- 93) O'CONNELL, D. W.; BIRKINSHAW, C.; O'DWEYER, T. F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. **Bioresource Technology**. V. 99, p. 6709-6724, 2008..
- 94) VEGLIO, F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, v. 44, p. 301-316, 1997.
- 95) VOLESKY, B.. Biosorption and me. **Water Research**. v. 41, p. 4017-4029, 2007.
- 96) BENGUELLA, B.; BENAÏSSA, H. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. **Water Research**. v. 36, p. 2463-2474, 2002.

- 97) MEZZARI, I.A.; **Utilização de carvões adsorventes para tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.
- 98) KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v.134, p.237–244, 2006.
- 99) SODRÉ, F.F.; LENZI E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químico de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, vol. 24, nº 3, p.324-330, 2001.
- 100) MOREIRA, R.F.P.M., SOARES, J.L. Isotermas de Adsorção de Corantes Reativos sobre Carvão Ativado. In: 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2000, Florianópolis, Santa Catarina. **Anais...**Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, p.85-91
- 101) BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Azadirachta indica leaf powder as an affective biosorbent for dyes: a case study with aqueous congo red solution. **Journal of Environmental Management**. v. 17, p. 217-229, 2004.
- 102) AMIN, N.K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v.165, p. 52–62, 2009.
- 103) SENTHILKUMAR, R.; et.al. Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions. **Journal of Hazardous Materials**. v.136, p.791–799, 2006.
- 104) TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L.; HAMEED B.H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**. v.154, p. 337–346, 2008.
- 105) MASEL R.I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. 1ª ed. New- York, USA: John Wiley & Sons Inc., 1996.

- 106) ALLEN, S. J. et al. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, p. 143-152, 2003.
- 107) SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and Equilibrium Adsorption Study of Lead (II) Onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.
- 108) VENKATA, S. M; et.al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto *Trametes versicolor* biomass **Desalination**. v.276, p.310–316, 2011.
- 109) CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399-447, 2008.
- 110) MAIA, A.S; OSORIO, V.K.L. Decomposição térmica do bicarbonato de sódio – do processo Solvay ao diagrama tipo ellingham. **Química Nova**, v. 26, nº4, p.595-601, 2003
- 111) AI, L.; LI, M.; LI, L. Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: kinetics, isotherms, and thermodynamics. **Journal of Chemical & Engineering**. v.56, p.3475–3483, 2011.
- 112) MAHMOODI, N.M. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of dye removal using alginate in binary systems. **Journal of Chemical & Engineering**. v.56, p.2802–2811, 2011
- 113) CHOWDHURY, S.; MISHRA, R.; SAHA, P.; KUSHWAHA, P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination** v.265, p.159–168, 2011.
- 114) ABD EL-LATIF, M.M.; ELKADY, M.F. Kinetics study and thermodynamic behavior for removing cesium, cobalt and nickel ions from aqueous solution using nano-zirconium vanadate ion exchanger. **Desalination**. v.271, p.41–54, 2011.

- 115) DURSUN, A. Y.; KALAYCI C. S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin. **Journal of Hazardous Materials** v.123, p.151 – 157, 2005.
- 116) SANTHY, K.; SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. **Bioresource Technology**, v.97, p. 1329-1336, 2006.
- 117) MAHMOODI, N.M.; et.al. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, v.268 p.117–125, 2011.
- 118) OFOMAJA, A.E.; NAIDOO, E.B; MODISE, S.J. Removal of copper(II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, p.909–917, 2009.
- 119) LIANG, S.; et.al. kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, p.756–762, 2010.
- 120) YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.287, p. 25-34, 2005.
- 121) WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Kinetic Modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**. v. 35, p. 613-618, 2001.
- 122) AZIZIAN, SAIEID. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.276, p.47–52, 2004.
- 123) SALEHIA, R.; et.al. Novel biocompatible composite (Chitosan–zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.80, p.86–93, 2010.
- 124) MAHMOODI, N.M.; et.al. Preparation, characterization and dye adsorption properties of biocompatible composite (alginate/titania nanoparticle). **Desalination**, v.275, p.93–101, 2011.

