



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

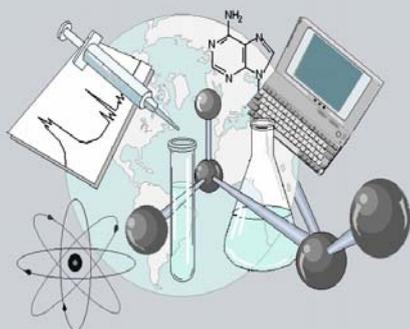
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis**

Tese apresentada por ***Elisangela Antonieta de Oliveira*** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

CEE



Centro de  
Ciências Exatas

MARINGÁ, AGOSTO/2007

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

O48e Oliveira, Elisângela Antonieta de  
Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis / Elisângela Antonieta de Oliveira. -- Maringá : [s.n.], 2007.  
145 f. : il. color., figs.

Orientador : Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Ezequiel Rollemberg.  
Tese(doutorado) - Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, 2007.

1. Processo de sorção. 2. Corantes têxteis. 3. Metais pesados. 4. Biomassa de *Luffa cylindrica*. 5. *Luffa cylindrica*. 6. Tratamento de efluentes. 7. Isoterma de sorção. 8. Cinética do processo de sorção. I. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada. II. Título.

CDD 22.ed. 541.335



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

**Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na  
descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes  
têxteis**

Tese de Doutorado

Doutoranda: Elisangela Antonieta de Oliveira

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Ezequiel Rollemberg

Maringá – PR

Agosto - 2007

## ***AGRADECIMENTOS***

Agradeço,

Primeiramente a Deus pela vida e pela oportunidade de realizar este trabalho.

A minha família e, em especial à minha mãe e meu pai pelo incentivo e dedicação oferecidos durante toda a minha vida.

À Professora Dra. Maria do Carmo pela paciência e dedicação e, principalmente, pela amizade.

Aos meus amigos de laboratório pelo apoio recebido durante a realização do trabalho, principalmente a Silvana.

Ao Departamento de Química, professores, funcionários e colegas do curso de pós-graduação e, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Minha eterna gratidão.

## SUMÁRIO

---

Lista de Tabelas -----	v
Lista de Figuras -----	vii
Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas -----	x
Resumo -----	xii
Abstract -----	xv
Capítulo 1 - Introdução -----	1
1.1 - A presença de água no mundo -----	2
1.2 - A poluição da água -----	4
1.3 - A legislação ambiental - padrões de qualidade -----	8
1.4 - Novas alternativas para a descontaminação dos efluentes -----	9
Capítulo 2 - Corantes Têxteis -----	14
2.1 - Corantes Têxteis -----	14
2.2 - A indústria têxtil -----	17
2.2.1 - O processo de beneficiamento têxtil -----	18
2.2.2 - O processo de tingimento -----	20
2.3 - Poluição -----	21
2.4 - Tratamento de efluentes têxteis para remoção da cor -----	22
2.4.1 - Métodos biológicos -----	23
2.4.2 - Métodos Químicos -----	24
2.4.2.1 - Oxidação -----	24
2.4.2.2 - Tratamento eletroquímico -----	25
2.4.2.3 - Coagulação eletrocinética -----	25
2.4.2.4 - Flotação e Sedimentação -----	26
2.4.3 - Métodos físicos -----	26
2.4.3.1 - Filtração por membrana -----	26
2.4.3.2 - Troca iônica -----	26
2.4.3.3 - Técnica de adsorção -----	27
Capítulo 3 - A presença de metais no ambiente e sua remoção -----	28
3.1 - Metais pesados e o meio ambiente -----	28
3.2 - Métodos utilizados na remoção de metais pesados -----	31

3.2.1 - Precipitação química -----	32
3.2.2 - Eletrodeposição -----	33
3.2.3 - Separação por membrana -----	34
3.2.4 - Separação por troca iônica -----	34
3.2.5 - Técnica de adsorção -----	35
Capítulo 4 - O processo de sorção: características principais, mecanismos, cinética e termodinâmica -----	37
4.1 - O processo de sorção -----	37
4.2 - Materiais sorventes -----	39
4.3 - O mecanismo de sorção -----	43
4.4 - Aspectos cinéticos do processo de sorção -----	45
4.5 - Aspectos termodinâmicos do processo de sorção -----	48
4.5.1 - Isotermas de sorção -----	49
4.5.2 - Parâmetros termodinâmicos da sorção -----	53
4.6 - Sistemas de colunas de leito fixo -----	55
Capítulo 5 - Parte Experimental -----	57
5.1 - Materiais -----	57
5.2 - Preparação e caracterização do material sorvente de <i>Luffa c.</i> -----	57
5.3 - Modificação do material sólido -----	58
5.4 - Estudo da remoção dos íons metálicos e de corantes reativos de soluções aquosas pela <i>Luffa c. in natura</i> e modificada -----	58
5.5 - Estudo da dessorção dos íons retidos na biomassa modificada com NaOH e dos corantes em <i>Luffa c. in natura</i> -----	59
5.6 - Estudo da remoção de íons metálicos e corantes pela biomassa <i>Luffa c.</i> utilizando sistema de colunas de leito fixo -----	60
5.6.1 - Otimização do fluxo -----	60
5.6.2 - Construção das curvas de <i>breakthrough</i> (curva de ruptura) -----	60
5.6.3 - Dessorção dos íons metálicos e corantes no sistema de coluna -----	61
5.6.4 - Estudo da reutilização da coluna de <i>Luffa c.</i> -----	61
5.7 - Aplicação do processo de sorção em <i>Luffa c.</i> na descontaminação de efluentes -----	62
5.7.1 - Aplicação da sorção em <i>Luffa c.</i> em efluentes têxteis -----	62

5.7.2 - Aplicação da sorção em <i>Luffa c.</i> modificada a efluentes de baterias e de galvonoplastia -----	62
Capítulo 6 - Resultados e Discussão -----	64
6.1 - Caracterização da <i>Luffa cylindrica</i> -----	64
6.2 - Estudo da remoção dos corantes vermelho Procion H-E7B e amarelo Procion H-E4R pela biomassa de <i>Luffa c.</i> -----	70
6.2.1 - Efeito do pH do meio sobre o processo de sorção dos corantes pela <i>Luffa c.</i> -----	72
6.2.2 - Efeito da quantidade de biomassa sobre o processo de sorção dos corantes pela <i>Luffa c.</i> -----	73
6.2.3 - Estudo da cinética da sorção dos corantes pela biomassa de <i>Luffa c.</i> -----	74
6.2.4 - Isotermas de sorção para os sistemas <i>Luffa</i> -corante reativo -----	82
6.2.5 - Utilização da <i>Luffa c.</i> em sistema de coluna de leito fixo para a remoção dos corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B de soluções aquosas -----	88
6.2.6 - Estudo da regeneração da biomassa -----	90
6.2.7 - Ciclos de reutilização da biomassa (sorção-dessorção) -----	92
6.2.8 - Aplicação da sorção em <i>Luffa c.</i> à descontaminação de efluentes têxteis contendo Amarelo Procion e Vermelho Procion -----	95
6.3 - Estudo da sorção de íons metálicos na <i>Luffa c. in natura</i> e modificada com NaOH -----	100
6.3.1 - Efeito do pH sobre o processo de sorção dos íons metálicos pela <i>Luffa c.</i> -----	100
6.3.2 - Efeito da quantidade de biomassa sobre o processo de sorção dos íons metálicos pela <i>Luffa c.</i> -----	104
6.3.3 - Estudo da cinética da sorção dos íons metálicos pela biomassa de <i>Luffa c.</i> -----	105
6.3.4 - Isotermas de sorção para os sistemas <i>Luffa c.</i> -íon metálico ---	112
6.3.5 - Utilização da <i>Luffa c.</i> em sistema de coluna de leito fixo para a remoção dos íons Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) de soluções aquosas -	120
6.3.6 - Estudo da regeneração da biomassa -----	121

6.3.7 - Ciclos de reutilização da biomassa (sorção-dessorção) -----	122
6.3.8 - Aplicação da sorção em <i>Luffa c.</i> modificada à descontaminação de efluentes contendo íons metálicos -----	124
Conclusões -----	127
Referências -----	131

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 1 - Classificação dos corantes têxteis segundo a utilização por substrato -----	16
Tabela 2 - Características dos despejos do processamento do algodão -----	22
Tabela 3 - Principais características dos processos de sorção física e química -----	39
Tabela 4 - Comparação entre os modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich -	53
Tabela 5 - Caracterização da <i>Luffa cylindrica</i> -----	64
Tabela 6 - Atribuição das frequências observadas nos espectros na região do infravermelho da <i>Luffa c. in natura</i> e modificada com NaOH -----	66
Tabela 7 - Parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o sistema <i>Luffa c.</i> - corante (T ambiente) -----	76
Tabela 8 - Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o sistema <i>Luffa c.</i> - corante (T ambiente) -----	77
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para o sistema <i>Luffa c.</i> -corante (T ambiente) -----	79
Tabela 10 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a remoção dos corantes Amarelo Procion e Vermelho Procion pela biomassa de <i>Luffa c.</i> -----	84
Tabela 11- Parâmetros termodinâmicos para o processo de sorção dos corantes Amarelo Procion e Vermelho Procion na biomassa de <i>Luffa c.</i> -----	85
Tabela 12 - Eficiência da dessorção e eficiência da retenção para os corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B retidos em <i>Luffa c.</i> -----	93
Tabela 13 - Tratamento de efluente sintético contendo Vermelho Procion H-E7B em sistema em batelada e de coluna de leito fixo -----	98
Tabela 14 - Tratamento de efluente sintético (Amarelo Procion H-E4R) pela <i>Luffa c.</i> usando sistema em batelada e coluna. -----	99
Tabela 15 - Tratamento de efluente (Vermelho Procion H-E7B) pela <i>Luffa c.</i> usando sistema em batelada e coluna. -----	99
Tabela 16 - Efeito do meio iônico na remoção dos íons Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) pela biomassa de <i>Luffa c. in natura</i> -----	100
Tabela 17 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para o processo de sorção dos íons metálicos em <i>Luffa c. in natura</i> e modificada (T: 26±2 °C ) -----	108
Tabela 18 - Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem para o processo de sorção dos íons metálicos em <i>Luffa c. in natura</i> (T: 26±2 °C) -----	109

Tabela 19 - Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem para o processo de sorção dos íons metálicos em <i>Luffa c. modificada</i> (T: 26±2 °C)-----	109
Tabela 20 - Parâmetros cinéticos para a sorção dos íons metálicos em <i>Luffa c. in natura</i> -----	111
Tabela 21 - Parâmetros cinéticos para a sorção dos íons metálicos em <i>Luffa c. modificada</i> -----	111
Tabela 22 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a remoção dos íons metálicos pela <i>Luffa c. in natura</i> (T: 26±2 °C) -----	115
Tabela 23 - Efeito da temperatura sobre o processo de sorção dos íons metálicos pela <i>Luffa c. modificada</i> com NaOH -----	116
Tabela 24 - Parâmetros termodinâmicos para o processo de sorção dos íons metálicos na <i>Luffa c. modificada</i> com NaOH -----	117
Tabela 25 - Eficiências de dessorção e de retenção para o sistema <i>Luffa c. modificada</i> – íon metálico -----	123
Tabela 26 - Tratamento de efluente de indústria de baterias com <i>Luffa c. modificada</i> -----	125
Tabela 27 - Tratamento de efluente de indústria de galvanoplastia com <i>Luffa c. modificada</i> -----	126

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1 - A distribuição de água no planeta -----	2
Figura 2- A disponibilidade de água e a distribuição da população nas diferentes regiões do mundo -----	3
Figura 3 - A distribuição dos mananciais de água doce no mundo -----	4
Figura 4 - Distribuição dos recursos hídricos no Brasil em comparação à superfície e à população em cada região geográfica -----	4
Figura 5 - Parte central da molécula de celulose -----	12
Figura 6 - Mercado Mundial de corantes reativos por tipo de processo -----	17
Figura 7 - Fluxograma dos beneficiamentos -----	19
Figura 8 - Fluxograma dos métodos para a remoção de poluentes de efluentes -----	23
Figura 9 - Diferentes métodos para a remoção de espécies metálicas de efluentes -	32
Figura 10 - Esquema das etapas envolvidas no processo de sorção -----	44
Figura 11 - Tipos de isotermas: (a) favorável, (b) linear e (c) desfavorável -----	49
Figura 12 - Representação da dinâmica da coluna de adsorção de leito fixo -----	56
Figura 13 - <i>Luffa cylindrica</i> (bucha vegetal) -----	58
Figura 14 - Espectro na região do infravermelho da <i>Luffa cylindrica in natura</i> (a) e modificada com NaOH (b) -----	66
Figura 15 - Curva da análise termogravimétrica da <i>Luffa c. in natura</i> -----	68
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – amplificação: 2000X (a) <i>Luffa c. in natura</i> ; (b) <i>Luffa c.</i> modificada com NaOH -----	69
Figura 17 - Fórmula estrutural dos corantes Vermelho Procion H-E7B e Amarelo Procion H-E4R -----	70
Figura 18 - Espectros de absorção na região do visível dos corantes (10 mg L <sup>-1</sup> ) em água destilada : (a) Vermelho Procion H-E7B e (b) Amarelo Procion H-E4R -----	71
Figura 19 - Efeito da variação do pH na remoção dos corantes -----	73
Figura 20 - Efeito da quantidade de biomassa na eficiência de remoção dos corantes -	74
Figura 21 - Efeito do tempo de contato na remoção dos corantes -----	75
Figura 22 - Curvas para a sorção dos corantes Vermelho Procion H-E7B (a) e Amarelo Procion H-E4R (b) de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem -----	76

Figura 23 - Curvas para a sorção dos corantes Vermelho Procion H-E7B (a) e Amarelo Procion H-E4R (b) de acordo com o modelo da difusão externa.-----	78
Figura 24 - Curvas para a sorção dos corantes Vermelho Procion H-E7B (a) e Amarelo Procion H-E4R (b) de acordo com o modelo da difusão intrapartícula -----	80
Figura 25 - Comparação entre os diferentes modelos cinéticos estudados -----	81
Figura 26 - Isotermas para a sorção dos corantes Vermelho H-E7B (a) e Amarelo Procion H-E4R (b) -----	82
Figura 27- Variação do fator de separação para os corantes Vermelho H-E7B (a) e Amarelo Procion H-E4R (b) a diferentes temperaturas -----	84
Figura 28 - Espectro na região do infravermelho para a <i>Luffa cylindrica</i> (a) contendo os corantes Vermelho Procion H-E7B (b) e Amarelo Procion H-E4R (c) retidos no processo de sorção -----	86
Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – amplificação: 2000X. <i>Luffa c. in natura</i> + corante Vermelho Procion H-E7B (a); <i>Luffa c. in natura</i> + corante Amarelo Procion H-E4R (b) retidos no processo de sorção -----	87
Figura 30 - Curvas de ruptura em função do volume para a sorção dos corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B -----	89
Figura 31 - Curvas de ruptura em função do tempo para a sorção dos corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B -----	90
Figura 32 - Curvas da dessorção para os corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B em função do volume -----	91
Figura 33- Comparação entre ciclos consecutivos de sorção-dessorção utilizando NaOH pH 11 como agente dessorvente. (a) corante Vermelho Procion H-E7B (b) corante Amarelo Procion H-E4R -----	93
Figura 34 - Concentração residual no processo de sorção dos corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B utilizando <i>Luffa c.</i> em sistemas em batelada e em coluna de leito fixo (efluente sintético) -----	95
Figura 35- Concentração residual no processo de sorção do corante Vermelho Procion H-E7B utilizando <i>Luffa c.</i> em sistemas em batelada e em coluna de leito fixo (efluente da indústria têxtil) -----	96
Figura 36 - Efeito da variação do pH na eficiência da remoção dos íons metálicos em <i>Luffa c. in natura</i> e <i>Luffa c.</i> modificada com NaOH -----	102

Figura 37 - Efeito da quantidade de <i>Luffa c. in natura</i> e <i>Luffa c.</i> modificada com NaOH na porcentagem de remoção e no parâmetro $q_e$ dos íons metálicos-----	105
Figura 38 - Efeito do tempo de contato na remoção dos íons metálicos pela <i>Luffa c. in natura</i> e modificada com NaOH -----	106
Figura 39 - Curva para a cinética da sorção do íon Pb(II) segundo o modelo de pseudo – primeira ordem e pseudo-segunda ordem na remoção do íon metálico pela <i>Luffa c. in natura</i> e modificada com NaOH -----	107
Figura 40 - Comparação entre os diferentes modelos cinéticos estudados para <i>Luffa c. in natura</i> e <i>Luffa c.</i> modificada para o Pb(II) -----	111
Figura 41- Isotermas para a sorção dos íons metálicos pela <i>Luffa c. in natura</i> e modificada com NaOH -----	113
Figura 42 - Variação do fator de separação $R_L$ para os íons metálicos à temperatura ambiente ( $26 \pm 2$ °C) para <i>Luffa c. in natura</i> e <i>Luffa c.</i> modificada -----	117
Figura 43 - Espectro na região do infravermelho para a <i>Luffa cylindrica</i> contendo o íon Pb(II) retidos no processo de sorção. (a) <i>Luffa</i> modificada com NaOH + Pb(II), (b) <i>Luffa</i> modificada com NaOH -----	119
Figura 44 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) – amplificação: 2000X. <i>Luffa c.</i> modificada com NaOH + íons Pb(II) retidos no processo de sorção -----	119
Figura 45 - Curvas de ruptura para a sorção de íons metálicos em <i>Luffa cylindrica</i> modificada -----	120
Figura 46 - Curvas de dessorção para os íons metálicos -----	122
Figura 47 - Comparação entre ciclos consecutivos de sorção-dessorção utilizando HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> como agente dessorvente -----	123

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

---

<i>ca.</i>	aproximadamente
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CI	Colour Index
DBO	demanda biológica de oxigênio
DQO	demanda Química de oxigênio
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
<i>z</i>	carga do íon metálico
<i>S</i>	ligante sobre a superfície do material sorvente
<i>q</i>	concentração do íon metálico retido na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$\{\}$	concentração na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ )
<i>M</i>	íon metálico
<i>S</i>	material sólido
$k_p$	constante de velocidade de sorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
<i>t</i>	tempo de sorção (min)
$q_e$	quantidade do soluto retida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_t$	quantidade do soluto retida no tempo <i>t</i> , ( $\text{mg g}^{-1}$ )
HS	ligante protonado na superfície do sorvente
$S^-$	ligante dos protonados na superfície do sorvente
<i>C</i>	composto orgânico
$k_2$	constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$\beta$	coeficiente de difusão externa ( $\text{m s}^{-1}$ )
$C_o$	concentração inicial do soluto ( $\text{mg L}^{-1}$ )
<i>C</i>	concentração do soluto no tempo <i>t</i> ( $\text{mg L}^{-1}$ )
<i>S</i>	área de superfície externa do material sorvente ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ )
<i>A</i>	área de superfície ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
<i>m</i>	quantidade do sorvente (g)
<i>V</i>	volume total de solução ( $\text{m}^3$ )

$k$	constante de velocidade de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )
$D_i$	coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
$d$	diâmetro da partícula (cm)
$C_e$	concentração de equilíbrio do soluto residual na fase fluida ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$Q^\circ$	capacidade máxima de cobertura da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$b$	constante de Langmuir relacionado à afinidade ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$K_L$	constante de Langmuir
$R_L$	fator de separação de Langmuir
$K_F$	constante de Freundlich relacionada à capacidade da sorção
$n$	constante de Freundlich relacionada à intensidade da sorção
$\Delta G$	variação de energia livre ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\Delta H$	variação da entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\Delta S$	variação da entropia ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$R$	constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$T$	temperatura absoluta (K)
$C_{ef}$	concentração da solução no efluente da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_o$	concentração da soluto na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ )
IV	Espectroscopia no infravermelho
TGA	análise termogravimétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

## RESUMO

---

O estudo para avaliar a capacidade de remoção dos corantes reativos Vermelho Procion H-E7B e Amarelo Procion H-E4R em solução aquosa pelo fruto seco da *Luffa cylindrica* (uma planta tropical comum no Brasil) *in natura* foi realizado em sistema em batelada e também em colunas de leito fixo. Em pH 2,5 ocorre a maior remoção dos corantes, sendo necessários 60 minutos para atingir o equilíbrio da sorção, obedecendo a uma cinética de pseudo-segunda ordem. Para a sorção dos corantes, a superfície da biomassa é constituída principalmente por zonas homogêneas, uma vez que os dados experimentais são mais bem ajustados ao modelo de isotermas de Langmuir. O uso de uma solução de NaOH 0,001 mol L<sup>-1</sup> resultou na dessorção de 77% e 86% para os corantes vermelho e amarelo, respectivamente. A reutilização da coluna contendo a biomassa, sem perda na eficiência da sorção dos corantes, é possível ao menos por três vezes.

A remoção dos íons Pb(II), Cd(II), Cu(II) e Zn(II) de soluções aquosas pela biomassa bruta e modificada com NaOH foi também avaliada em sistema em batelada. Em pH 5 foi observada a maior remoção destes íons, sendo o equilíbrio alcançado em 30 minutos. A comparação da capacidade de remoção dos íons metálicos pelas biomassas natural e modificada com NaOH mostrou uma maior eficiência ao ser utilizada a biomassa modificada. Os dados obtidos indicaram que o processo de sorção dos íons metálicos pode ser mais bem descrito segundo o modelo de isotermas de Freundlich, sugerindo uma superfície heterogênea. O estudo cinético indicou que o processo de sorção dos íons metálicos pela *Luffa c.* segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e também a presença de mais de um mecanismo de sorção. HCl mostrou uma maior eficiência como eluente, embora sem recuperar totalmente os íons metálicos presentes simultaneamente na solução inicial.

O potencial da biomassa modificada na remoção de íons metálicos de efluentes de indústrias de galvanoplastia e de fabricação de baterias e, também, a remoção dos corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B de efluentes têxteis sintéticos e de uma indústria têxtil pela biomassa *in natura* foram avaliados, em sistemas em batelada e de colunas de leito fixo.

A biomassa de *Luffa c.* mostrou uma eficiência bastante elevada no sistema em batelada - 56% sem ajuste do pH e 84% ao ser ajustado primeiramente o pH do efluente sintético do corante Vermelho Procion H-E7B, e 36 e 85%, sem e com ajuste do pH, respectivamente, para o efluente contendo Amarelo Procion H-E4R. Nos experimentos realizados com o efluente de uma indústria têxtil local contendo o corante vermelho foi observada uma grande eficiência na sorção – 75 e 88% com e sem ajuste de pH, respectivamente, em batelada, e 94% em sistema de colunas de leito fixo. Estes dados indicam que a biomassa de *Luffa c.* é capaz de reduzir significativamente a quantidade do corante no efluente. Entretanto, sendo a concentração do corante bastante elevada no efluente de tingimento utilizado, o processo de sorção não se mostrou capaz de alcançar os limites impostos pela legislação brasileira; portanto, sugere-se o uso de tratamentos combinados.

Em sistema de colunas de leito fixo, utilizando a biomassa modificada com NaOH, a eficiência da remoção dos íons metálicos Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) dos efluentes de galvanoplastia e de fabricação de baterias foi maior para Pb(II) – 61% e 44%, respectivamente. A remoção dos íons Cu(II) e Zn(II) foi bem maior nos experimentos com o efluente de galvanoplastia, mas com uma eficiência inferior a 50%.

Palavras - chave: corantes têxteis, íons metálicos, *Luffa cylindrica*, processo de sorção.

## ABSTRACT

---

The study to evaluate the capacity of removal of the dyes Red Procion H-E7B and Yellow Procion H-E4R in aqueous solution by the dried fruit of *Luffa cylindrical* (a quite common tropical plant in Brazil) *in natura* was carried out in batch system and also in columns of fixed bed. In pH 2.5 occurs the largest removal of the dyes, being necessary 60 minutes to reach the sorption equilibrium, and obeying a pseudo-second order kinetics. For the dye sorption, the surface of the raw biomass is constituted mainly by homogeneous zones, as the experimental data are better fitting to the Langmuir isotherm model. The use of a solution of NaOH 0.001 mol L<sup>-1</sup> resulted in the desorption of 77% and 86% for the red and yellow dyes, respectively. These studies showed, also, to be possible the reutilization of the column containing the biomass without loss in the efficiency of the sorption, at least for three times.

The removal of the ions Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) of aqueous solutions using the biomass of *Luffa c.*, raw and modified with NaOH, was also evaluated in batch systems. The greatest removal of the ions was found at pH 5, and the sorption equilibrium was reached within 30 minutes. The modified biomass had sorption capacities for the metal ions higher than unmodified *Luffa c.*. The experimental data indicated that the sorption process of the metallic ions can be better described according to the Freundlich isotherm model, suggesting a heterogeneous surface. The kinetic study implied that the sorption of the metal ions into *Luffa c.* follows the kinetic model of pseudo-second order, and also the presence of more than a sorção mechanism. HCl showed the largest efficiency, although without a total recovery of the metal ions.

Once defined the sorption conditions, the potential of *Luffa c.* for the removal of metal ions from effluents of galvanoplasty and batteries industries (modified biomass) and, also, for the removal of the Yellow Procion H-4R and Red Procion H-E7B dyes from synthetic and real textile effluents (raw biomass) was investigated in batch and fixed bed column systems.

The biomass of *Luffa c.* showed a quite high efficiency in the batch system - 56% without pH adjustment and 84% with previous pH adjustment for the synthetic effluent of Red Procion H-E7B, and 36 and 85%, without and with pH adjustment, respectively, for the effluent containing Amarelo Procion H-E4R. In the experiments

with the effluent of a local textile industry, containing the Red Procion H-E7B, a great efficiency was observed in the dye sorption - 75 and 88% with and without pH adjustment, respectively, in batch system, and 94% in the system of fixed bed columns. These data indicate that the biomass of *Luffa c.* is able to significantly reduce the dye amount in the effluent. However, due to the quite high dye concentration in the dying effluent, the sorption process was not able to reach the limits imposed by the Brazilian legislation; therefore, the use of combined treatments is suggested.

In system of fixed bed column, using the biomass modified with NaOH, the efficiency of the removal of Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) from galvanoplasty and battery effluents was greater for Pb(II) - 61% and 44%, respectively. The removal of Cu(II) and Zn(II) was greater in the experiments with the effluent of the galvanoplasty, but the efficiency was less than 50%.

Key-words: textile dyes, heavy metal ions, sorption process, *Luffa cylindrica*, biomass modification.

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

A água, um dos principais componentes do meio ambiente e, também, um dos mais afetados pela contaminação ambiental, é um recurso fundamental para a existência da vida na forma como nós a conhecemos. Foi na água que a vida floresceu e é difícil imaginar a existência de qualquer forma de vida na ausência deste recurso. A Terra está inundado de água, com um volume de aproximadamente 1,4 bilhão de Km<sup>3</sup> cobrindo cerca de 71% da superfície de nosso planeta. Em termos globais, as fontes de água são abundantes; no entanto, quase sempre são mal distribuídas. Ainda assim, muitas localidades ainda não têm acesso à água com características de potabilidade adequadas às necessidades de consumo. Por outro lado, é preciso ter em mente que o baixo custo associado ao uso de enormes quantidades de água tem sido um dos pilares do desenvolvimento da sociedade.

A água tem sido um bem muito importância para o ser humano desde a descoberta de que a produção agrícola dependia diretamente da oferta de água usada no cultivo. No antigo Egito, após a revolução agrícola que ocorreu cerca de 5000 anos antes da era cristã, as cidades desenvolveram-se próximas a rios que atendiam suas demandas domésticas e agrícolas. Posteriormente, a água corrente também passou a ser utilizada na movimentação de máquinas para o corte da madeira, em moinhos de grãos e, finalmente, em processos industriais.

A grande oferta no planeta fez da água o meio ideal para ser empregado como solvente universal e para o transporte de praticamente todos os resíduos gerados pela sociedade. Ao redor do mundo as cidades cresceram nas proximidades de grandes cursos d'água e até os dias atuais, após o uso nas mais diversas atividades, a água ainda é geralmente descartada para o corpo receptor mais próximo, muitas vezes sem qualquer tipo de tratamento para remoção de espécies contaminantes <sup>(1)</sup>.

### 1.1– A presença de água no mundo

Toda a biota, na maior parte dos ecossistemas terrestres, além dos seres humanos, necessita de água doce para a sobrevivência. Entretanto, aproximadamente 97,5% da água de nosso planeta está presente nos oceanos e mares, como água salgada, ou seja,

imprópria para o consumo. Dos *ca.* 2,7 % restantes, que perfazem o total de água doce existente, aproximadamente dois terços estão armazenados nas geleiras e calotas polares. Portanto, apenas menos de 1 % de toda a água do planeta está disponível para o consumo, sendo encontrada nos rios, nos lagos, nas águas subterrâneas e, ainda, na água presente no solo, na atmosfera (umidade) e na biota, como mostrado na Figura 1 <sup>(2)</sup>.

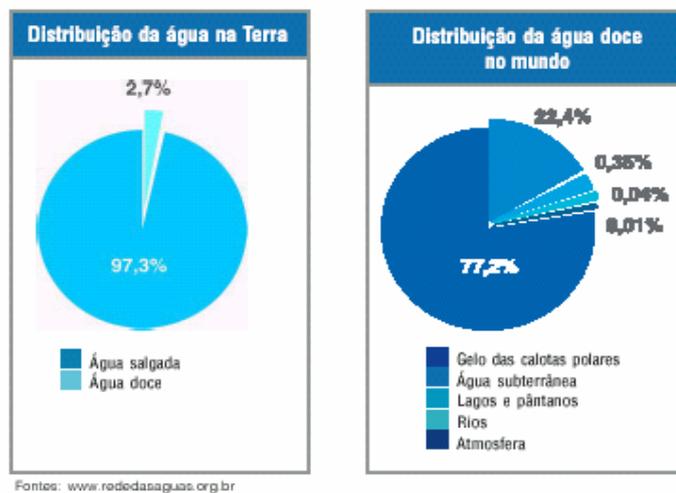


Figura 1 – A distribuição de água no planeta <sup>(3)</sup>.

Alguns especialistas acreditam que em cerca de vinte anos, no máximo, teremos no mundo uma situação semelhante à crise do petróleo de 1973, relacionada com a disponibilidade de água de boa qualidade. Assim como ocorreu antigamente com o petróleo, a água transformou-se em uma *comodity* em crise. Nos últimos quinze anos a oferta de água limpa disponível para cada habitante do planeta diminuiu quase 40 %, prenunciando uma situação crítica em todo o mundo. Esta perspectiva preocupante, mas também bastante realista, decorre da provável escassez de água no futuro <sup>(1)</sup>. Já nos dias atuais percebe-se um grande desequilíbrio entre a oferta de água e a população nas diferentes partes do mundo (Figura 2); continentes como a Ásia, concentrando uma parcela significativa da população mundial, dispõe apenas de uma pequena fração dos recursos hídricos mundiais. E mesmo o Brasil, onde são encontrados cerca de 13% da água doce disponível no mundo, não deverá escapar da crise hídrica que é prevista (Figura 3). Vale ressaltar que mais de 80% de todo o volume das águas superficiais

disponíveis no país encontram-se na chamada *Amazônia legal* – região do território brasileiro constituída por nove estados (Amazonas, Roraima, Rondônia, Amapá, Pará, Acre, Tocantins, Maranhão, Mato Grosso). Os 20% restantes da água doce estão distribuídos nas demais regiões do país, de maneira pouco uniforme, e abastecem aproximadamente 95% da população brasileira (Figura 4) <sup>(2,4)</sup>.



Figura 2 – A disponibilidade de água e a distribuição da população nas diferentes regiões do mundo <sup>(3)</sup>

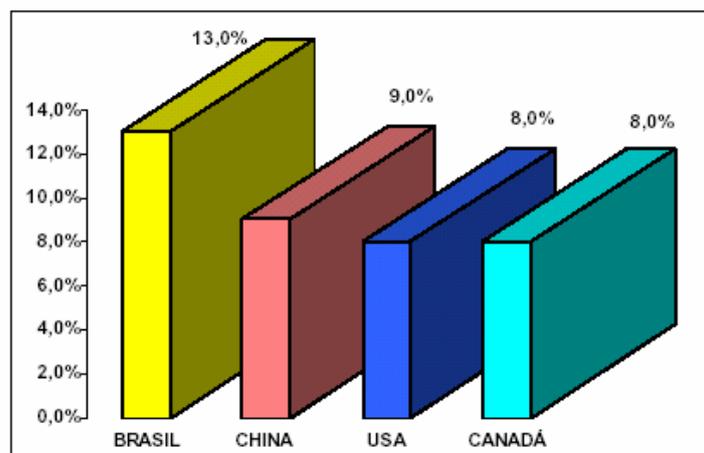


Figura 3 - A distribuição dos mananciais de água doce no mundo <sup>(38)</sup>.

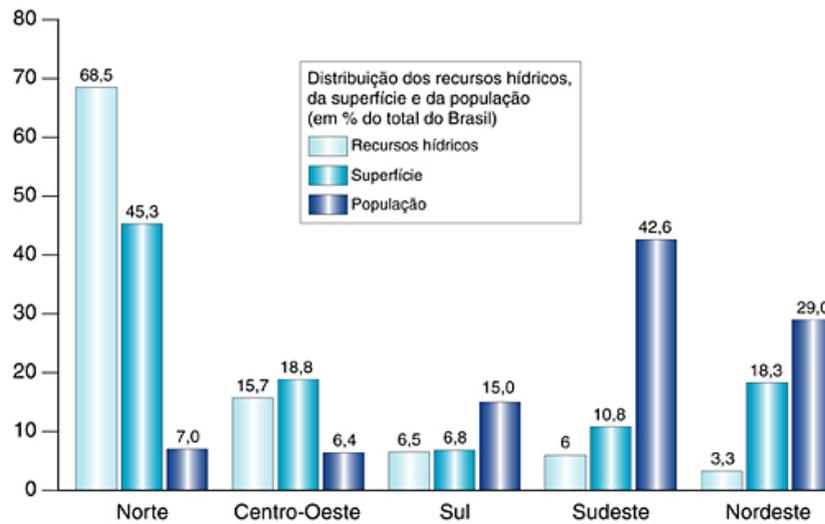


Figura 4 - Distribuição dos recursos hídricos no Brasil em comparação à superfície e à população em cada região geográfica <sup>(3)</sup>.

## 1.2 – A poluição da água

Tão ou mais importante que a quantidade de água disponível no mundo apresenta-se, também, a questão da qualidade dessa água disponível. Esta questão tem origem na Revolução Industrial, intensificou-se com a explosão populacional e está intimamente ligada ao modelo sócio-econômico-cultural imposto no século passado. A qualidade da água ao redor de nosso planeta tem se deteriorado de forma crescente, especialmente nos últimos cinquenta anos, principalmente nas regiões que abrigam pólos industriais e grande densidade habitacional. Problemas relacionados com a contaminação da água multiplicaram-se principalmente após a Segunda Guerra Mundial, quando foram verificados aumentos significativos nos processos de urbanização e industrialização <sup>(1)</sup>.

O uso das fontes de água potável nos países em todo o mundo, desenvolvidos ou em vias de desenvolvimento, esbarra diante de sérios problemas de contaminação devido às atividades agrícolas e industriais do homem, as quais se somam às fontes naturais. O grande e rápido surto desenvolvimentista tecnológico, especialmente em fins do século XVIII, aumentou a capacidade produtora do homem, contribuindo para

melhorar o padrão de vida; porém, houve um efeito secundário que, ao contrário, leva à deterioração da qualidade de vida do homem. Este efeito, amplamente estudado e discutido nos mais variados setores de atividade e de conhecimento, é a *poluição ambiental*. Antes, porém, de falar em poluição de águas é necessário que este termo seja definido de forma adequada. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) define *poluente* como “*qualquer substância fora do seu local de origem, em concentração acima do normal, que possa tornar o meio ambiente impróprio ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna, à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade*”. Por outro lado, o vocábulo contaminação não implica necessariamente a existência de efeitos adversos. Portanto, a *poluição* é o conjunto de efeitos observados no meio ambiente como resultado da presença do agente poluente.

Os poluentes alcançam as águas superficiais e subterrâneas de maneiras bastante variadas. Este aporte é arbitrariamente classificado como pontual ou difuso, principalmente para efeito legal. As fontes pontuais incluem a descarga de efluentes a partir de indústrias e estações de tratamento de esgotos, dentre outras. Estas fontes são de identificação bastante fácil e, portanto, podem ser facilmente controladas e regulamentadas, sendo relativamente simples determinar a composição destes resíduos, bem como definir seu impacto ambiental e responsabilizar o agente poluidor, caso haja necessidade. As fontes difusas apresentam, por sua vez, características bastante diferenciadas. Espalhando-se por inúmeros locais, são particularmente difíceis de serem determinadas em função das características intermitentes de suas descargas e também da abrangência sobre extensas áreas. As fontes difusas incluem o escoamento superficial urbano, o escoamento superficial de áreas agrícolas e a deposição atmosférica, entre outras.

Tanto para as fontes pontuais como para as difusas existem estratégias adotadas no controle da poluição aquática: a redução na fonte e o tratamento dos resíduos de forma a remover os contaminantes ou ainda convertê-los a uma forma menos nociva. O tratamento dos resíduos tem sido a melhor opção no caso de contaminantes de fontes pontuais; a redução na fonte pode ser aplicada a contaminantes provenientes de ambas as fontes, tanto pontuais quanto difusas.

São inúmeros os efeitos prejudiciais decorrentes da poluição ambiental, seja sobre o meio-ambiente diretamente, sobre a fauna e a flora ou, ainda, sobre o homem.

Um episódio bastante trágico, aconteceu no Japão em 1953, onde uma indústria química descartava seus resíduos contendo mercúrio em um rio que desaguava na Baía de Minamata, onde os habitantes locais pescavam. O mercúrio orgânico descartado, acumulando-se nos sedimentos da baía, sendo ingerido e transferido pela cadeia alimentar para peixes e, finalmente, para animais ou habitantes da região. Os gatos foram as primeiras vítimas, por se alimentarem quase que exclusivamente dos restos de peixes. Quando a situação foi finalmente controlada, cerca de 50 pessoas haviam morrido e outras 150 haviam contraído problemas ósseos e nervosos. Ainda hoje as marcas da tragédia permanecem visíveis nos portadores de deficiências físicas ou mentais de alguns descendentes de pessoas atingidas; esta doença tornou-se conhecida como “*doença de Minamata*” <sup>(1)</sup>.

No Brasil, uma pesquisa realizada em meados de 1990 apontou a existência de peixes com deformações ósseas causadas pela poluição no lago Guaíba, cujas águas são contaminadas pelo esgoto doméstico da cidade de Porto Alegre e por efluentes industriais. Esta constatação levou a um questionamento: se a poluição é tão intensa, a ponto de causar mortandade e deformações ósseas nos peixes do lago, que tipo de resíduo pode existir nos peixes que sobrevivem e são usados para a alimentação humana?<sup>(5)</sup>

As primeiras evidências da relação ente doenças e o consumo de água poluída foram estabelecidas na metade do século XIX em Londres, Inglaterra, com a ocorrência de uma epidemia de cólera. Sabe-se hoje que a água é um dos principais vetores na transmissão de doenças. Cólera e tifo, doenças transmitidas pela água, mataram milhões de pessoas no passado e são ainda uma das principais causas de doenças no mundo, especialmente nos países menos desenvolvidos <sup>(2)</sup>.

Como depositários finais dos resíduos gerados nas diversas atividades humanas, os sistemas aquáticos recebem, em maior ou menor extensão, esgotos domésticos e industriais, os quais contêm uma extensa e variada gama de espécies químicas, de diversas naturezas, orgânicas ou inorgânicas, sólidas, líquidas ou gasosas, capazes de gerar diferentes efeitos nos sistemas aquáticos e afetando a qualidade de vida das populações. Muitas formas de matéria orgânica são frequentemente lançadas nos

sistemas aquáticos, muitas vezes em quantidades bastante elevadas, causando um desequilíbrio no sistema. Quando bactérias e outros organismos detritívoros decompõem a matéria orgânica introduzida nos cursos d'água, há consumo do oxigênio dissolvido na água e todo um conjunto de efeitos decorrentes da diminuição dos níveis de oxigenação do sistema aquático. Muitas fenômenos de mortandade de peixes não são causados diretamente pela presença de compostos tóxicos na água, e sim pela deficiência de oxigênio resultante da biodegradação da matéria orgânica <sup>(1,6)</sup>.

Recentemente, em outubro de 2006, no rio dos Sinos, Rio Grande do Sul, mais de 100 toneladas de peixes mortos foram mostrados para todo o Brasil devido à falta de oxigenação na água após a contaminação das águas por efluentes industriais <sup>(5)</sup>.

Também são comumente introduzidas nos sistemas aquáticos espécies químicas que não são degradáveis; dentre elas, e merecedores de especial atenção do poder público através dos órgãos de fiscalização ambientalistas, encontram-se os metais e, principalmente, os metais pesados, dentre os quais os mais preocupantes são chumbo, mercúrio, arsênio, cádmio, estanho, cromo, zinco e cobre. Estes metais são largamente utilizados em várias atividades nas indústrias, particularmente na laminação de metais e alguns estão também presentes em determinados pesticidas e até mesmo em medicamentos; os metais pesados são ainda usados na formulação de pigmentos, esmaltes, tintas e corantes. Em virtude deste vasto espectro de utilidades, os metais são introduzidos nos sistemas aquáticos por várias fontes e sob diferentes formas químicas. Quando a água é poluída com íons de metais pesados, ela pode ser prejudicial e até mesmo causar a morte de algumas espécies. O lançamento destes metais nos cursos d'água pode levar à sua retenção por vários componentes aquáticos, com conseqüente ingestão pelos animais e pelo homem <sup>(1)</sup>.