- 125) KAVITHA,D; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. **Bioresource Technology**, v.98, p.14–21, 2007.
- 126) FIORENTINA, L.D; et.al. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v.163, p.68–77, 2010.
- 127) UMA, R.L.; et.al. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 710-720, 2009.
- 128) ZANIN, C.I.C.B.; Figueiredo, F.C.A.; Carvalho, W.A. Remoção de chumbo(II) em sistemas contínuos por carvão ativado com vapor. **Química Nova**, v. 32, p.2318-2322, 2009
- 129) BORBA, C. E.; et.al. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, p.366-372, 2008.
- 130) FAGHIHIAN, H; KABIRI-TADI, M; AHMADI, S.J. Adsorption of ^{103}Ru from aqueous solutions by clinoptilolite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.285, p.499–504, 2010.
- 131) APIRATIKUL, R; PAVASANT, P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by caulerpa lentillifera, **Bioresource Technology**, v.99, p.2766-2777, 2008.
- 132) VIJAYARAGHAVAN, K; JEGAN, J; PALANIVELU,K; VELAN, M. Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornate*. **Chemical Engineering Journal**, v.106, p.177-184, 2005.
- 133) KLEINÜBING, S.J.; da SILVA, M.G.C. Remoção de chumbo em coluna de leito fixo utilizando zeólita natural clinoptilolita. **Science & Engineering Journal**, v.15, p.83 - 89, 2005.
- 134) VEIT, M.T. Efeito da vazão volumétrica nas curvas de ruptura para o sistema de biossorção de Cr (III) e Ni (II). **Estudos Tecnológicos**, v.5, n°2, p.186-194, 2009

- 135) MATHEICKAL, J.T.; YU, Q. Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae *Ecklonia Radiata*. **Water Science and Technology**, v.34, n.9, p.1-7, 1996
- 136) SENTHILKUMAR, R.; et.al. Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p.791–799, 2006.
- 137) AKSU, Z.; GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 599-613, 2004
- 138) VIJAYARAGHAVAN K.; PRABU D. Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption. **Journal of Hazardous Materials**, v.137 p. 558–564, 2006.
- 139) TSAI, W.T.; et.al. Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v.69, p.53–66, 1999.
- 140) ÉROVIC L. S. C.; et.al. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces**, v. 27 p. 1-6, 2007
- 141) LU et al. Removal of Pb(II) using the modified lawn grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 239–247, 2009
- 142) Merck Química Brazil | Produtos Químicos Industriais e Laboratoriais Disponível em <www.merck-chemicals.com.br> acesso em janeiro de 2010.
- 143) CASTILLA, C.M.; et.al. Influence of carbon-oxygen surface complexes on the surface acidity of tungsten oxide catalysts supported on activated carbons. **Carbon**, v. 41, p. 1157-1167, 2003
- 144) LEYVA R.R.; BERNAL, L.A.J.; ACOSTA I.R. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. **Separation and Purification Technology**, v.45, p. 41-49, 2005.

- 145) LU, D.; et.al. Removal of Pb(II) using the modified lawny grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal Hazardous Materials**, v. 166, p. 239-247, 2009.
- 146) NUNES, A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1786–179, 2009.
- 147) FRANCA, A. S.; et.al. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. **Bioresource Technology**, v.101, p. 1068–1074, 2010.
- 148) GONDIM, J.A.M.; et.al. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.25, nº4, p.825-827, 2005.
- 149) EMMANUEL I. UNUABONAH, E.I.; et.al. Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted carica papaya seeds. **Chemical Engineering Journal**, v.155, p.567–579, 2009.
- 150) FOUDEA, M.G.; FAHMY, H.M. Multifunctional finish and cotton cellulose fabric. **Carbohydrate Polymers**, v.86, p.625– 629, 2011.
- 151) BARROS M.C.P; PAULA J.R; M.O. Caracterização físico-química do ácido húmico de solo da ilha de Cananéia e de sua interação com Fe(III), Cu(II) e Cd(II). **Química Nova**, v.17, p. 376-380, 1994
- 152) Rachini, A; et.al. Chemical Modification of Hemp Fibers by Silane Coupling Agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, p.601–610, 2012.
- 153) de CARVALHO, T.E.M.; FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólitas sintética. **Química Nova**, v. 33, p.358-363, 2010
- 154) LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v.61, p. 229–242, 2008
- 155) GÜRSES, A.; et.al. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. **Journal Colloid and Interface Science**, v. 269, p.310-314, 2004

- 156) LEE, J. W.; NGUYEN, T. P. B.; MOON, H. Adsorption and desorption of phenylalanine and tryptophane on a nonionic polymeric sorbent. **Journal of Chemical & Engineering**, v. 23, p. 812-818, 2006.
- 157) AKSU, Z.; ÇAGATAY, S. S.; GÖNEN, F. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 362-371, 2007.