### 1.3 – A legislação ambiental - padrões de qualidade

Diante da constatação do aumento da contaminação dos recursos hídricos, em todo o mundo, por muitas e diferentes espécies, com diversos graus de toxicidade, os países elaboraram legislação própria que regulamenta os padrões de qualidade da água, segundo o fim a que é destinada. Também os diversos efluentes, para que sejam

lançados nos corpos d'água, devem obedecer à legislação que impõe valores máximos permitidos para uma série de parâmetros biológicos, físicos e químicos.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução n. 357, de 17 de março de 2005<sup>(7)</sup>, estabelece os padrões de qualidade de corpos aquáticos, bem como de lançamentos de efluentes. As águas residuais, após tratamento, devem atender aos limites máximos e mínimos estabelecidos por esta resolução, e os corpos d'água receptores não devem ter sua qualidade alterada. É importante salientar que é possível utilizar a legislação específica de cada estado, desde que a mesma seja mais restritiva que a federal. Neste trabalho será abordada apenas a legislação federal.

O padrão de lançamento de efluentes pode ser excedido desde que os padrões de qualidade dos corpos d'água sejam mantidos e com autorização do órgão fiscalizador estadual, resultante de estudos de impactos ambientais. É também importante salientar que não é permitida a diluição de águas residuais com o objetivo de atender aos padrões de lançamento.

A origem da água residual a ser tratada pode ser doméstica, industrial ou uma mistura de ambas. O nível de tratamento desejado ou exigido por lei depende das características do próprio esgoto e do padrão de lançamento, ou ainda se a água residual tratada for reutilizada. De um modo geral, o que se deseja remover das águas residuais é matéria orgânica (como corantes), sólidos em suspensão, compostos tóxicos (como metais pesados), compostos recalcitrantes, nutrientes (nitrogênio e fósforo) e organismos patogênicos. Assim, dependendo da concentração e do tipo do composto poluente, é necessária a utilização de diversos níveis de tratamento para atingir o grau de depuração desejado ou exigido<sup>(6,7)</sup>.

Um outro aspecto a ser considerado é a reutilização da água. A Lei Federal nº9433/97 que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, estabeleceu que serão cobrados o uso da água e o lançamento de efluentes em corpos hídricos em todo o país. É crescente, portanto, a preocupação dos consumidores industriais em reduzir o volume de água utilizada. Neste contexto, o reuso de água no processo produtivo torna-se uma das metas a ser alcançada<sup>(7)</sup>.

#### 1.4 – Relevância e objetivos

Diante de todo um quadro que evidencia as graves conseqüências para o meio-ambiente e para os homens, decorrentes da poluição das águas, cresceu de maneira significativa em todo o mundo a busca por soluções que eliminem ou diminuam a presença de poluentes nos recursos hídricos. No século passado, alguns métodos foram estabelecidos para remover as espécies poluidoras dos efluentes industriais e dos esgotos domésticos. Estes métodos, em geral conhecidos como *tratamentos convencionais de efluentes*, têm por base a remoção dos poluentes através de processos químicos, físicos ou biológicos. Cada um apresenta vantagens e desvantagens, mas os custos elevados de implantação e de operação de alguns destes processos talvez sejam as maiores causas que impedem o seu uso em larga escala nas indústrias de diversos países. Além disso, é preciso reconhecer que não há um processo único, apropriado a todas as atividades industriais, nem adequado a todas as realidades dos diferentes países.

Como a maioria das indústrias usa tratamentos convencionais, a geração de resíduos - na maioria das vezes lodos químicos e biológicos contaminados - tem afetado de forma negativa a imagem das empresas perante os seus clientes e a, comunidade. As empresas precisam adaptar-se às exigências dos importadores, a redução de conflitos com, órgãos de fiscalização ambiental e a diferenciação em relação aos concorrentes. Esses são alguns dos motivos para as indústrias adotarem uma postura mais pró – ativa em relação ao meio ambiente. A certificação das empresas brasileiras, através das normas da série ISO 14000, é outro indicador de que elas estão mais atentas para as questões ambientais, seja por pressões do mercado externo ou pela legislação ambiental. A questão ambiental começou, portanto, a fazer parte da gestão empresarial, principalmente das empresas de inserção internacional – seja por meio de exportações, de participação acionária estrangeira, de filiais de multinacionais ou da dependência de financiamentos de bancos internacionais, que condicionam os empréstimos a relatórios de impacto ambiental (RIMA) <sup>(8)</sup>

Como a preocupação ambiental vem crescendo por parte dos governos e a legislação tem se tornado cada vez mais rigorosa, as indústrias têm procurado adequar-se às leis utilizando equipamentos e processos de tratamentos mais eficazes para os resíduos gerados.

Nesse sentido, cresce a importância do desenvolvimento de novos tratamentos e processos para reduzir a níveis mínimos as quantidades dos contaminantes presentes nos resíduos e efluentes, diminuindo a contribuição para a poluição dos recursos hídricos e dos solos nas regiões de entorno das indústrias. Para isto, muitas indústrias buscam investir em estudos que viabilizem o tratamento de seus efluentes sem onerar muito seu produto final <sup>(9)</sup>.

Uma das alternativas mais atraentes para a descontaminação dos efluentes tem sido considerada a retenção em uma fase sólida, isto é, a *sorção* em um material sólido apropriado. Nos últimos anos, especial atenção tem sido dedicada ao estudo de novos sistemas de sorção para a descontaminação ambiental. O uso de materiais naturais tem sido particularmente avaliado como uma alternativa viável para a recuperação ambiental; inúmeras aplicações são encontradas na literatura para *biomateriais* como algas, fungos e bactérias, onde é explorada a elevada afinidade que estes materiais apresentam para diferentes espécies químicas <sup>(10-12)</sup>.

Mais recentemente, biomassas vegetais têm sido estudadas quanto à capacidade de remover espécies inorgânicas, como os íons dos metais pesados, ou compostos orgânicos, como os corantes, de soluções aquosas <sup>(13-17)</sup>.

Estas biomassas, disponíveis em grandes quantidades no ambiente, em produtos desperdiçados nas atividades agrícolas ou, ainda, como subprodutos de alguns processos industriais, constituem materiais sorventes sólidos interessantes por apresentarem baixo custo e elevada eficiência, além de contribuir para a redução do acúmulo de resíduos <sup>(18)</sup>.

Várias biomassas de origem vegetal têm sido utilizadas como sorventes em processos de remoção de contaminantes ambientais. Entre elas, como exemplos, o talo do girassol tem sido utilizado na remoção de corantes de efluentes das indústrias têxteis, e o farelo de arroz, na forma de carvão ativado, usado também na remoção de corantes têxteis <sup>(14)</sup>. O carvão ativado oriundos de cascas de nozes e ativação com ácido fosfórico apresenta desempenho satisfatório na adsorção de íons metálicos tais como Cu(II), Pb(II) e Zn(II) <sup>(19)</sup>. As cascas do pinheiro e o carvão ativado obtido da película da semente da palma foram propostos na remoção de hidrocarbonetos e fenol, respectivamente, de efluentes industriais <sup>(15,16)</sup>. Resíduos de chá e de café, cascas de nozes e madeira foram propostos para a remoção de metais pesados <sup>(16)</sup>. Boas revisões

dos materiais sólidos não convencionais propostos para a descontaminação de efluentes foi apresentada por BAILEY ET AL (1999)<sup>(21)</sup> e por CRINI (2006)<sup>(22)</sup>.

Um outro aspecto interessante quanto ao uso das biomassas vegetais está relacionado ao aumento na capacidade de retenção espécies químicas, principalmente íons metálicos, quando a biomassa é modificada quimicamente. MARSHALL (1999) e colaboradores demonstraram isto quando submeteram cascas de soja a uma extração alcalina (NaOH), seguida de uma etapa de modificação química com ácido cítrico em temperatura elevada, e observaram o aumento da capacidade da biomassa em reter cádmio e cobre. VAUGHAN ET AL (2001) aplicaram o mesmo tratamento químico em sabugo de milho e demonstraram que, dependendo do metal (Cd, Cu, Zn ou Ni) investigado e do tratamento utilizado, a capacidade de retenção do material é equivalente ou melhor à de determinadas resinas comerciais<sup>(23-24)</sup>.

A *Luffa cylindrica* é uma biomassa vegetal muito utilizada nos serviços domésticos, especialmente na lavagem de louça, justificando alguns nomes que lhe são atribuídos (esfregão e lava-pratos). Atualmente, é também utilizada algumas vezes na fabricação de pneumáticos. Como alimento, embora raras vezes mencionado no Brasil, é usado o fruto ainda não completamente desenvolvido, preparado com manteiga, sal e pimenta<sup>(25)</sup>.

O fruto maduro e seco da *Luffa cylindrica* é um material natural, biodegradável, constituído de redes fibrosas, com alto grau de porosidade e altos volumes específicos dos poros, apresentando propriedades físicas estáveis, e sendo atóxico e de baixo custo. Este material tem sido utilizado como excelente suporte para a imobilização das células das plantas e de microorganismos tais como fungos, leveduras ou bactérias. A capacidade de imobilização de plantas foi comparada àquela apresentada pela espuma de poliuretano, tendo sido observado que a *Luffa cylindrica* tem quase a mesma eficiência da espuma<sup>(26)</sup>.

Biomassas vegetais são constituídas principalmente por materiais lignocelulósicos contendo basicamente celulose, lignina e hemicelulose, que são compostos macromoleculares. Em menor proporção, as biomassas apresentam componentes de baixa massa molar classificados como compostos orgânicos ou extrativos, tais como terpenos, ceras, flavonóides, ácidos graxos, gorduras, hidrocarbonetos, esteróides e, também, constituintes inorgânicos ou substâncias

minerais como sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, de potássio e de magnésio, entre outros. A celulose e a lignina são as substâncias orgânicas naturais mais abundantes e a maior fonte de compostos aromáticos.

O teor de celulose, principal componente da parede celular dos vegetais, varia entre 40-50% (madeira) e 99% (algodão). A principal função da celulose nas plantas é formar a base da parede celular, agindo como suporte estrutural. A estrutura da molécula de celulose pode ser observada na Figura 5, apresentando os diferentes grupos funcionais presentes.

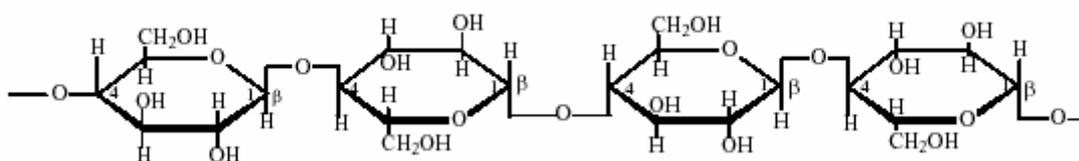


Figura 5– Parte central da molécula de celulose.

A reatividade dos materiais celulósicos e as propriedades dos materiais modificados são fortemente influenciadas pelas características químicas e físicas da celulose no material *in natura*. A estrutura de celulose, a presença de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, a cristalinidade, o tamanho e a estrutura do cristal, as interações com água, a distribuição de massa molar, e a presença de ligninas e hemiceluloses são alguns dos fatores determinantes da reatividade dos materiais celulósicos.

As hemiceluloses, ao contrário da celulose, são amorfas *in natura*; portanto, a maioria dos agentes químicos atinge mais facilmente as hemiceluloses que a celulose, já que esta não possui regiões cristalinas. No entanto, as hemiceluloses podem perder substituintes e sofrer cristalização induzida, com formação de fortes ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas de cadeias adjacentes.

A lignina, composto amorfo e ramificado existente nos vegetais lenhosos, tem por função atribuir rigidez à parede celular, e impedir sua degradação enzimática. Os grupos funcionais mais importantes encontrados em ligninas são os grupos metoxila (-OCH<sub>3</sub>), hidroxilas fenólicas e alifáticas (-OH), carbonilas (R-CO-R) e carboxílicos

(-COOH), éteres aromáticos ou alifáticos (R-O-R), ésteres (-COO-R) e insaturações (C=C) <sup>(27)</sup>.

Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento de procedimentos mais acessíveis para a descontaminação dos sistemas aquáticos, utilizando materiais sorventes abundantes e de baixo custo, este trabalho avalia o uso da *Luffa cylindrica* como biomassa em processos de remoção de íons metálicos e corantes de efluentes.

---

## CAPÍTULO 2 – CORANTES TÊXTEIS

“A Terra é azul!” Essa foi a exclamação do primeiro homem a ver o nosso planeta do espaço, o russo Yuri Gagarin. Ele poderia ter dito muitas outras coisas. Algo como a Terra é redonda, ou que o planeta parece uma pequena bola perdida no infinito. Mas Gagarin preferiu gritar que a Terra é azul<sup>(28)</sup>. A reação de Gagarin revela o fascínio que a cor exerce sobre a humanidade. Há mais de vinte mil anos o homem utiliza as cores, sendo o primeiro corante de que se tem conhecimento o *Negro de Fumo* (Carbon Black). Com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descobertos<sup>(29)</sup>. Em todas as épocas da História da humanidade, corantes e pigmentos foram objetos de atividades comerciais. Hoje, milhares de compostos diferentes são vendidos, substâncias que podem ser orgânicas ou inorgânicas e que dão cor a nossas roupas, papéis, casas, carros, alimentos ou lábios<sup>(28)</sup>. Na atualidade, a importância da cor para o homem é inegável. A partir do século passado, os corantes sintéticos passaram a ser cada vez mais utilizados nas indústrias gráficas, fotográficas, alimentícias, cosméticas, têxteis e, também, como aditivos em derivados de petróleo. Aproximadamente dez mil diferentes corantes e pigmentos utilizados usados industrialmente, o que corresponde a um consumo anual de aproximadamente  $7 \times 10^5$  ton no mundo e 26500 ton somente no Brasil<sup>(30)</sup>.

### 2.1 – Corantes têxteis

A origem dos corantes têxteis é incerta, mas há indicações de seu uso pelo homem desde épocas muito remotas – sua presença foi detectada em amostras de tecidos de tumbas egípcias e antigos hieróglifos datados de 2500 a.C. Até a metade do século 19, só havia pigmentos naturais, provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, cujas fórmulas de extração e aplicação eram guardadas secretamente<sup>(31)</sup>, e muitos corantes naturais utilizados na Antiguidade ainda são atualmente empregados. Exemplos são o índigo, conhecido pelos egípcios e extraído da planta homônima (*Indigofera tinctoria*); a alizarina, um corante extraído da raiz de uma planta típica da Europa (*madder*), e a henna, utilizada até mesmo na indústria de cosméticos. O Brasil deve seu nome a uma árvore – pau-brasil – da qual era extraído um pigmento capaz de tingir tecidos com cores fortes, como vermelho, rosa ou marrom<sup>(28)</sup>.

A grande revolução na história dos corantes ocorreu quando o químico inglês William H. Perkin, produziu em 1856, o primeiro corante sintético, denominado malva, através da oxidação da fenilamina (anilina) com dicromato de potássio. Foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala<sup>(31)</sup>.

Corantes e pigmentos são espécies químicas complexas e frequentemente não é possível associá-los a uma fórmula química, pois alguns são, de fato, misturas de vários compostos e outros não apresentam estrutura química definida. Por esta razão a nomenclatura química usual é raramente utilizada para os corantes, que são identificados pelos nomes comerciais. Para identificar os corantes comercializados com diferentes nomes é utilizado o Colour Index (CI), uma publicação da American Association of Textile Chemists and Colorists, e da British Society of Dyers and Colorists contendo uma relação de nomes e números que designam os diferentes corantes. Atualmente estão registrados mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil. Tal diversidade é justificada pelo sucesso comercial dos produtos têxteis que passam por um processo de tingimento. Para atender a um mercado cada vez mais exigente, a indústria têxtil tem investido no desenvolvimento de corantes com propriedades específicas, favorecendo um elevado grau de fixação da cor em relação à luz, à lavagem e à transpiração, mesmo após o uso prolongado. Para alcançar esta qualidade, os corantes devem apresentar viabilidade econômica associada à elevada afinidade pela fibra, uniformidade na coloração e boa resistência ao desbotamento<sup>(28)</sup>. Como a demanda é muito grande e diversa, os químicos são desafiados a produzir corantes e pigmentos com propriedades particulares; este é um grande campo de pesquisa da química, sendo que vários pesquisadores brasileiros trabalham nesta área.

Há diferenças entre *corantes* e *pigmentos*. Estes são praticamente insolúveis no meio no qual são aplicados; por outro lado, os corantes são aplicados em vários substratos (tecidos, papel, couro, entre outros) a partir de um meio líquido no qual são completa ou parcialmente solúveis<sup>(32)</sup>. As moléculas dos corantes têxteis apresentam dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Os corantes têxteis são compostos orgânicos que conferem determinada cor a uma fibra (substrato) sob condições de processo pré-estabelecidas, reagindo ou não com o material durante o tingimento. Em geral, cada tipo de fibra exige o uso de um determinado tipo de corante. Existem centenas de corantes

conhecidos na literatura, que são classificados por sua estrutura química (antraquinona, azo, nitro, entre outros.) ou de acordo com o métodos pelos quais são fixados à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação à fibra têxtil são mostrados na Tabela 1 <sup>(29,33)</sup>.

Tabela 1- Classificação dos corantes têxteis segundo a utilização por substrato <sup>(34)</sup>.

Classe	Característica	Aplicação
Ácidos	Corantes aniônicos, solúveis em água	Nylon, seda, couro, lã
Básicos	Corantes catiônicos	Papel e fibras acrílicas
Diretos	Aplicados diretamente sobre as fibras em banhos aquosos neutros ou alcalinos; menor perda durante a aplicação, menor teor no efluente	Lã e seda; também utilizados em algodão e rayon
Dispersos	Insolúveis em água, aplicados na forma de fina dispersão coloidal que forma solução sólida com as fibras	Acetato, poliéster, nylon
A cuba ou Vat	Praticamente insolúveis em água, são aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original, insolúvel	Algodão, rayon e linho
Sulfurosos	Insolúveis, aplicados após redução com sulfeto de sódio; apresentam resíduos tóxicos.	Fibras celulósicas
Reativos	Contêm grupos reativos capazes de formar ligações com a fibra celulósica	Algodão, lã, celulose

Fonte: Adaptado de GUARATINI, 2000

O algodão é, atualmente, a fibra mais comercializada no mundo e, com isto, a classe dos corantes reativos vem se destacando dentre os corantes de maior utilização. Os corantes reativos representam 33% do mercado mundial de corantes, seguidos pelos corantes sulfurosos (21%) e pelos corantes diretos (18%), conforme mostra a Figura 06<sup>(33)</sup>.

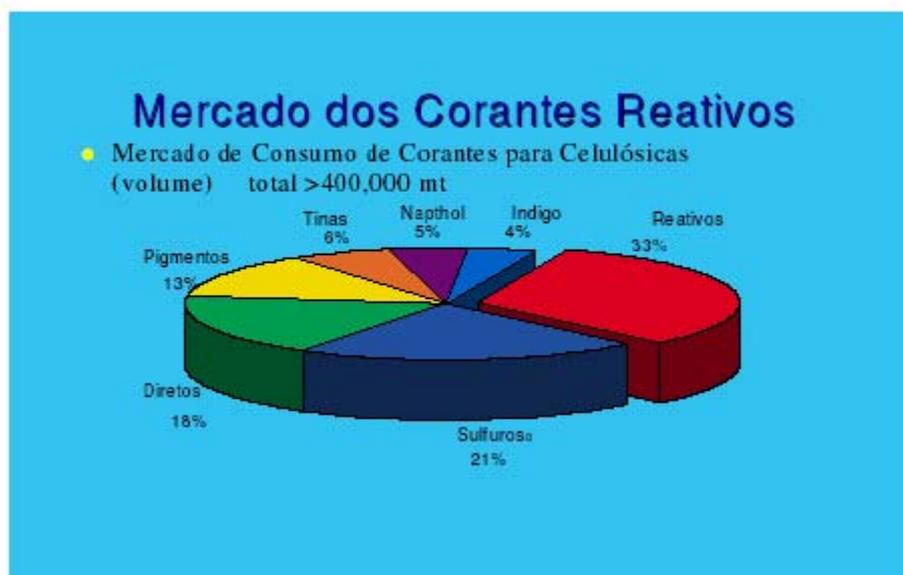


Figura 6 - Mercado mundial de corantes reativos por tipo de processo. (Fonte: Ciba, 2001)

## 2.2 – A indústria têxtil

O setor têxtil representa um dos mais antigos do país e do mundo (século XVIII). Até 1950, este setor não apresentou grande mudança tecnológica, mas, após esta década, ocorreu mudanças significativas no âmbito industrial e comercial. Isso foi devido principalmente a fatores como a concorrência, a incorporação de novos métodos e tecnologias no processo produtivo e a migração para países com legislação ambiental menos rigoroso. No Brasil, a indústria têxtil teve importante papel no desenvolvimeto da política industrial nacional, pois foi com este segmento industrial que o país iniciou seu processo de industrialização. Atualmente, as empresas do ramo têxtil são, em sua maioria, de pequeno ou médio porte, mas 80-90 % do faturamento e da produção do setor têxtil correspondem à atividade de grandes indústrias. A região Sudeste é destaque neste setor, seguida pelas regiões Sul e Nordeste<sup>(29)</sup>. Os estados de Santa Catarina e São

Paulo são os maiores pólos têxteis em volume de produção do Brasil. Sendo responsáveis pela geração de inúmeros empregos diretos e indiretos, as indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira e, também, na qualidade de vida da população que atua neste setor<sup>(35)</sup>.

Contando hoje com aproximadamente cinco mil indústrias, ocupando o 24º lugar entre as atividades industriais de maior importância no Brasil, o 5º lugar em geração de empregos diretos e o 6º lugar em faturamento, as indústrias têxteis são um dos maiores segmentos industriais não só no país, mas também no mundo<sup>(36)</sup>.

Sob a ótica ambiental as indústrias têxteis apresentam um grande potencial de poluição, como consequência do elevado consumo dos corantes de aditivos durante as diversas etapas de tingimento e de armazenagem. Todos os reagentes que encontram uso nos processos têxteis, inclusive os corantes, sejam orgânicos ou inorgânicos, têm composição muito variada; particularmente os corantes, espécies responsáveis pela cor das águas residuárias, são misturas de produtos estáveis e, muitas vezes, de difícil biodegradação. Portanto, as indústrias têxteis são, comumente, responsáveis pela geração de efluentes apresentando níveis elevados de cor, da demanda química de oxigênio e de sólidos em suspensão.

É importante ressaltar que o que mais prejuízo traz às indústrias têxteis é o elevado consumo de água, fazendo com que esse segmento ocupe o 4º lugar mundial entre indústrias com alto potencial poluidor. O maior consumo de água e, conseqüentemente, uma maior geração de efluentes estão relacionados às etapas de lavagem, tingimento e acabamento, e a carga poluente presente no efluente têxtil é diretamente relacionada ao tipo de fibra utilizada no tecido cru<sup>(37-39)</sup>.

### 2.2.1 – O processo de beneficiamento têxtil

A indústria têxtil compreende um grupo de diversos estabelecimentos que produzem e/ou processam produtos têxteis e correlatos, como fibras, fios e tecidos para posterior utilização em vestuários, decoração ou bens industriais. Os estabelecimentos têxteis recebem e preparam as fibras, transformando-as em fios, telas ou linhas para costura, convertem os fios em tecidos ou produtos relacionados e tingem estes produtos nas várias etapas da produção. (EPA 2002). Como o processo de transformar a fibra

bruta em peças de vestuário (ou outros produtos relacionados) é complexo, a grande maioria das fiações especializa-se em um ou mais destes estágios do processo industrial.

O processo produtivo da cadeia têxtil tem início com a transformação da matéria-prima, as fibras, em fios na etapa de *fiação*; em seguida, os fios são transformados em tecidos na etapa de *tecelagem* e, por fim, os tecidos são tratados para adquirirem as características como toque, impermeabilidade, estabilidade dimensional na etapa do beneficiamento. As fibras têxteis podem ser de origem natural (animal ou vegetal) ou manufaturada (sintética). O algodão destaca-se como fibra de origem natural, sendo uma matéria-prima básica de grande importância, devido às suas características de absorção de água, conforto e preço acessível. A partir da tecelagem, seguem-se as seguintes etapas, conforme o fluxograma apresentado na Figura 07.

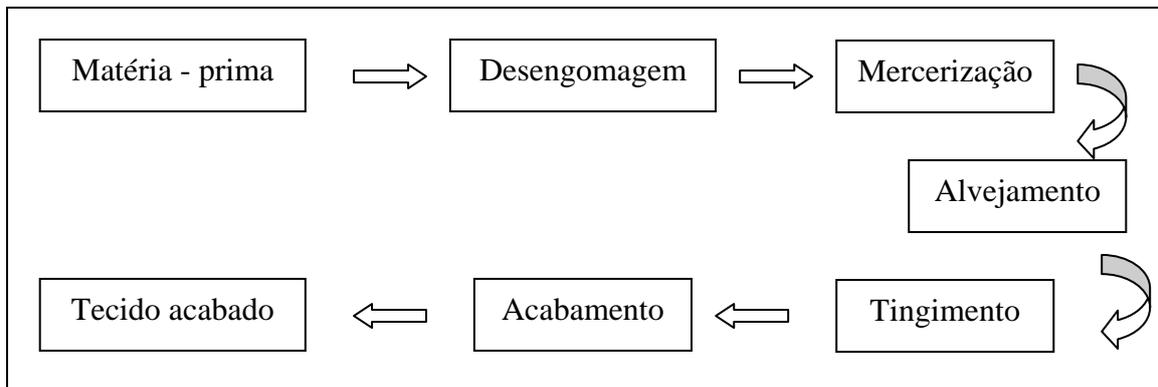


Figura 07 - Fluxograma dos beneficiamentos.

- Desengomagem, visando a remoção da goma aplicada anteriormente para a tecelagem;
- Mercerização, objetivando proporcionar ao material celulósico brilho acentuado, maior afinidade aos corantes, toque mais macio, maior resistência mecânica, maior absorção e encolhimento; esta etapa é realizada exclusivamente em tecidos de algodão;
- Alvejamento, para eliminar ceras, graxas, substâncias solúveis e a pigmentação amarelada das fibras, preparando o substrato têxtil para os tratamentos subseqüentes, como tingimento ou estampagem;
- Tingimento, quando é adicionada a cor para aumentar o valor do produto;
- Acabamento, visando melhorar aparência, brilho, toque, caimento, resistência, estabilidade, e outras características do produto<sup>(29)</sup>.

### 2.2.2 - O processo de tingimento

O tingimento de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e apresenta hoje uma enorme disponibilidade comercial de corantes. A tecnologia moderna no tingimento consiste de etapas escolhidas segundo a natureza e as características estruturais da fibra têxtil, a classificação e a disponibilidade do corante para aplicação, as propriedades de fixação no material a ser tingido, e ainda observando considerações econômicas, entre outras. Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final, e o tingimento pode ser realizado por processos contínuos ou descontínuos. No processo contínuo, o tecido, depois de impregnado em um banho contendo corantes, é espremido entre dois rolos e seco. No processo descontínuo, o tecido fica em um movimento de vaivém, enrolando-se e desenrolando-se entre dois cilindros, ao mesmo tempo em que passa por um tanque contendo as tintas e produtos auxiliares. Os corantes são fixados á fibra através de reações químicas como também pode ocorrer a insolubilização dos mesmos. Entretanto, todo processo de tingimento envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para a retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes. Gerando uma grande quantidade de despejos bem variadoa, por causa dos diferentes tipos de corantes e da maneira pela qual são aplicados possui forte coloração e, alguns, podem ser tóxicos. Sua DBO é geralmente baixa, mas pode atingir 37% da carga total em algumas fábricas. Dos produtos químicos utilizados no processamento têxtil 90% são removidos do tecido. As maiores perdas vêm dos banhos não completamente esgotados e dos corantes não fixados às fibras. Os efluentes do processo de tingimento possui alto teor de metais, sais, surfactantes e outras substâncias orgânicas utilizadas como coadjuvantes, sulfetos, acidez ou alcalinidade, e solventes, além da cor propriamente dita. A quantidade e qualidade destes poluentes dependem do tipo de corante utilizado<sup>(34)</sup>.

A hidrólise dos corantes reativos apresenta uma reação desfavorável no banho de tingimento levando a uma menor quantidade de corante ligado covalentemente á fibra de celulose. O mecanismo da hidrólise alcalina é o idêntico ao que leva à formação de ligações covalentes entre o corante e as fibras, e depende de vários fatores: estrutura do corante (grupo cromóforo, grupo reativo), da temperatura, do pH do meio e do estado

físico da solução de corante. A hidrólise ocorre rapidamente em pH acima de 11 e temperatura acima de 60°C, e foi observado que não ocorre hidrólise em pH próximo de 7 e temperatura na faixa de 20 a 40° C<sup>(35)</sup>.

Nos processo de tingimento de fibras têxteis, além dos corantes encontram-se presentes outras substâncias tais como: sequestrantes, carregadores, entre outros, que permite que ocorra o fenômeno de adsorção do corante com o tecido<sup>(40)</sup>.

### 2.3 - Poluição

O processamento têxtil é gerador de grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Os efluentes corados quando lançado nos rios podem causar sérios problemas de contaminação ambiental, diminuindo a transparência da água, e conseqüentemente, inibindo a penetração da radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética. Esses efluentes são: pobre em oxigênio, ricos em metais pesados, como cromo, cobre e zinco, com valores de pH variando de entre o ácido e o alcalino, deficientes em nutrientes e temperatura elevada<sup>(41)</sup>.

De acordo com a demanda do consumo por diferentes tecidos e cores; novas técnicas e processos são desenvolvidos. Com isso, gera diferentes despejos<sup>(35)</sup>.

A composição média dos efluentes da indústria têxtil pode ser dada por: sólidos totais na faixa de 1000 a 1600 mg L<sup>-1</sup>; DBO, de 200 a 600 mg L<sup>-1</sup>; alcalinidade total de 300 a 900 mg L<sup>-1</sup>; sólidos em suspensão, de 30 a 50 mg L<sup>-1</sup>. Essa caracterização da composição do efluente dependente do processo e do tipo de fibra processada. No processamento de fibras de algodão, por exemplo, os despejos líquidos produzidos e suas características são apresentados na Tabela 2<sup>(32)</sup>.

Tabela 2 – Características dos despejos do processamento do algodão (EPA,1978)

Processo	Composição	DBO (mg L <sup>-1</sup> )	pH	Quantidade de água usada (l/Kg processado)
Degomagem	Glicose da hidrólise do amido, PVA solúvel e CMC solúvel	200 à 5200	6 à 8	2,5 à 20,8
Mercerização	Soda cáustica	50 à 800	5,5 à 14	16,7 à 309,0
Alvejamento	Agentes oxidantes: hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio	100 à 1700	8,8 à 12	2,5 à 124,5
Tingimento	Corantes e auxiliares de tingimento	60 à 600	6 à 12	41,8 à 250,6
Acabamento	Amido, resinas, surfactantes,etc.	20 à 500	6 à 8	12,5

#### 2.4 – Tratamento de efluentes têxteis para remoção da cor.

Existem diferentes tipos de tratamentos de efluente, os quais podem ser divididos em biológico, químico e físico como pode ser observado no fluxograma da figura 8. Esses métodos possuem vantagens e desvantagens. Mas, devido ao custo, os métodos convencionais não são aplicados em larga escala industrial. Na prática, devido à natureza complexa dos efluentes da indústria têxtil e utilizado uma combinação de diferentes métodos para alcançar a qualidade da água desejada <sup>(42)</sup>.

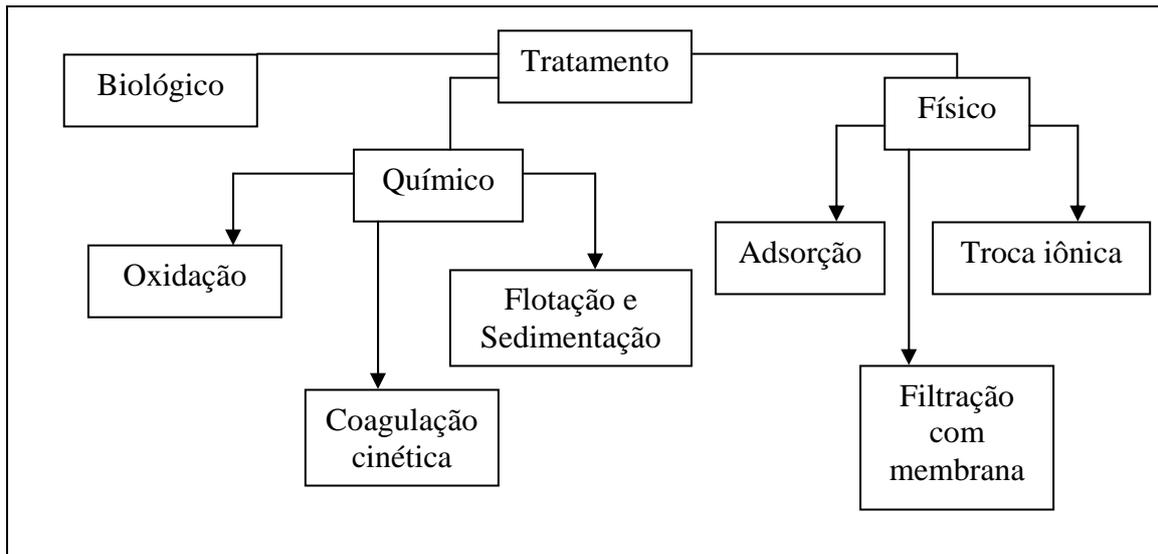


Figura 08 – Fluxograma dos métodos para a remoção de poluentes de efluentes.

#### 2.4.1- Métodos biológicos

Os processos biológicos são fundamentados na utilização de microorganismos, os quais proliferam na presença dos resíduos, utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio. São utilizados desde 1987 na Inglaterra e, a partir de 1910, no Brasil. Os principais processos biológicos utilizados em rotinas de tratamento são fundamentados em processos de oxidação biológica aeróbia (ex: sistemas de lodos ativados, filtros biológicos, valos de oxidação e lagoas de estabilização), anaeróbia (reatores anaeróbios de fluxo ascendente) e mista (digestão do lodo e fossas sépticas). Dentre as várias alternativas biológicas desenvolvidas, o sistema de lodos ativados tem um lugar de destaque, em função da sua elevada capacidade para remoção de DBO em tempos relativamente pequenos e alta eficiência<sup>(9)</sup>.

Santos e Santaella utilizando um sistema de lodos ativados por batelada com aeração prolongada no tratamento de efluente têxtil observaram redução de 67%, 74% e 81% de DQO, após 10h, 15h e 20h, respectivamente. Foi observada que parte dos corantes ficaram adsorvidos no lodo, reduzindo em 10% da cor presente no efluente após o tratamento. O'Neil et al observaram que os sistemas aeróbios não são eficientes na remoção da cor. Grande parte dos corantes adsorve-se à biomassa, e a eficiência de remoção da cor é da ordem de 10% a 30%<sup>(9)</sup>.

No entanto, os métodos biológicos são geralmente restritos. Pelo fato de ser limitado pela sensibilidade das variações diurnas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e, também, é menos flexível em projetos e operações, o qual requer uma grande extensão de área<sup>(42)</sup>.

#### 2.4.2- Métodos Químicos

Em tratamentos de despejos, os métodos químicos podem ser utilizados para remover material coloidal, cor e turbidez, odor, ácidos, álcalis, metais pesados e óleos. Além disso, os reagentes químicos são utilizados para neutralizar ácidos e álcalis. Para o tratamento de efluentes têxteis, os processos químicos são baseados na reação do corante com algumas substâncias que o convertam em outras substâncias ambientalmente menos prejudicial. Dos diversos tipos de processos químicos existentes, destacam-se: oxidação (ozônio, cloro, fotoquímica), processo eletroquímico, coagulação eletrocinética, flotação e sedimentação. 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 um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos<sup>(42)</sup>.

##### 2.4.2.1– Oxidação

Os corantes modernos são resistentes a condições moderadas de oxidação, como ocorre em sistemas de tratamento biológico. Então, para remover a cor e preciso utilizar agentes oxidantes mais poderosos, tais como cloro, ozônio, UV/peróxido, UV/ozônio ou outras técnicas oxidantes ou combinações de técnicas<sup>(42)</sup>.

As técnicas de degradação química baseiam-se na reação oxidativa pelo cloro ou ozônio. A destruição dos corantes utilizando ozônio é mais eficiente do que aquelas com cloro. Além de apresentarem a vantagem de não produzir íons inorgânicos, como no tratamento com cloro. O método é baseado na clivagem das moléculas dos corantes em processos catalíticos ou radiações ultravioletas. Tais técnicas podem ser usadas em

grandes vazões de efluentes, sendo razoavelmente rápidas, porém apresenta custo elevado<sup>(33)</sup>.

O método de degradação baseado em reações fotoquímicas tem se mostrado importante como etapa primária na degradação de alguns corantes. O uso de radiação eletromagnética para produzir intermediários mais reativos, para desencadear a degradação subsequente mais rápida ou mais eficiente, tem sido utilizado para melhorar sua aplicação como método de tratamento<sup>(33)</sup>.

#### 2.4.2.2- Tratamento eletroquímico

É um método poderoso de controle de poluição, oferecendo uma alta eficiência de remoção. Este processo não necessita adicionar nenhum tipo de produto químico, previnem a produção de subprodutos indesejáveis. Os reatores eletroquímicos são compactos e a operação são simples. O método eletroquímico é um método economicamente possível e têm uma boa eficiência na remoção de cor bem como a degradação de poluentes recalcitrantes<sup>(42)</sup>.

#### 2.4.2.3- Coagulação eletrocinética

Na coagulação eletrocinética têm sido publicados alguns trabalhos mostrando uma boa eficiência na remoção de corantes diretos com sulfato ferroso e cloreto férrico, mas não é um método adequado para remover corantes ácidos. Algumas das limitações são os altos custos de produtos químicos para a precipitação e o ajuste de pH. Outro inconveniente da coagulação eletrocinética é a geração e dificuldade de desfazer do lodo inorgânico produzido, que antigamente, era permitido ser enviado para os aterros sanitários ou inviavelmente incinerado, pois sobriaria um resíduo inorgânico não biodegradável<sup>(32)</sup>.

#### 2.4.2.4- Flotação e Sedimentação

Este processo de tratamento apresenta elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, se mostram deficientes na remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos<sup>(35)</sup>.

#### 2.4.3- Métodos físicos

Os tratamentos físicos procuram a remoção do corante por meio de retenção deste em algum meio adsorvente ou filtrante. Em geral, os principais tratamentos físicos estão representados por filtração por membrana (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise), troca iônica e técnica de adsorção.

##### 2.4.3.1- Filtração por membrana

A filtração por membrana (osmose reversa) produz uma solução concentrada de corantes, removendo o corante do efluente aquoso. A desvantagem do método é o alto custo de instalação e a reposição periódica da membrana e a possibilidade de entupimento da mesma<sup>(42)</sup>.

##### 2.4.3.2- Troca iônica

O processo de troca iônica pode remover dos efluentes tanto corantes aniônicos quanto catiônicos, o efluente líquido passa através de um leito de resina de troca iônica. Um processo combinado envolvendo adsorção sobre polímeros e troca iônica, foi testado com sucesso na remoção de corantes ácidos, básicos, reativos e diretos, de efluentes aquosos. No entanto, este processo é pouco eficiente na remoção de corantes dispersos. O polímero pode ser regenerado com metanol, mas produziu um efluente que também deve ser tratado<sup>(32)</sup>.

#### 2.4.3.3- Técnica de adsorção

O processo de adsorção é economicamente viável e produz um produto de alta qualidade. A descolorização é o resultado de dois mecanismos, a adsorção e a troca iônica, e é influenciada por muitos fatores físico-químicos. O primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo. Carvão ativado tem alta capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção. Esta capacidade é devida à estrutura dos poros, o que dá ao adsorvente uma grande área superficial, e também à natureza química, permitindo que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico para melhorar suas propriedades. Entretanto, a obtenção e a regeneração do carvão ativado possui um alto custo e baixa eficiência com corantes dispersos e a cuba. Recentemente, devido a estes inconvenientes encontrados no uso do carvão ativado, as pesquisas se intensificaram interessadas em produzir adsorventes alternativos para substituir o carvão ativado. Custo é, na verdade, um importante parâmetro para comparar os materiais adsorventes. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se este requer pouco processamento, é abundante na natureza ou é um subproduto ou um resíduo de outra indústria. Diversas publicações relatam o uso de casca de árvore, fly ash (cinzas volantes), pó de casca de nozes, terra vermelha, bauxita e outros, como adsorvente para remoção de corantes ácidos, básicos, dispersos e diretos. O uso de sub - produto como espiga de milho, argila, quitina, resíduos de agricultura, fibra de coco, pó da folha de Neem, bagaço de cana-de-açúcar, betonita e betonita modificada, para remoção de cor, tem sido interessante. Estes materiais são economicamente atrativos para remoção de cor em comparação ao carvão ativado, devido à sua grande disponibilidade e baixo custo, não tem necessidade de regeneração e ao mesmo tempo têm um alto potencial de remoção de cor<sup>(42)</sup>.

### **CAPÍTULO 3 – A presença de metais no ambiente e sua remoção**

Os metais apresentam uma longa e antiga intimidade com a história da humanidade. Ao longo do tempo, presentes nas ferramentas que permitiram grandes saltos evolutivos, nas artes e nas ciências, eles são, indubitavelmente, parceiros da presença humana no planeta.

Apesar de tanta e tão extensa convivência, nem todos os registros são positivos pois muitos metais, ao lado dos seus indiscutíveis benefícios, também estão associados a prejuízos tanto no plano coletivo como individualmente. Entretanto, esses aspectos negativos decorrem, na maioria das vezes, do uso inadequado que por varias vezes é feito para diferentes metais, em diversas situações<sup>(43)</sup>.

#### **3.1 – Metais pesados e o meio ambiente**

A industrialização aliada ao crescimento populacional acelerado e ao rápido desenvolvimento tecnológico, bem como a algumas atividades agrícolas, aumentou os riscos de contaminação dos ambientes naturais; na água, no solo, no ar e nos sedimentos têm sido introduzidas grandes quantidades de espécies metálicas, principalmente no último século. E embora os problemas de contaminação ambiental por metais tenham início ainda na Idade Média, com as atividades mineradoras, sem dúvida, foi a partir do século XIX, com o processamento de metais em indústrias químicas e de fundição, que a contaminação do ambiente por metais tornou-se mais significativa<sup>(44, 45)</sup>.

Na Tabela Periódica, os metais pesados constituem o Grupo III dos metais de transição, as séries dos actínídeos e dos lantanídeos, e alguns metalóides do Grupo IV (Arsênio, Telúrio e Selênio). As expressões ‘metais pesados’ e ‘metais de transição’ são com freqüência utilizadas como equivalentes, embora o termo “metais de transição” refira-se aos elementos do Grupo III. Em termos geológicos, os elementos traços (elementos presentes na crosta terrestre em concentrações iguais ou inferiores a 1000mg Kg<sup>-1</sup>) podem ser classificados como “pesados” ou “leves” em uma das definições, metais traços com densidade maior que 5g cm<sup>-3</sup> são denominados metais pesados<sup>(46,47)</sup>.

Ainda sob uma outra perspectiva, e dependendo do ângulo de interesse e de impacto, os metais podem ser divididos em metais pesados tóxicos, metais rádio-nucleares e metais preciosos. Em termos de tratamento ambiental, estas são as principais categorias responsáveis pela poluição do ambiente<sup>(48)</sup>.

As águas residuárias industriais freqüentemente contêm quantidades consideráveis de metais pesados, as quais trazem risco para a saúde pública e o ambiente se despejadas sem tratamento adequado no corpo receptor. As maiores fontes antropogênicas de metais pesados no ambiente incluem atividades de mineração e extração, indústrias de chapas metálicas, fábricas de tintas e pigmentos, indústrias de baterias (fabricação e recuperação), indústrias de materiais fotográficos, indústrias de componentes eletrônicos, indústrias de galvanoplastia, entre inúmeras outras atividades que, direta ou indiretamente, utilizam e/ou produzem materiais diversos<sup>(48)</sup>.

É importante ressaltar que os riscos à saúde humana decorrentes da presença de metais pesados no ambiente podem ser observados ainda que os níveis de concentração destas espécies sejam inferiores a partes por bilhão ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ ), uma vez que os níveis encontrados no organismo humano são determinantes dos danos causados<sup>(49)</sup>.

Os metais pesados podem ser encontrados em soluções aquosas sob diferentes formas, solúveis ou insolúveis no meio considerado. Os óxidos, hidróxidos, sulfetos e carbonatos da maioria dos metais pesados são insolúveis ou pouco solúveis em meio aquoso; por esta razão, a maioria dos sais utilizados nas diferentes atividades industriais, são cloretos, sulfatos e nitratos, bastante solúveis em água. Na forma dissolvida, os metais encontram-se, principalmente, como cátions (tais como Pb(II), Cd(II), Fe(II), embora alguns metais possam ser encontrados na forma de aniões (como cromo, arsênio, selênio). Um aspecto importante da presença de metais nos ambientes aquáticos diz respeito à forma com que a espécie metálica é encontrada na solução. Os elementos metálicos podem interagir com outras espécies dissolvidas, e isto significa que um metal pode estar presente em um corpo d'água em várias formas físico-químicas diferentes. A forma físico-química como um metal apresenta-se é chamada de especiação química. A importância da compreensão da especiação química de um elemento metálico deve-se ao fato dela influenciar as propriedades, a disponibilidade biológica e, conseqüentemente, a toxicidade do metal, tanto em águas naturais quanto em águas residuárias. Os metais pesados podem ser encontrados no ambiente na forma de íons

livres, ligados a um ligante em espécies complexas, retidos fisicamente ou quimicamente em uma superfície sólida, ou ainda na forma de um composto insolúvel. Os metais presentes em solução como íons livres são mais facilmente removidos dos efluentes do que quando presentes na forma de complexos. Portanto, o conhecimento de especiação química dos metais de interesse é de essencial importância para o estudo da descontaminação dos efluentes contendo espécies metálicas<sup>(1)</sup>.

Os metais apresentam algumas características importantes associadas à sua presença no meio ambiente. Uma destas características é a não biodegradabilidade, que pode ter consequências desastrosas decorrentes da persistência no ambiente. Um outro aspecto está relacionado ao transporte (mobilidade) dos metais, os quais, muitas vezes, podem ser detectados a grandes distâncias da fonte de contaminação.

Uma das razões para a preocupação relativa à presença de metais pesados no ambiente refere-se à possibilidade de bioacumulação nos organismos. Uma vez introduzidos no ambiente – nos cursos d'água ou nos solos e/ou sedimentos – além de provocar efeitos negativos permanentes nos ecossistemas, os metais pesados podem ser retidos por diferentes espécies de plantas e animais e entrar na cadeia alimentar atingindo, por fim, o ser humano<sup>(49)</sup>. No Brasil existem vários relatos de contaminação da água e de organismos aquáticos por metais, provocada pelo despejo de esgoto urbano e rejeitos da indústria petroquímica e metalúrgica; como o que ocorreu na Baía de Todos os Santos-BA e Guanabara-RJ. Também houve contaminação sem origem definida na Barra da Tijuca-RJ e, na contaminação do Complexo estuarino-lagunar de Iguape-Cananéia por Pb, oriunda da atividade mineradora no leito do Rio Ribeira de Iguape<sup>(50)</sup>.

Estes relatos são exemplos de poluição aquática e da bioacumulação de metais pesados em peixes, submetendo o homem a riscos maiores de contaminação mesmo quando os níveis encontrados na água aproximam-se daqueles quase não detectáveis. No caso dos moluscos bivalves, sendo estes organismos filtradores (que se alimentam através de um processo de filtração da água e retenção das partículas em suspensão, principalmente plânctons e microrganismos presentes na água), sofrem de maneira ainda mais intensa a bioacumulação dos metais pesados, tornando-se muitas vezes impróprios para o consumo humano. Vale ressaltar que os metais pesados estão entre as várias substâncias que podem provocar problemas de intoxicação humana pela ingestão

de alimentos contaminados, sendo que os contaminantes metálicos estão muitas vezes relacionados à descarga de efluentes industriais nos rios, lagos e oceanos<sup>(50)</sup>.

### 3.2 – Métodos utilizados na remoção de metais pesados

Os diferentes métodos desenvolvidos para a remoção e/ou recuperação de metais pesados presentes em rejeitos industriais podem ser considerados pertencentes a quatro classes de tecnologias: precipitação química, recuperação eletrolítica, sorção/troca iônica e extração com solvente/separação por membranas. O esquema apresentado na Figura 09, permite uma visão geral das várias possibilidades para a descontaminação de efluentes contendo metais. Embora seja correto afirmar que cada um desses métodos apresenta excelente desempenho quando aplicado em algumas situações particulares, também é verdadeiro o fato de tais métodos não serem universais – isto é, aplicáveis com sucesso em todas as situações; além disso, muitas vezes esses métodos não são economicamente viáveis, principalmente quando o efluente a ser tratado contém uma elevada concentração de espécies metálicas.

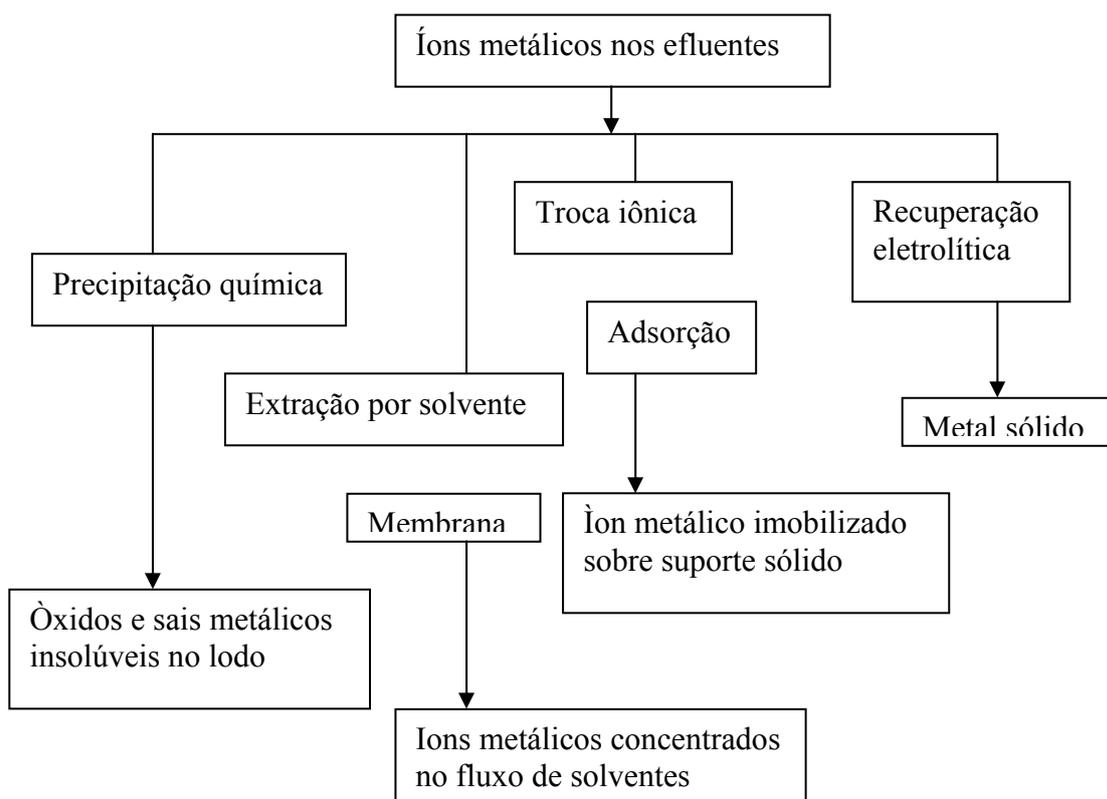


Figura 9 - Diferentes métodos para a remoção de espécies metálicas de efluentes<sup>(45)</sup>.

### 3.2.1 – Precipitação química

A técnica mais comum para a remoção de metais pesados de efluentes e rejeitos industriais tem sido a precipitação química, em geral utilizando carbonato ou hidróxido de sódio, ou hidróxido de cálcio. Uma vez que o pH é determinante da eficiência da precipitação química, o processo é limitado quando o efluente contém vários metais com solubilidades mínimas em uma faixa estreita de pH. A co-precipitação é, também, uma alternativa na qual vários metais podem ser retidos em flocos de hidróxido de alumínio ou de ferro, mas é preciso considerar que é gerada uma grande quantidade de lodo químico<sup>(46)</sup>.

A precipitação com cal mostrou-se eficiente e econômica na remoção de metais pesados, e a cal pode, ainda, ser utilizada na remoção por adsorção dos íons metálicos. O uso de carbonato de sódio na precipitação é mais interessante em comparação ao

hidróxido, uma vez que a precipitação dá-se em valores mais baixos de pH e a separação do sólido é mais rápida. Entretanto, a precipitação com carbonato é limitada devido à solubilidade dos carbonatos dos metais pesados<sup>(47)</sup>.

Muitos metais pesados formam sulfetos estáveis, tornando a precipitação como sulfeto uma alternativa para a sua remoção de efluentes. A precipitação dos sulfetos dos metais leva a uma menor concentração residual em comparação à precipitação com hidróxido, o precipitado decanta mais rapidamente e a desidratação é mais fácil. Entretanto, o resíduo sólido formado é volumoso e apresenta odor desagradável.

O processo de precipitação química pode ser bem sucedido para altas vazões de efluentes em uma indústria, bem como para altas concentrações de metais pesados. No entanto, apresenta limitações devido aos valores dos produtos de solubilidade dos sais dos metais envolvidos. Além disso, a presença de compostos organometálicos no efluente também pode reduzir a eficiência de precipitação dos metais. Muitas vezes, é também necessária uma pré – redução do metal para garantir uma maior eficiência do processo de precipitação, devido a diferenças na solubilidade dos sais do metal nos diferentes estados de oxidação. A maior desvantagem deste método é a indesejável produção de uma quantidade significativa de lama química aliada ao uso de grandes quantidades de reagentes químicos. A maior vantagem, por sua vez, está relacionada à grande eficiência na diminuição dos níveis de concentração dos metais no efluente<sup>(51)</sup>.

### 3.2.2 – Eletrodeposição

Os metais presentes em efluentes industriais podem ser recuperados em uma forma pura utilizando técnicas de eletrodeposição com ânodos insolúveis, e este é o maior atrativo deste processo. Neste tratamento, os íons metálicos são eletro reduzidos com baixo custo operacional e envolvendo pequeno consumo de reagentes químicos. O método é conveniente para efluentes contendo elevadas concentrações de metais, mas é preciso um maior investimento inicial em comparação a outros processos de remoção de íons metálicos; além disso, a eletrodeposição apresenta baixa eficiência na remoção dos metais, principalmente quando presentes em baixas concentrações<sup>(51)</sup>.

### 3.2.3 – Separação por membrana

A remoção de metais de efluentes industriais utilizando processos de separação por membranas – osmose reversa, eletrodíálise - vem ganhando popularidade devido à seletividade que pode ser alcançada com o uso de membranas adequadas e, também, devido à grande eficiência do processo, que gera efluentes com níveis satisfatórios de espécies metálicas e permite a recuperação dos metais, tornando o processo mais atraente.

A separação por membranas produz uma baixa concentração residual dos metais, mas o processo não é adequado para efluentes que contenham concentrações elevadas de metais. Um outro aspecto neste processo está relacionado à presença de partículas em suspensão no efluente, as quais devem ser removidas antes do processo de separação ser iniciado para evitar danos (entupimento) da membrana. Além disso, o uso de processos de separação por membranas na remoção de metais de efluentes exige um maior preparo técnico do pessoal responsável e envolve um custo bem mais elevado em comparação às outras alternativas<sup>(51)</sup>.

### 3.2.4 – Separação por troca iônica

A troca iônica é um processo no qual os íons presentes em um sólido podem ser trocados, por outro de carga de mesma natureza, presentes na solução em contato com o sólido. Portanto, esse processo pode ser utilizado na remoção de espécies iônicas indesejáveis de efluentes. Em geral, cátions são trocados por íons hidrogênio ou sódio, e ânions são trocados por íons hidróxido ou cloreto. Um aspecto interessante no uso do processo de troca iônica é a possibilidade de regenerar o material trocado de maneira simples e eficiente, o que prolonga o seu uso sem alteração na eficiência<sup>(46)</sup>.

Um outro ponto positivo referente ao processo de troca iônica é a seletividade que pode ser alcançada com o uso de resinas de troca apropriadas. As resinas catiônicas mais comuns são resinas sintéticas contendo como sítio ativo o grupo sulfônico  $-SO_3H$ , embora materiais naturais, como zeólitas, também sejam utilizados como trocadores iônicos apresentando grande afinidade por alguns íons metálicos<sup>(52)</sup>.

O tratamento baseado em troca iônica pode ser utilizado para descontaminar grandes volumes de efluentes, e as resinas mais utilizadas para esta função - Dowex® e Bayer® 112-DG - podem ser facilmente regeneradas. Entretanto, existem algumas limitações para este processo, tais como o alto custo da resina e a necessidade de sistemas de pré-tratamento para eliminar partículas em suspensão e agentes oxidantes presentes no efluente<sup>(51)</sup>.

### 3.2.5 – Técnica de adsorção

Dentre as operações unitárias no tratamento de águas e efluentes a adsorção ocupa uma posição de destaque. A adsorção envolve, em geral, a acumulação de uma espécie em uma interface; a superfície do material sorvente é heterogênea e a energia envolvida no processo de adsorção pode ser bastante variável. Desta maneira, diferentes materiais podem ser utilizados como sorventes, apresentando características de adsorção distintas.

A adsorção de metais pesados em diferentes materiais é um processo fortemente dependente do pH e muita pesquisa tem sido dedicada à investigação da remoção de íons metálicos em soluções de diferentes valores de pH. Esta dependência tem sido atribuída a mudanças nas características químicas da superfície do material sorvente e na especiação das espécies metálicas na solução causadas pela variação do pH.

Vários materiais têm sido desenvolvidos e estudados visando a remoção de metais pesados de efluentes de diversas naturezas. Carvão ativo pode ser obtido de diferentes materiais de origem biológica, de resíduos industriais, de biomassas vegetais ou, ainda, de rejeitos orgânicos. O carvão ativo é, na atualidade, o material sólido com propriedades de sorção mais amplamente utilizado, sendo de grande importância em diferentes áreas de pesquisa e com aplicação bastante diversificada, inclusive na remoção de metais pesados de efluentes industriais. O carvão ativo é um material poroso que apresenta uma grande área superficial específica. Além disso, a eficiência do carvão pode ser ainda aumentada introduzindo-se em sua estrutura agentes quelantes; entretanto, essa modificação implica também em um maior custo associado ao tratamento com o carvão<sup>(53)</sup>.

Outras alternativas de materiais sorventes são encontradas em duas classes; uma delas inclui algas, fungos, bactérias e leveduras, usados como sorventes, explorando a presença nas paredes celulares de grupos capazes de complexar os íons dos metais pesados. Uma outra classe de materiais inclui quitosana, zeólitas naturais, cinzas, turfas, materiais ricos em lignina e celulose, e ainda outros materiais ricos em taninos. O aspecto mais atraente no uso desses materiais é o baixo custo associado à disponibilidade. O termo baixo custo é atribuído a materiais que não exijam qualquer processamento e que sejam abundantes na natureza ou subprodutos de alguma indústria<sup>(51)</sup>.

Diferentes tipos de biomassas, como resíduos agrícolas, materiais vegetais e madeiras, têm a capacidade de reter eficientemente íons metálicos através de processos de adsorção com vantagens sobre as resinas comerciais, por serem viáveis economicamente, biodegradáveis e provenientes de recursos renováveis. Esta capacidade pode ser ainda aumentada significativamente quando a biomassa é primeiramente modificada quimicamente. Marshall *et al* demonstraram isto quando submeteram casca de soja a uma extração alcalina (NaOH), seguida de uma modificação com ácido cítrico à temperatura elevada, observando o aumento da capacidade da biomassa em reter cádmio e cobre<sup>(23)</sup>. Vaughan *et al* modificaram quimicamente sabugo de milho e demonstraram que, dependendo do metal (Cd, Cu, Zn ou Ni) a ser adsorvido e do tratamento utilizado, a capacidade de retenção da biomassa é equivalente, ou mesmo melhor, que a capacidade observada para determinadas resinas comerciais<sup>(24)</sup>. Gaballah *et al* fizeram um estudo da adsorção de cádmio em casca de pinho e observaram que, para ensaios com concentração inicial de até 100 mg L<sup>-1</sup> de cádmio, a adsorção é máxima para valores de pH iguais ou superiores a 5<sup>(54)</sup>.

## CAPÍTULO 4 – O PROCESSO DE SORÇÃO: CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS, MECANISMOS, CINÉTICA E TERMODINÂMICA

### 4.1- O processo de sorção

Um dos processos mais importantes no tratamento de efluentes explora a capacidade de certos sólidos de reter ou concentrar determinadas espécies químicas. O processo de *sorção* – do inglês *sorption*, termo geral introduzido por MCBAIN<sup>(55)</sup> – é utilizado para descrever transferências de fase envolvendo fenômenos decorrentes da interação de espécies químicas no interior ou na superfície de materiais sólidos. A espécie transferida (sorvida) é denominada *sorvato* e o material sólido constitui o *sorvente*. A *sorção* compreende os processos de *adsorção* e de *absorção*, os quais são distintos, pois envolvem diferentes mecanismos; estes processos podem ocorrer simultânea ou separadamente, e há situações em que é difícil avaliar se um fenômeno de adsorção ou de absorção está presente. A diferença fundamental entre *adsorção* e *absorção* é que a primeira consiste na atração entre a superfície externa do sólido sorvente e uma determinada espécie, enquanto a *absorção* consiste na retenção da espécie na estrutura interior do material sorvente. O processo oposto, isto é, a liberação do *sorvato* da superfície do *sorvente* pela utilização de uma fase líquida apropriada, tem sido denominado *dessorção* (do inglês *desorption*)<sup>(51)</sup>.

O termo *biossorção* é definido como um processo de sorção no qual um sorvente sólido de origem natural, ou seus derivados, é usado na retenção de espécies químicas presentes em um meio aquoso<sup>(56)</sup>.

A adsorção envolve a retenção de moléculas do soluto (sorvato) em uma interface – inclusive interfaces gás-líquido, como nos processos que utilizam espumas, e interfaces líquido-líquido, como nos sistemas com detergentes. As superfícies dos materiais adsorventes são frequentemente física e/ou quimicamente heterogêneas, e as energias de ligação podem variar significativamente de um para outro sítio de ligação<sup>(51)</sup>.

A adsorção em um sistema líquido-sólido é um processo de transferência envolvendo uma fase líquida em contato direto com uma fase sólida, na forma de partículas de pequenas dimensões; este material sólido apresenta a propriedade de reter em sua superfície uma ou mais espécies presentes na fase líquida<sup>(57)</sup>. A transferência do soluto de uma fase para a outra tem como força motriz diferenças na concentração na fase líquida e no sólido. Como este fenômeno físico-químico ocorre na superfície do sólido, quanto maior for esta superfície maior será a eficiência do processo de sorção e, por isso, os sorventes são materiais porosos. Em geral, os processos de adsorção são utilizados com a finalidade de separar e/ou purificar uma determinada espécie química, mas também encontram aplicação em procedimentos de pré-concentração. As primeiras aplicações conhecidas da adsorção datam de mais de cinco séculos e visavam purificar a água pela remoção de espécies que imprimiam sabor<sup>(55)</sup>.

Uma característica importante para a fase sólida utilizada nos processos de sorção é a presença de forças atrativas fracas entre a espécie de interesse e o material, em geral menos específicas em comparação às forças envolvidas nas ligações químicas. O tipo de ligação entre a espécie em estudo e o material sorvente caracteriza o processo como uma sorção física ou química, e os grupos ligantes na superfície do material sólido determinam o tipo de ligação<sup>(58)</sup>.

Na sorção química, ou quimiosorção, há um rearranjo da densidade eletrônica e formação de ligações químicas envolvendo a espécie sorvida (soluto) e o sólido sorvente na superfície deste material; a natureza desta ligação pode variar desde um caráter totalmente iônico até totalmente covalente. Neste tipo de sorção forma-se uma única camada de substância sorvida na superfície do sorvente. Por sua vez, na sorção física, ou fisiosorção, não há uma redistribuição significativa da densidade de elétrons na espécie retida ou na superfície do sólido (portanto, não há formação de ligações químicas) e a ligação envolve apenas forças de van der Waals fracas. Neste tipo de processo podem ser formadas várias camadas de moléculas adsorvidas<sup>(23)</sup>.

A Tabela 3 apresenta uma breve comparação entre as principais características dos processos de adsorção química e física.

Tabela 3 – Principais características dos processos de sorção física e química

Sorção física	Sorção química
-forças físicas de atração fracas (forças de Van der Waals)	-forças químicas ou ligações
-formação de multicamadas ou monocamadas	-formação de monocamadas
-sem dissociação da espécie retida	-pode haver dissociação da espécie retida
-não específica	-específica
-energia de ativação não envolvida	-pode envolver energia de ativação
-rápida, reversível	-pode ser lenta e irreversível
-importante a temperaturas mais baixas	-ocorre mesmo a temperaturas elevadas
-eficiência do processo depende mais da natureza do sorvato que do material adsorvente	-eficiência do processo depende tanto da natureza do sorvato quanto do material sorvente
-baixo calor de sorção	-elevado calor de sorção

#### 4.2- Materiais sorventes

Qualquer sólido apresenta alguma tendência em reter espécies em sua superfície, mas apenas alguns apresentam seletividade em relação aos diferentes solutos. Espécies orgânicas ou inorgânicas, de diversas naturezas, podem ser consideradas sorvatos em sistemas de sorção. Portanto, os materiais sólidos utilizados nestes sistemas devem apresentar algumas características que favoreçam a retenção de tais espécies. Dentre estas características destacam-se o caráter hidrofóbico ou hidrofílico, a capacidade de retenção (quantidade do sorvato retida por unidade de massa do sorvente), a porosidade, a possibilidade de regeneração e de recuperação da espécie retida, a aplicabilidade a sistemas onde o sorvato está presente em quantidades traços. No material sólido encontram-se sítios ativos responsáveis pela retenção do soluto, os quais variam de acordo com a natureza do sorvente. Os grupos mais comumente encontrados são carboxílico, fosfato, sulfato, amino e grupos hidroxila<sup>(59)</sup>.

A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser retidas e tem sido observado que o tamanho dos poros que levam a uma maior capacidade de sorção se correlaciona às dimensões das moléculas da espécie de interesse: a sorção de pequenas moléculas relaciona-se aos microporos, enquanto a sorção de moléculas de maior dimensão está relacionada mais diretamente aos meso- e macroporos. Um outro aspecto importante nos processos de sorção é a área superficial disponível do material sólido, limitante da quantidade da espécie a ser retida desde que não haja impedimento causado pelo tamanho da espécie; em geral, quanto maior a área superficial maior é a eficiência da adsorção e, por isso, os sorventes são sólidos com estrutura porosa, visando aumentar a eficiência do processo<sup>(32,60)</sup>.

Materiais porosos com grande superfície são, muitas vezes, selecionados para aplicações industriais; alguns exemplos são carvão ativo, sílica gel, quitosana, zeólitas, argilas, rejeitos de processos industriais e agrícolas<sup>(61)</sup>.

O carvão ativo é considerado uma das melhores alternativas para eliminar compostos não biodegradáveis e compostos orgânicos tóxicos de soluções aquosas; isto é consequência de algumas das suas propriedades, tais como grande área superficial, estrutura dos poros, alta capacidade adsortiva e extensão da reação na superfície<sup>(62)</sup>. Entretanto, é preciso considerar o custo da utilização do carvão ativo nos processos de descontaminação<sup>(63)</sup>.

Sílica gel foi sugerida para a remoção de corantes básicos, porém alguns problemas foram apontados como: reações paralelas de oxidação e a colmatação da coluna de adsorção devido ao material particulado<sup>(64)</sup>. Um outro aspecto está relacionado à excelente resistência à dilatação apresentada pela sílica, e ao pequeno efeito decorrente de mudanças na composição do solvente em meios com pH inferior a 9<sup>(65)</sup>.

A quitosana é obtida a partir da reação de desacetilação parcial da quitina em soluções alcalinas concentradas. A quitina é um biopolímero encontrado em invertebrados marinhos, insetos, artrópodes, fungos e leveduras. A quitosana tem merecido uma atenção especial devido ao baixo custo (em comparação ao carvão ativo) e à grande quantidade de grupos amino e hidróxido, os quais apresentam um grande potencial de retenção para diversas moléculas, incluindo componentes fenólicos, corantes e íons metálicos. Estes biopolímeros representam uma alternativa atraente

comparados a outros biomateriais devido às suas características físico-químicas, à estabilidade química, às elevadas reatividade e seletividade para diversos tipos de poluentes e, também, devido à versatilidade no seu uso (como flocos, pó, fibras ou gel). O uso de sorventes de quitosana e quitina apresenta alguns inconvenientes; um deles é consequência da solubilidade da quitosana em meio ácido, o que exige uma etapa de modificação química e/ou física para permitir seu uso em condições ácidas. Uma outra restrição ao uso desses materiais, especialmente na forma de flocos ou de pós, é o intumescimento e a retração, capazes de dificultar ou mesmo impedir a aplicação em sistemas de colunas sem que haja um processo preliminar de modificação<sup>(22)</sup>.

Alguns minerais naturais têm sido considerados como materiais alternativos para a remoção de contaminantes de efluentes. Em geral, estes materiais são promissores, pois apresentam grande área superficial e excelente capacidade de troca-iônica. As zeólitas naturais, existentes como mais de quarenta espécies, são também materiais acessíveis, de baixo custo e excelentes trocadores iônicos, razões pelas quais são empregadas para a remoção de contaminantes. A capacidade de sorção das zeólitas resulta da sua grande área superficial e da carga líquida negativa nos canais de sua estrutura, responsáveis por atrair espécies catiônicas tais como os íons dos metais pesados. Alguns estudos mostraram a aplicabilidade das zeólitas na remoção de quantidades de traços de poluentes, tais como metais pesados, fenóis e corantes<sup>(22)</sup>.

OUKI e KAVANNAGH estudaram a eficiência da remoção de Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni e Co para duas espécies de zeólitas naturais - clinoptilolite e chabazite-, as quais apresentaram diferentes capacidades de sorção (maior para chabazite). Já a capacidade de remoção de corantes reativos pela zeólita foi extremamente baixa, tendo sido sugerida uma modificação química para uma melhor eficiência<sup>(51)</sup>.

A argila é um material semelhante à zeólita, encontrada nos solos e também apresentando classes distintas - caolinita, micas e esmectita (como, por exemplo, montmorilona). Existem vários estudos utilizando argila na remoção de metais e corantes. GRIFFIN *et al.* mostraram que a remoção de Hg por montmorilona é cinco vezes maior se comparada à remoção por caolinita. SINGH *et al.* utilizaram caolinita na remoção de Zn de efluentes, apresentando como vantagens o não intumescimento e a utilização em meios alcalinos<sup>(51)</sup>.

As argilas possuem alta afinidade por corantes aniônicos e catiônicos com heteroátomos. Tem sido observado que a capacidade de sorção de corantes básicos é maior que a de corantes ácidos, o que é devido à carga iônica dos corantes e à característica da argila. Também para as argilas, um processo de modificação pode auxiliar a melhorar a capacidade de sorção de diferentes espécies<sup>(21,22)</sup>.

A biossorção tem sido considerada, também, como uma técnica promissora para o tratamento de efluentes devido à eficiência alcançada na remoção de diferentes contaminantes e ao baixo custo desta biomassa. Tanto biomassas vivas como mortas podem ser usadas, mas manter a biomassa viva durante o processo de sorção é difícil, pois a biomassa viva exige um fornecimento contínuo de nutrientes; além disto, é preciso considerar o efeito decorrente da presença de espécies nocivas ao microorganismo. Estas dificuldades são superadas ao ser utilizada a biomassa inerte que pode, ainda, ser regenerada e reutilizada algumas vezes. Mesmo sendo mais vantajosa em alguns aspectos, o uso da biomassa inerte, principalmente na forma triturada, apresenta problemas tais como a dificuldade na separação da biomassa após a sorção, a baixa resistência mecânica e o pequeno tamanho da partícula, o que dificulta o uso em sistemas de colunas. Entretanto, biomassas inertes podem ser imobilizadas em matrizes poliméricas aumentando, assim, sua resistência. A aplicação destas biomassas é ainda dificultada pelo alto custo das culturas puras de células e pela necessidade da imobilização ou separação de soluções aquosas<sup>(66)</sup>.

Mais recentemente, biomassas vegetais começaram a ser estudadas quanto à capacidade de remover íons metálicos de soluções aquosas, mas ainda têm sido pouco exploradas na Química Analítica<sup>(18,67,68)</sup>. Diversas biomassas vegetais como palha do arroz, resíduos da indústria da cana-de-açúcar, cascas de sementes de algodão, entre outros, que se tornam resíduos agrícolas abundantes nas regiões de maior cultivo dessas espécies vegetais, têm sido sugeridas para a remoção de íons metálicos de efluentes industriais; por outro lado, os procedimentos analíticos envolvendo etapas de pré-concentração utilizando biomassas vegetais não são ainda comuns.

Cascas de arroz, aquecidas a 300°C, foram avaliadas para a remoção de ouro de soluções aquosas, com uma remoção máxima comparável àquela obtida com carvão ativo e sendo o metal retido mais facilmente removido das cascas de arroz<sup>(67)</sup>.

Também bagaço de cana e espigas de milho têm sido estudados como materiais sorventes, mostrando-se economicamente atraentes para a remoção da cor de soluções aquosas. Estes sorventes naturais foram recomendados como efetivos e baratos e, sendo assim, a regeneração após a saturação não é necessária<sup>(69)</sup>.

#### 4.3- O mecanismo de sorção

O processo de sorção e dessorção é determinado pelas propriedades do material sólido sorvente e do soluto e inúmeros fatores são relevantes. Entre eles destacam-se a natureza do sorvente e do soluto (orgânica ou inorgânica), estrutura química do soluto (como, por exemplo, carga iônica, especiação, comprimento da cadeia, presença de anéis e de grupos polares, entre outros aspectos), estrutura do sorvente (polaridade, presença de grupos de ligação, porosidade, área de superfície, entre outros). Além das características do sorvente e do sorvato, alguns fatores externos tais como pH, temperatura ou agitação também são capazes de afetar o processo de sorção<sup>(23)</sup>.

Trazendo como exemplo a retenção de um íon metálico  $\underline{M}$  em um material sólido  $\underline{S}$ , o processo de sorção pode ser representado segundo a equação:



sendo  $\underline{z}$  a carga do íon metálico e  $\underline{S}$  um ligante sobre a superfície do material sorvente. A concentração  $\underline{q}$  do íon metálico retido na fase sólida, expressa em termos de massa do íon metálico (mg) por unidade de massa do adsorvente (g), corresponde à soma de todas as formas possíveis das espécies retidas na superfície do material, ou seja:

$$q = \{MS\} + \{MS_2\} + \{MS_3\} + \dots + \{MS_m\}$$

onde  $\{\}$  indica a concentração na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ )<sup>(53)</sup>.

A sorção não envolve apenas um único mecanismo. Esse processo consiste em diversos mecanismos que diferem quantitativa e qualitativamente de acordo com as espécies envolvidas, a natureza e o processamento da biomassa. A retenção de íons de metais, por exemplo, segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica,

quelação, adsorção por forças físicas e retenção dos íons nos poros como resultado do gradiente de concentração e difusão através das paredes da biomassa<sup>(70)</sup>.

O processo de sorção está representado na Figura 10. A partir da transferência de massa na solução, a sorção tem início com a difusão das moléculas do soluto no filme de solução vizinho à partícula do sorvente até à sua superfície externa (*difusão externa*). Essa etapa de difusão consiste no movimento das moléculas do sorvato através da interface, anteriormente à retenção nos sítios superficiais externos e um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão do soluto da solução para a superfície do sólido.

Uma vez na superfície do sorvente, o soluto irá ligar-se aos sítios na superfície externa do sólido pelos quais apresenta afinidade através de alguns mecanismos de acumulação que podem incluir adsorção, troca iônica, formação de ligações covalentes, reações de complexação ou de quelação, e ainda reações de microprecipitação (*sorção*). Esses mecanismos de sorção, ainda que diferentes, podem ocorrer de forma simultânea.

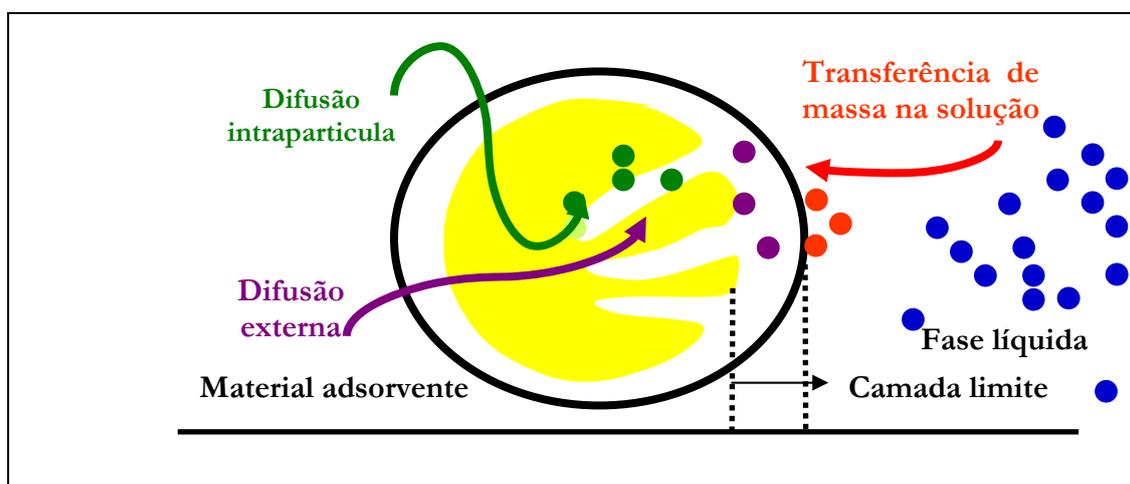


Figura 10 - Esquema das etapas envolvidas no processo de sorção

A sorção é, freqüentemente, acompanhada pelo deslocamento das moléculas do fluido nos poros do sorvente, havendo a penetração do soluto nos espaços capilares do sólido (*difusão intrapartícula*) e podendo ocorrer interação com os sítios disponíveis na superfície interna do sólido. Como há muitos mecanismos possíveis envolvidos nos processos de sorção, é difícil prever sua natureza; uma compreensão mais completa desses processos implica no estudo cinético e na descrição do estado de equilíbrio<sup>(48)</sup>.

#### 4.4- Aspectos cinéticos do processo de sorção

A cinética da sorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e também do sistema experimental.

O estudo da cinética dos processos de sorção aplicados ao tratamento de efluentes industriais pode fornecer indicações valiosas quanto às reações e aos mecanismos envolvidos, além de indicar a velocidade da reação de sorção que, no processo de tratamento, irá determinar o tempo de residência do soluto na interface solução-material sorvente. Essas informações são exigências básicas para o desenvolvimento e dimensionamento de sistemas de sorção apropriados para a remediação de efluentes, justificando a necessidade do desenvolvimento de modelos práticos, matematicamente simples, que possam ser aplicados a diferentes sistemas<sup>(71-73)</sup>.

Vários sistemas de sorção têm sido investigados nas últimas décadas e alguns modelos cinéticos têm sido propostos e utilizados para ajudar na identificação do mecanismo ou etapa limitante nos processos de sorção. Para investigar o mecanismo de sorção, as constantes características do processo têm sido, em geral, determinadas utilizando a equação de pseudo-primeira ordem, baseada na capacidade do sólido e a equação de pseudo-segunda ordem baseada na sorção na fase sólida<sup>(71,74)</sup>.

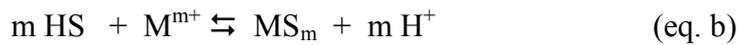
A equação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem é<sup>(75)</sup>:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{K_p}{q_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{q} \quad (1)$$

Nessa equação,  $k_p$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de sorção de pseudo-primeira ordem,  $t$  (min) é o tempo de sorção, e  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as quantidades do soluto retidas no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente. Esse modelo, um dos mais utilizados nos estudos dos processos de sorção, considera que a velocidade de sorção depende proporcionalmente do número de sítios ativos disponíveis<sup>(76)</sup>.

O modelo de pseudo-segunda ordem tem como base a capacidade de sorção no equilíbrio, e considera a sorção química entre o sólido sorvente e o soluto presente na fase fluida, envolvendo troca e/ou compartilhamento de elétrons entre este e átomos da

superfície do material sólido<sup>(77,78)</sup>. A expressão para a velocidade do processo de pseudo-segunda ordem pode ser derivada a partir do equilíbrio da sorção, descrito pelas equações das reações a seguir onde HS e S<sup>-</sup> representam o sorvente protonado e dissociado, respectivamente, M<sup>m+</sup> é um íon metálico e C é um composto orgânico como, por exemplo, um corante.



ou



A lei de velocidade para sistemas de pseudo-segunda ordem pode ser expressa, na forma linearizada, pela equação 2<sup>(71)</sup>.

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

A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $q_e$  podem ser obtidos do gráfico  $t/q_t$  versus  $t$ ;  $h$  é a velocidade inicial do processo ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Portanto, o parâmetro que influencia a cinética da sorção é a capacidade de sorção no equilíbrio  $q_e$ , a qual é dependente da concentração inicial e da natureza do soluto, e também da quantidade utilizada do sorvente.

A equação de pseudo-segunda ordem apresenta algumas vantagens, tais como não exigir o conhecimento prévio da capacidade de sorção no equilíbrio, e permitir que esse parâmetro, assim como a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem e a velocidade inicial da sorção possa ser determinado a partir da equação sem o conhecimento anterior de qualquer outro parâmetro.

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem consideram as etapas de sorção, mas não fornecem um mecanismo definitivo. Entretanto, é possível investigar qual etapa – *difusão externa*, *difusão intrapartícula*, *sorção* - é mais importante para a cinética do processo de sorção utilizando outros modelos propostos baseados em difusão das espécies.

Após a transferência externa de massa inicial dá-se o transporte das moléculas do sorvato na camada limite que circunda o sorvente – *difusão externa* - e essa etapa dos processos de sorção tem sido investigada segundo um modelo de fronteira<sup>(32)</sup>. Se a difusão externa é a etapa limitante da velocidade, tem sido demonstrado que a equação (3) pode ser aplicada com sucesso aos dados experimentais<sup>(79,80)</sup>. O coeficiente de difusão externa  $\beta$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) pode ser determinado a partir da inclinação da curva descrita pela equação (3) para  $t=0$ :

$$\text{Ln}(C / C_0) = - \beta S t \quad (3)$$

$$S = m A / V \quad (4)$$

Nessa equação,  $C_0$  e  $C$  são as concentrações do soluto inicial e no tempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $S$  é a área de superfície externa do material sorvente ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ). Os valores de  $S$  podem ser estimados através da equação (4), onde  $A$  é a área de superfície ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ),  $m$  é a quantidade do sorvente ( $\text{g}$ ) e  $V$  o volume total de solução ( $\text{m}^3$ ).

A etapa limitante do processo de sorção pode ainda ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, especialmente em sistemas envolvendo sólidos sorventes microporosos. Neste caso, a sorção pode ser descrita por uma equação mais simplificada<sup>(71,81)</sup>. O modelo de difusão intrapartícula proposto por WEBER E MORRIS<sup>(82)</sup> considera que o equilíbrio é atingido de acordo com a variação da razão entre a difusividade do sorvato na partícula do sorvente e o raio da partícula, e propõe uma relação linear entre a quantidade do soluto retida no sólido sorvente e a função  $t^{1/2}$ :

$$q_t = k t^{1/2} + C \quad (5)$$

A partir da curva  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  a constante de velocidade de difusão intrapartícula  $k$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) pode ser determinada; esse parâmetro engloba difusão efetiva, e as dimensões e as características físicas das partículas. De acordo com esse modelo, quando a difusão intrapartícula está envolvida no processo de sorção, a curva definida pela equação (5) deve ser linear. Além disso, quando a reta passa pela origem ( $C=0$ ) essa etapa é determinante da velocidade do processo; caso contrário, a difusão

intrapartícula não é a única etapa controladora da velocidade, e outros mecanismos limitantes da velocidade existem simultaneamente.

URANO e NAKAI, assumindo a difusão intrapartícula como a etapa determinante da velocidade, e tendo por base a concentração do soluto no sorvente propuseram uma equação que permite obter o coeficiente de difusão intrapartícula  $D_i$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) (sendo  $d$  (cm) o diâmetro da partícula)<sup>(83)</sup>.

$$-\log \left[ 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = \left( \frac{4\pi^2}{2,3d^2} \right) D_i t \quad (6)$$

#### 4.5- Aspectos termodinâmicos do processo de sorção

O estudo de um processo de sorção requer conhecer a condição de equilíbrio e a velocidade com que esta é alcançada. Os dados do equilíbrio são obtidos das isotermas de sorção, as quais são utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes materiais como sorventes para diferentes solutos. As isotermas são consideradas a maneira mais conveniente para o estudo do equilíbrio dos diferentes sistemas de sorção.

As isotermas de sorção em fase líquida, representadas por curvas que mostram a variação da concentração do soluto na fase sólida em função da concentração na fase fluida, em uma determinada temperatura, constituem a primeira informação experimental utilizada para escolher entre diferentes sólidos sorventes aquele mais apropriado à uma aplicação específica. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente. Esses estudos de sorção em condições estáticas complementam-se com os estudos da cinética do processo, que auxiliam na interpretação do mecanismo da interação, bem como com estudos em coluna<sup>(84)</sup>.

## 4.5.1- Isotermas de sorção

A capacidade do sorvente para reter um soluto específico é mais comumente avaliada através de isotermas de sorção na fase líquida<sup>(57)</sup>. A técnica usada para gerar os dados de sorção é bastante simples: quantidades conhecidas do soluto são adicionadas ao sistema contendo quantidades definidas do adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade inicialmente adicionada e aquela remanescente na solução está sorvida na partícula do material sorvente<sup>(85)</sup>.

Para avaliar a dinâmica do processo de sorção as isotermas são classificadas em favoráveis, lineares ou desfavoráveis. A Figura 11 mostra estes três tipos de isotermas.

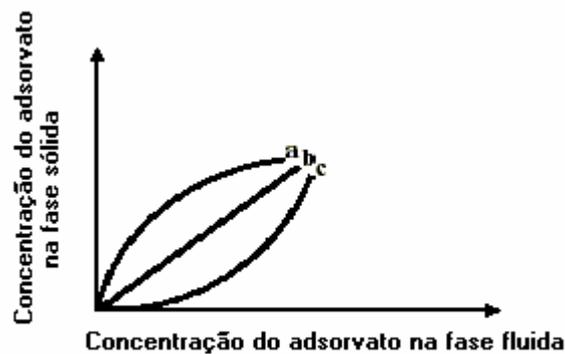


Figura 11- Tipos de isotermas: (a) favorável, (b) linear e (c) desfavorável.

Embora sejam conhecidos diferentes modelos de isotermas para o ajuste dos dados da sorção de espécies em solução, os modelos de Langmuir e de Freundlich têm sido os mais utilizados para descrever a sorção de espécies inorgânicas ou orgânicas, presentes em solução de monocomponentes, em diferentes materiais<sup>(86,87)</sup>.

As isotermas de Langmuir têm sido, com frequência, associadas a diferentes sistemas de sorção, ainda que as premissas do modelo de Langmuir não se cumpram. As isotermas do modelo de Freundlich, típicas de superfície heterogêneas, são as mais freqüentemente encontradas<sup>(84)</sup>.

---

- Modelo de Langmuir

Irving Langmuir (1916) desenvolveu um modelo de isoterma de equilíbrio relacionando a quantidade de soluto retido na superfície à concentração do soluto na solução. A isoterma de Langmuir considera a formação de uma monocamada em uma superfície com um número finito de sítios idênticos de sorção<sup>(88)</sup>. Este tipo de isoterma é observado em sistemas nos quais ocorre quimissorção e/ou nos quais o sorvente utilizado é microporoso, ou seja, nos quais o diâmetro dos poros é da ordem de alguns diâmetros moleculares. Este modelo está baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas do soluto são desprezíveis e, também, que cada sítio no sorvente pode ser ocupado apenas por uma molécula do soluto. Segundo o modelo de Langmuir, a capacidade de sorção em monocamada saturada pode ser representada pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{bQ^{\circ}C_e}{(1 + bC_e)} \quad (7)$$

onde  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto residual na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade de soluto retido na fase sólida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q^{\circ}$  representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é relacionado à afinidade soluto-sorvente. De acordo com a equação (7), para valores muito baixos de  $C_e$  o termo  $bC_e$  torna-se desprezível e a equação representa uma função linear entre  $q_e$  e  $C_e$ . Por outro lado, quando  $C_e$  assume valores elevados,  $q_e$  praticamente não é alterado pela variação de  $C_e$ , sugerindo que a sorção é independente da concentração do soluto na solução – o que ocorre quando o sólido atinge sua capacidade máxima de sorção. Para valores intermediários de  $C_e$  a isoterma apresenta uma forma curva.

Os parâmetros  $b$ ,  $Q^{\circ}$  e  $K_L$  – parâmetros de Langmuir – podem ser determinados utilizando a forma linear da equação (8):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ^{\circ}} + \frac{C_e}{Q^{\circ}} \quad (8)$$

As constantes da isoterma de Langmuir têm significado físico.  $Q^o$  representa o número total de sítios disponíveis no material sorvente, e o parâmetro  $K_L$  é associado à partição do sorvato na fase sólida e na solução.  $Q^o$  está relacionado à constante de equilíbrio de Langmuir  $K_L$  pela relação:  $K_L = bQ^o$ , sendo  $b$  o parâmetro de afinidade. Portanto, valores elevados de  $b$  indicam uma grande afinidade do soluto pelos sítios do material sorvente. Para um processo favorável os valores de  $b$  devem estar entre 0 e 1 ( $0 < b < 1$ );  $b = 1$  e  $b = 0$  representam, respectivamente, uma isoterma linear e um processo irreversível<sup>(42)</sup>.

Embora tenha sido proposta visando situações de sorção reversíveis, a expressão de Langmuir pode, também, refletir adequadamente um sistema irreversível. De acordo com esse modelo, a formação de uma monocamada indica a capacidade de saturação<sup>(89)</sup>. Um outro parâmetro de Langmuir, denominado fator de separação ( $R_L$ ), permite avaliar a forma da isoterma e prever a viabilidade de um processo em particular;  $R_L$  é definido segundo a equação (9):

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (9)$$

sendo  $C_0$  a concentração inicial do soluto na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Sistemas favoráveis apresentam fatores de separação inferiores à unidade ( $0 < R_L < 1$ ) e para sistemas irreversíveis este fator é zero.

- Modelo de Freundlich

Herbert Max Finley Freundlich (1906), químico alemão, propôs uma isoterma empírica para um sistema não ideal, supondo uma superfície heterogênea e sítios de ligação não equivalentes, bem como para uma sorção em multicamadas. A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do material sorvente e, assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial incompleta<sup>(90)</sup>. Esta isoterma é expressa pela equação:

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (10)$$

Nessa equação,  $C_e$  e  $q_e$  têm o mesmo significado como descrito anteriormente;  $K_F$  e  $n$ , característicos do sistema, são parâmetros relacionados à capacidade e à intensidade da sorção, respectivamente<sup>(42)</sup>.

Para um sistema com sorção favorável, o parâmetro  $n$  assume valores maiores que a unidade ( $1 < n < 10$ )<sup>(32)</sup>. Em muitos casos, o modelo de Freundlich fornece uma representação de equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor que a isoterma de Langmuir. Entretanto, o modelo de Freundlich supõe sorção ilimitada, isto é, sem ocorrer saturação, o que é um irreal; assim, a aplicabilidade dessa isoterma empírica é restrita a um intervalo limitado de concentrações, e isso é uma desvantagem desse modelo.

A maior vantagem dos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich é a sua simplicidade; entretanto, ambos falham em apontar condições importantes, tais como pH e força iônica. Isso acontece porque os parâmetros dos modelos são obtidos a partir de determinado experimento, sob condições fixas e, assim, não podem prever com exatidão outras condições. Por exemplo, tem sido demonstrado que a sorção dos íons metálicos aumenta drasticamente numa pequena faixa de pH. Portanto, os parâmetros das equações empíricas obtidos em experimentos realizados em um determinado valor pH não podem ser usados para calcular o equilíbrio de sorção em uma outra condição de pH. Um outro ponto a considerar é que os modelos empíricos não fornecem um entendimento quanto ao mecanismo envolvido na sorção<sup>(91)</sup>.

A Tabela 4 apresenta uma pequena comparação entre as principais características dos modelos de sorção de Langmuir e de Freundlich.

Tabela 4- Comparação entre os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich.

Modelo de Langmuir	Modelo de Freundlich
- regra da monocamada	- não prevê a saturação do sorvente
	- cobertura superficial infinita (multicamadas)
- energia semelhante em todos os sítios da superfície	- sítios de ligação não equivalentes
- número fixo e definido de sítios	
- sorção química	- sorção química

#### 4.5.2- Parâmetros termodinâmicos da sorção

Os parâmetros termodinâmicos refletem a viabilidade e a espontaneidade de um processo. Parâmetros termodinâmicos como variação de energia livre ( $\Delta G$ ), variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ) podem ser estimados através da constante de Langmuir – constante de equilíbrio de sorção – a diferentes temperaturas.

O equilíbrio heterogêneo da sorção dos solutos pode ser expresso como:



A constante de equilíbrio  $K_L$  de sorção é definida a partir da equação (8); com os valores de  $K_L$  obtidos a diferentes temperaturas é possível calcular os parâmetros  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  de um processo de sorção de acordo com a equação (11), onde  $R$  e  $T$  são a constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e a temperatura absoluta (K), respectivamente.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

A energia livre padrão de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , estabelece uma relação entre a entalpia e a entropia do processo de acordo com a equação (12):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (12)$$

Dessa relação observa-se que a variação da energia livre é acompanhada de uma variação simultânea da entalpia e da entropia; assim, o comportamento relativo de cada um desses parâmetros (entalpia e entropia), definindo o valor da energia livre, é determinante da espontaneidade do sistema. Nos processos espontâneos, a energia livre assume valores negativos, e quanto mais negativos esses valores, maior a força motriz favorecendo o processo de sorção<sup>(92)</sup>. Na sorção, como a liberdade de translação da espécie retida é reduzida, ocorre uma diminuição da entropia. Em geral, nos sistemas de sorção onde predominam processos de natureza física a variação da energia livre  $\Delta G^\circ$  assume valores entre  $-20$  e  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$  e aos processos de quimissorção são associados valores entre  $-80$  e  $-400 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>(93)</sup>.

Processos não-espontâneos, caracterizados, portanto, por valores positivos para a energia livre, podem ser encontrados em alguns sistemas de sorção, nos quais a natureza do sorvato e da superfície do sorvente não favorecem a retenção da espécie pretendida; alguns exemplos são mencionados na literatura, como a sorção de cobalto e do herbicida imazaquin pelo solo<sup>(94)</sup>.

A entalpia da sorção depende do grau de cobertura da superfície do sorvente e considera a interação entre as partículas retidas. Quando há repulsão entre as partículas, a sorção fica menos exotérmica e a entalpia menos negativa à medida que o recobrimento aumenta. Além disso, a ocupação da superfície ocorre de forma desordenada até que a ordem seja imposta pelas exigências do empacotamento das partículas. Por outro lado, quando ocorre atração, as partículas retidas tendem a se aglomerar em “ilhas” e o crescimento ocorre nas bordas. Podem ocorrer mudanças ordem-desordem quando as espécies retidas apresentam energia térmica suficiente para superar as interações mútuas, mas não suficiente para que haja dessorção.

É possível distinguir entre sorção química e física avaliando a entalpia da adsorção. Valores maiores que *ca.*  $-25 \text{ kJ mol}^{-1}$  têm sido associados à sorção física e valores mais negativos que *ca.*  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  identificam a sorção química. Essa

diferença é relacionada à distância entre a superfície do material sorvente e o átomo mais próximo do adsorvato, menor na sorção química que na sorção física. Esse critério, evidentemente, não é definitivo e hoje são disponíveis técnicas espectroscópicas modernas<sup>(93)</sup>.

#### 4.6 - Sistemas de colunas de leito fixo

A sorção em fase sólida pode ser realizada em sistema de batelada ou em coluna de leito fixo. O processo em batelada consiste em colocar em contato uma massa do material sorvente sólido com a solução contendo a espécie a ser retida, durante um período de tempo definido. O estudo em batelada permite determinar adequadamente os parâmetros importantes necessários ao desenvolvimento de estudos do equilíbrio de sorção para avaliar a capacidade sortiva do material sorvente visando, por exemplo, dimensionar sistemas de tratamento de efluentes contaminados por espécies de natureza diversas.

É ainda relativamente recente o desenvolvimento de tecnologia para aplicação do fenômeno de sorção em processos industriais, tais como purificação e separação de produtos. O desenvolvimento desta operação teve por base a utilização de leitos fixos e fluidizados, colocando-se um sólido sorvente em contato com uma alimentação fluida. Um dos aspectos mais importantes associados ao dimensionamento de uma coluna de sorção de leito fixo é estabelecer o ponto de saturação para um dado conjunto de condições práticas e um sorvente sólido particular, cuja seleção está relacionada a informações quanto à sua capacidade no equilíbrio<sup>(48)</sup>.

A descrição da taxa de transferência de massa para o sorvente pode ser obtida da curvas características de transporte ou curvas de ruptura – do termo em inglês *breakthrough curves*. Estas curvas são obtidas passando o fluido que contém o sorvato através da coluna empacotada com o sorvente selecionado e monitorando a concentração de saída ao longo do tempo<sup>(50)</sup>. Uma curva de ruptura típica é traçada em termos da variação da concentração relativa  $C_{ef}/C_o$ , isto é, da variação da razão entre a concentração de saída  $C_{ef}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e a concentração de entrada  $C_o$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em função do tempo ou do volume percolado.

A análise da dinâmica de um sistema de coluna de leito fixo tem por base o desenvolvimento da curva de ruptura, que é dependente da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio do sistema considerado<sup>(48)</sup>. Como o fluxo do fluido é contínuo, o leito torna-se saturado em uma dada posição e a distribuição da concentração estabelece-se conforme mostra a Figura 12.

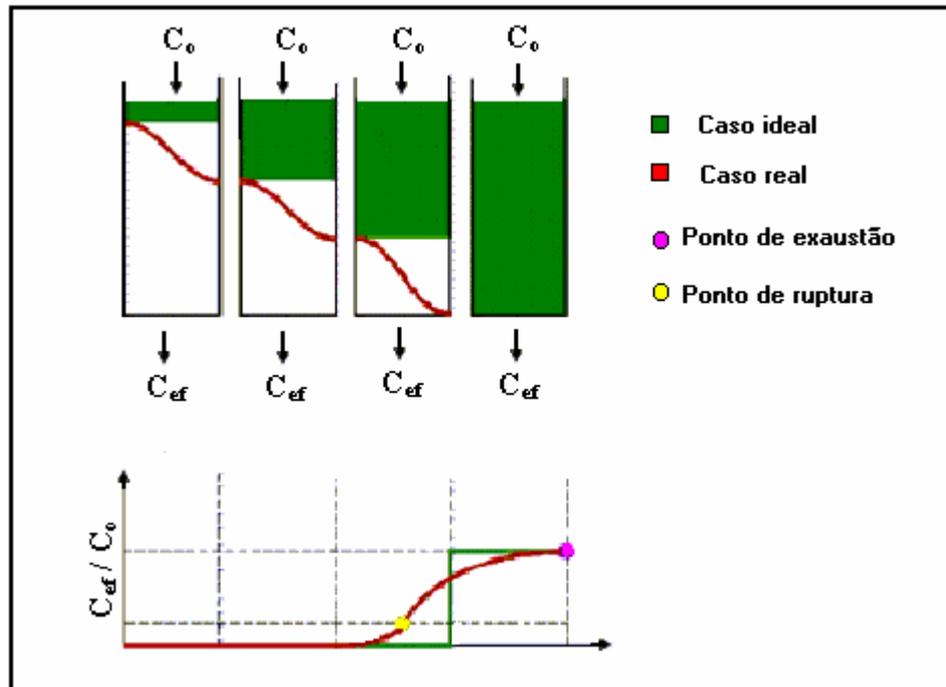


Figura 12- Representação da dinâmica da coluna de adsorção de leito fixo.

A posição da curva de ruptura do gráfico da capacidade da coluna depende da taxa de fluxo e a concentração da solução que está sendo passada na coluna. Idealmente, a curva de ruptura pode ser considerada uma função “degrau” para separações favoráveis, isto é, apresenta um salto instantâneo da concentração do efluente de zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é alcançada<sup>(46)</sup>; na prática, a curva de ruptura apresenta a forma de um S, e esse espalhamento observado nas curvas de ruptura é conseqüência de fenômenos como dispersão e/ou difusão que ocorrem no deslocamento do fluido na coluna. A região onde ocorre a mudança mais acentuada na concentração é denominada “zona de transferência de massa”, e desloca-se em direção ao final do leito com o decorrer do tempo, conforme ilustrado na Figura 12.

## CAPÍTULO 5 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 – Materiais

As soluções-estoque dos íons investigados – Cd(II), Pb(II), Zn(II) e Cu(II) -, de concentração 1000 mg L<sup>-1</sup>, foram obtidas pela diluição apropriada de produtos Titrisol (Merck®). As soluções-estoque dos corantes Vermelho Procion H-E7B (vermelho reativo 141) e Amarelo Procion H-E4R (laranja reativo 12) foram preparadas pela dissolução em água de pureza Milli-Q® (Sistema Milli-Q Plus), obtendo-se também uma concentração final de 1000 mg L<sup>-1</sup>.

As demais soluções utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram preparadas a partir da dissolução de reagentes de grau analítico em água de pureza Milli-Q®.

### 5.2 – Preparação e caracterização do material sorvente de *Luffa c.*

A *Luffa c.* (bucha vegetal) foi obtida diretamente de uma pequena plantação na região de Apucarana, PR. Os frutos maduros foram retirados as cascas (Figura 13) e sementes, lavados com água destilada e novamente secos ao ar livre. A biomassa seca foi triturada em moinho de facas para obter um material mais uniforme; neste trabalho foram utilizadas partículas do sorvente com diâmetro inferior a 425 µm (sistema de peneiras Solotest, 75 - 600µm). O material sorvente foi caracterizado utilizando técnicas analíticas como espectroscopia no infravermelho (IV) (FTIR Bromem MB – 100) em pastilha de KBr e análise termogravimétrica (TGA) (Shimadzer, mod. TGA – 50); a microscopia eletrônica de varredura (MEV – Shimadzu Superscan 55 – 550) permitiu uma avaliação da estrutura da superfície do material. A caracterização físico-química da biomassa seguiu o procedimento do Instituto Adolfo Lutz para farinhas e semelhantes<sup>(95)</sup>, sendo todas as determinações realizadas em duplicata. Também foi determinada a área superficial da *Luffa c.*, usando o método BET (Quantachrome, mod. Nova 1200).



Figura 13 – *Luffa cylindrica* (bucha vegetal)..

### 5.3 – Modificação do material sólido

O procedimento adotado para a modificação da biomassa seguiu a proposta de Marshall *et al* <sup>(23)</sup>. Inicialmente, 12 g da biomassa *in natura* foram colocados em contato com 240 mL de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada durante 1 hora, à temperatura ambiente e, em seguida, o material modificado foi lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa a 50°C por 12 horas. A biomassa modificada (partículas do sorvente com diâmetro inferior a 600 µm) foram avaliadas quanto à eficiência em experimentos de sorção de íons Cu(II). Nesses estudos comparativos da *Luffa c.* modificada com a *in natura*, 50 mg da biomassa eram agitados com 20,0 mL da solução do íon metálico (2 mg L<sup>-1</sup>) em meio NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, após ajuste do pH a 5, durante 1 hora.

### 5.4 – Estudo da remoção dos íons metálicos e de corantes reativos de soluções aquosas pela *Luffa c. in natura* e modificada

Foram estudados os diferentes fatores que podem afetar o processo de remoção de espécies químicas (íons metálicos e corantes) de soluções aquosas utilizando sorventes sólidos. Os parâmetros pH, meio iônico, tempo de contato, quantidade de

biomassa, concentração inicial da espécie foram avaliados em sistemas de batelada. Nestes estudos, uma quantidade conhecida da biomassa era adicionada à solução (20,0 mL) de concentração conhecida da espécie de interesse – íon metálico ou corante –, sendo o pH ajustado inicialmente ao valor desejado; os frascos contendo a mistura eram agitados mecanicamente, durante tempos pré-determinados. Após a filtração da biomassa, a concentração residual dos íons metálicos ou dos corantes era determinada utilizando a espectrometria de absorção atômica – EAA chama (Varian Techtron AA 175) ou a espectrofotometria de absorção molecular na região do VIS (Hitachi U - 2000), respectivamente. Todos os experimentos foram realizados em duplicata, sendo aqui apresentados os valores médios; desvios relativos inferiores a 5% foram observados. Antes da determinação dos metais por EAA chama e dos corantes por espectroscopia de absorção no VIS foram definidas as curvas analíticas, sendo estabelecidas as faixas lineares para cada diferente espécie.

#### 5.5 - Estudo da dessorção dos íons retidos na biomassa modificada com NaOH e dos corantes em *Luffa c. in natura*

Para a retenção dos íons de interesse na biomassa modificada, 100 mg do material eram colocados em 20,0 ml de uma solução multielementar de Cd(II) e Cu(II)  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , Zn(II)  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e Pb(II)  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em meio de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH=5 durante 60 minutos. A avaliação da capacidade de regenerar a biomassa e recuperar os íons metálicos foi realizada utilizando-se soluções de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 10), sob agitação, durante 60 minutos.

Para o estudo da dessorção dos corantes, água em pH neutro e soluções alcalinas (NaOH) foram testadas como eluentes. Em seguida à etapa de sorção, realizada utilizando soluções dos corantes individuais de concentração  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , conforme descrito no item 5.4, os eluentes eram avaliados quanto à eficiência da recuperação dos corantes. Inicialmente, a dessorção dos íons metálicos e, também, dos corantes foi estudada em sistema em batelada.

## 5.6 - Estudo da remoção de íons metálicos e corantes pela biomassa *Luffa c.* utilizando sistema de colunas de leito fixo

No estudo da sorção pela *Luffa c.* em sistema de colunas de leito fixo foram utilizadas colunas de vidro com 8 mm de diâmetro interno, nas quais foi introduzido *ca.* 1 g da biomassa *in natura* ou modificada. As colunas foram preparadas percolando-se com água desionizada até acomodação do leito (7,2 cm) e drenando-se toda a água.

### 5.6.1 – Otimização da vazão

Diferentes vazões na faixa entre 2 e 6 mL min<sup>-1</sup> foram avaliados na otimização das condições de sorção. Com este objetivo, 20,0 mL de uma solução monocomponente contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de corante em pH 2,5 foram introduzidos na coluna contendo a biomassa de *Luffa c. in natura*. A solução recolhida na saída da coluna foi analisada por espectrofotometria de absorção molecular na região do VIS.

Para o estudo da sorção dos íons metálicos pela biomassa modificada, o mesmo procedimento acima foi adotado, sendo utilizados 200,0 mL de uma solução contendo 18 mg L<sup>-1</sup> de Pb(II), 15 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II), 2 mg L<sup>-1</sup> de Zn(II) e 10 mg L<sup>-1</sup> Cd(II) em meio de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ajustado a pH 5. A concentração residual dos íons na solução efluente foi, em seguida, determinada por EAA de chama.

### 5.6.2 - Construção das curvas de *breakthrough* (curva de ruptura)

O estudo da curva de ruptura dos corantes foi realizado utilizando um volume de 1000,0 mL da solução monocomponente contendo 10 mg L<sup>-1</sup> do corante em pH 2,5, o qual era introduzido na coluna preenchida com *Luffa c. in natura* (4 mL min<sup>-1</sup>). Alíquotas de 50 mL foram, seguidamente, recolhidas até completar o volume total percolado. As alíquotas recolhidas foram analisadas por espectrofotometria de absorção molecular na região do VIS.

A fim de visualizar a saturação das colunas preenchidas com a biomassa modificada no estudo da sorção dos íons metálicos, o procedimento seguido foi o mesmo adotado para o estudo com os corantes e descrito anteriormente. O volume de

1000,0 mL de solução contendo os íons investigados (18 mg L<sup>-1</sup> de Pb(II), 15 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II), 2 mg L<sup>-1</sup> de Zn(II) e 10 mg L<sup>-1</sup> Cd(II)) em meio de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e pH 5 era introduzido (5 mL min<sup>-1</sup>) na coluna, sendo também recolhidas alíquotas de 50 mL até completar o volume de solução percolada. A concentração dos íons metálicos presentes em cada alíquota foi determinada por EAA com chama.

#### 5.6.3 – Dessorção dos íons metálicos e corantes no sistema de coluna

Após a realização do procedimento descrito no item 5.6.2, a coluna contendo a biomassa foi percolada com 1000 mL de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou 1000 mL de NaOH em pH 11, de modo a promover a dessorção dos íons metálicos ou dos corantes, respectivamente, determinando-se a concentração em cada alíquota recolhida do efluente da coluna.

#### 5.6.4 - Estudo da reutilização da coluna de *Luffa c.*

Alíquotas de 250 mL de uma solução contendo os corantes (10 mg L<sup>-1</sup>) foram percoladas em colunas contendo a biomassa *in natura* e, em seguida, os corantes retidos eram eluídos com sucessivas alíquotas de 200 mL de NaOH pH 11. As colunas eram regeneradas percolando-se 100 mL de água desionizada. Esse procedimento foi repetido para avaliar o tempo de vida útil das colunas.

O mesmo procedimento foi adotado para avaliar a reutilização das colunas contendo a biomassa modificada na sorção dos íons metálicos. Nesse caso, alíquotas de 300 mL da solução contendo os íons (18 mg L<sup>-1</sup> de Pb(II), 15 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II), 2 mg L<sup>-1</sup> de Zn(II) e 10 mg L<sup>-1</sup> Cd(II)) foram percoladas em colunas contendo a biomassa modificada e, em seguida, os metais retidos eram eluídos com alíquotas de 200 mL de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As colunas eram regeneradas percolando-se 100 mL de água desionizada, sendo o procedimento repetido para avaliar o tempo de vida útil das colunas com biomassa modificada.

### 5.7 – Aplicação do processo de sorção em *Luffa c.* para a descontaminação de efluentes

Efluentes de indústrias de baterias e de galvanoplastia foram utilizados para o estudo da capacidade de sorção dos íons metálicos Cd(II), Pb(II), Zn(II) e Cu(II) pela *Luffa c.* modificada com NaOH. O processo de remoção dos corantes pela *Luffa c. in natura* foi aplicado a um efluente sintético<sup>(96)</sup> e a um efluente vermelho da máquina de tingimento de uma indústria têxtil local (MR Malharia, Maringá).

Os sistemas em batelada e de coluna de leito fixo foram utilizados para os efluentes contendo metais pesados ou corantes têxteis, sendo os efluentes caracterizados antes e depois da sorção quanto ao pH (Quimis – mod. Q – 400 M2S), turbidez (Policontrol – mod. AP 2000), e DQO (Espectrofotômetro Nova 400).

#### 5.7.1 – Aplicação da sorção em *Luffa c.* a efluentes têxteis

Duas colunas de sistema de leito fixo em série, preenchidas com 2,5 g de *Luffa c. in natura*, foram preparadas percolando-se água deionizada até a acomodação do leito e drenando-se toda a água; a altura do leito úmido foi de 15,5 cm. Os volumes utilizados dos efluentes foram 50 mL (efluente sintético, concentração do corante 40 mg L<sup>-1</sup>) e 20 mL (efluente da indústria), sendo utilizado um fluxo de 4±0,5 mL min<sup>-1</sup>. Esse estudo em coluna foi realizado sem ajuste do pH do efluente.

No estudo em sistema em batelada foram utilizadas as mesmas condições adotadas para o sistema de coluna em leito fixo, com agitação durante 60 minutos; neste estudo também foi avaliado o ajuste prévio do pH do efluente. Também foi avaliado o sistema em série para a remoção dos corantes do efluente sintético.

#### 5.7.2 – Aplicação da sorção em *Luffa c.* modificada em efluentes de baterias e de galvanoplastia

Experimentos em coluna de leito fixo e em batelada foram realizados sem ajuste prévio de pH, de modo a avaliar o desempenho da remoção dos íons metálicos pela biomassa na purificação destes efluentes. Para estes efluentes nos diferentes sistemas foi utilizado um volume de 50 mL e cerca de 1 g da biomassa modificada, com 60 minutos

de agitação. No estudo em coluna de leito fixo a biomassa foi acomodada nas mesmas condições da coluna do item 5.7.1, sendo a altura do leito úmido 7,2 cm.

## CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 – Caracterização da *Luffa cylindrica*

Os teores de alguns metais e de proteína e alguns outros dados obtidos neste estudo para caracterização das amostras de *Luffa c.* completamente desenvolvida, como utilizada neste trabalho, são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5- Caracterização da *Luffa cylindrica*

Cinza (%)	5,52 ± 0,32
Umidade (%)	10,24 ± 0,07
Ferro (mg kg <sup>-1</sup> )	4,81 ± 1,12
Magnésio (mg kg <sup>-1</sup> )	21,8 ± 2,8
Cálcio (mg kg <sup>-1</sup> )	8,42 ± 0,76
Tamanho da partícula, <i>Luffa c.</i> (µm)	75 – 425
Tamanho da partícula, <i>Luffa c.</i> modificada (µm)	75-600
Área superficial, <i>Luffa c.</i> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	6,2
Área superficial, <i>Luffa c.</i> modificada (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	7,3
Proteína, <i>Luffa c.</i> (%)	2,16 ± 0,04
Proteína, <i>Luffa c.</i> modificada (%)	1,69 ± 0,01

Os valores determinados para as áreas superficiais para as partículas da biomassa *in natura* - 6,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> – e modificada com hidróxido de sódio – 7,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> - são comparáveis aos dados mencionados na literatura para outros materiais sorventes<sup>(16)</sup>. Entretanto, este valor contrasta grandemente com a área superficial atribuída ao carvão ativo - 706 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> -, cerca de cem vezes maior. O carvão ativo é um material sólido bastante utilizado em processos de remoção e/ou pré-concentração de diversas espécies químicas presentes em soluções aquosas por sua grande eficácia principalmente para compostos apolares<sup>(24)</sup>. Entretanto, é necessário ressaltar que a área superficial é apenas um dos parâmetros importantes para a escolha dos materiais a serem utilizados em processos de sorção; também a porosidade, a presença de grupos funcionais, e o tamanho das partículas são algumas das características fundamentais para esta escolha.

Um outro aspecto a ser considerado é o custo envolvido na obtenção e/ou preparação dos materiais. O carvão ativo, embora apresente grande capacidade de sorção para diversas espécies químicas, tem associado um custo ainda elevado para sua produção, o que o torna um material pouco atraente em muitas aplicações práticas.

O estudo granulométrico mostrou uma grande heterogeneidade das partículas da biomassa, com diâmetros no intervalo entre 75 e 600  $\mu\text{m}$ . A fração de partículas com diâmetro acima de 300  $\mu\text{m}$  atingiu 86,42% para a biomassa modificada e 64,41% para a biomassa *in natura*; 99,13% e 95,42% das partículas da *Luffa c.* bruta e modificada, respectivamente, apresentaram diâmetro maior que 75  $\mu\text{m}$ . Embora seja reconhecida a importância do diâmetro das partículas utilizadas nos processos de sorção, já que este parâmetro afeta diretamente a superfície disponível para a sorção, neste estudo optou-se por considerar todas as frações de diferentes tamanhos.

A *Luffa c.*, como toda biomassa vegetal, é também composta por celulose, hemicelulose e lignina. Os espectros no infravermelho auxiliam na caracterização qualitativa de alguns grupos funcionais presentes na biomassa natural, os quais, provavelmente, estão envolvidos no processo de sorção dos íons metálicos e dos corantes investigados (Figura 14); os principais grupos evidenciados na análise espectroscópica estão resumidamente indicados na Tabela 6.

A banda de absorção na região de 3000-3400  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de grupos hidroxila, e o estiramento deste grupo está associado à presença de água na superfície da biomassa. Esta banda também é atribuída ao estiramento de N-H. O sinal observado em 2930  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento de C-H dos grupos metila ou metileno, associados à estrutura da lignina.<sup>(23)</sup> As bandas observadas em 1745  $\text{cm}^{-1}$  são associadas ao grupo carbonila; em 1647 e 1540  $\text{cm}^{-1}$  são observadas bandas atribuídas ao estiramento de grupos carbonilas e N-H, respectivamente. Na região de menor comprimento de onda (1110-1020  $\text{cm}^{-1}$ ) as bandas são atribuídas a deformações envolvendo ligações C-H, C-N e C-O. O espectro no IV da *Luffa c.* bruta indica a existência de grupos fortemente afetados pelo pH do meio aquoso em contato com a biomassa e, também, a presença de grupos capazes de interagir com íons metálicos.

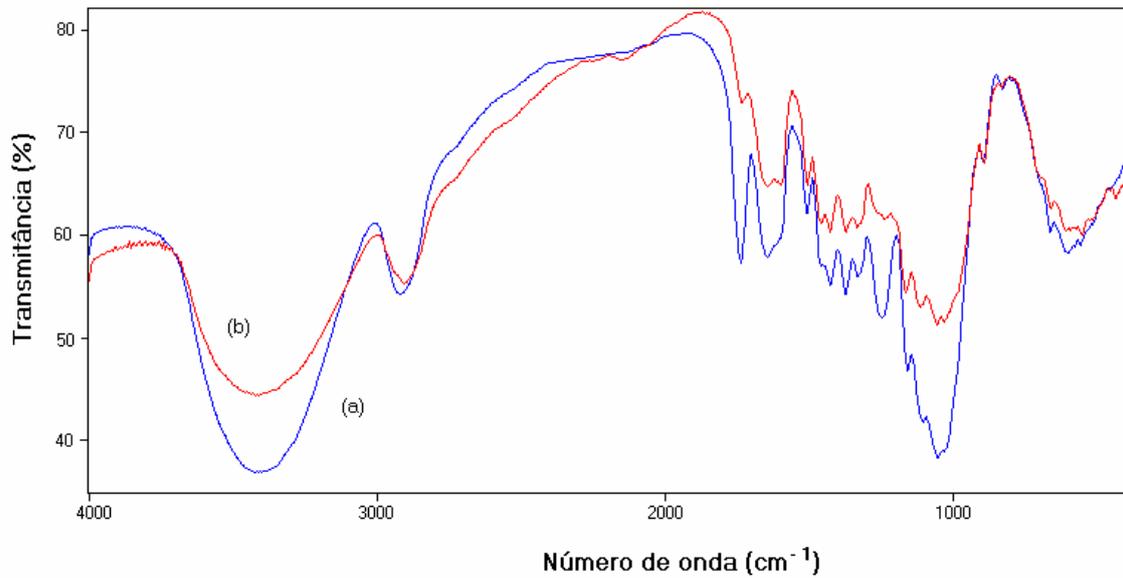


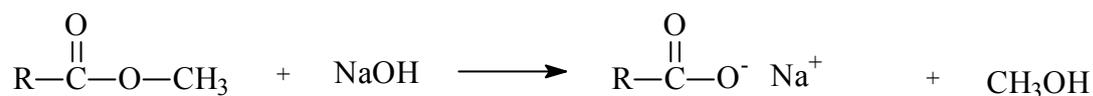
Figura 14- Espectro na região do infravermelho da *Luffa cylindrica in natura* (a) e modificada com NaOH (b).

Tabela 6 – Atribuição das frequências observadas nos espectros na região do infravermelho da *Luffa c. in natura* e modificada com NaOH

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3000 - 3400	Estiramento de O-H e N-H
2930	CH <sub>2</sub>
	(grupos associados à estrutura da lignina)
1745	carbonila
1646 e 1540	Grupos carbonila e N-H
1110 a 1020	C-O e C-N

A observação dos espectros no IV da biomassa de *Luffa c.* modificada e sua comparação ao espectro da biomassa bruta permitiram identificar alterações na estrutura da biomassa, decorrentes da reação de modificação (Figura 14). No espectro obtido para a biomassa após modificação com base as maiores alterações foram observadas nas bandas de absorção nas regiões de 3000-3400 cm<sup>-1</sup>, 1725 cm<sup>-1</sup>, 1650 cm<sup>-1</sup> e 1060 cm<sup>-1</sup>, com diminuição da absorção.

A complexação com grupos carboxílicos tem sido associada à remoção de íons metálicos por biomassas. Celulose, hemicelulose e lignina apresentam em suas estruturas grupos ésteres metílicos que podem ser transformados em grupos carboxílicos no tratamento da biomassa com bases fortes. Portanto, a modificação da biomassa pela reação com base pode contribuir para o aumento da eficiência da remoção de espécies metálicas. A reação de hidrólise dos ésteres metílicos pode ser representada pela equação a seguir <sup>(97)</sup>:



Um outro efeito decorrente do tratamento da biomassa com bases fortes está relacionado à diminuição dos grupos amina das proteínas, os quais poderiam, também, participar da ligação com os íons metálicos. Assim, o tratamento com base pode ter duas conseqüências - a formação de novos grupos carboxílicos e a diminuição dos grupos amina - e a maior ou menor eficiência na remoção de íons metálicos pela biomassa tratada com base vai ser dependente grandemente das características de reatividade desses íons <sup>(98)</sup>.

Na análise da curva termogravimétrica (Figura 15) da *Luffa c.* podem ser observadas quatro etapas distintas. A primeira, na faixa de temperaturas entre 100 e 200 °C, é atribuída à desidratação da amostra; a segunda etapa, entre aproximadamente 250 e 360°C, corresponde à decomposição térmica das hemiceluloses e da celulose da biomassa. A decomposição da lignina provavelmente é observada na etapa seguinte, na faixa de temperaturas entre 360 e 525°C. Finalmente, a última etapa da curva termogravimétrica indica a presença de resíduos minerais <sup>(51)</sup>. A partir desta análise pode-se atribuir uma boa estabilidade térmica á biomassa em estudo, o que permite seu uso a temperaturas até cerca de 200 °C.

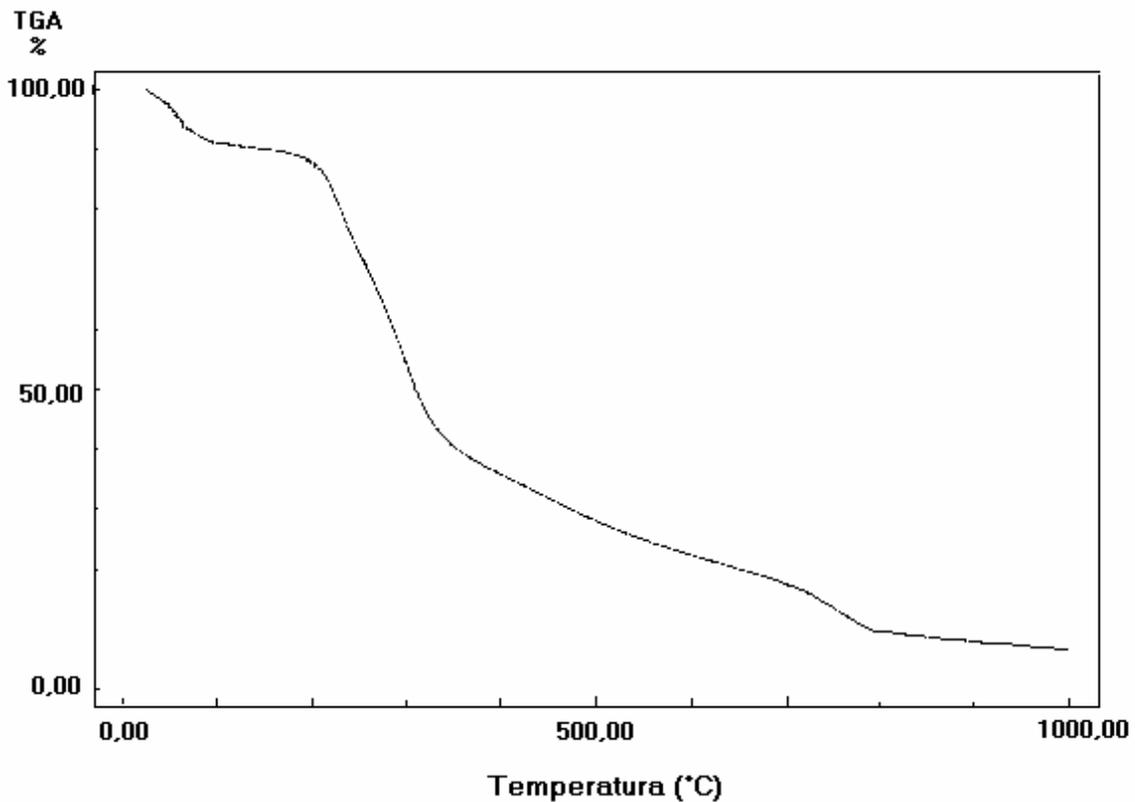


Figura 15 - Curva da análise termogravimétrica da *Luffa c. in natura*. Taxa de aquecimento  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ :  $20\text{ mLmin}^{-1}$ .

A estrutura da biomassa *in natura* foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV); conforme pode ser visto na Figura 15, a estrutura das partículas de *Luffa c.* apresenta poros nos quais é possível reter espécies químicas como corantes ou íons metálicos. A micrografia revela uma superfície irregular, com estrutura em camadas, indicando uma estrutura morfológica adequada a processos de sorção. A comparação das micrografias obtidas para a biomassa *in natura* e modificada, apresentadas na Figura 16, indica que o processo de modificação não altera significativamente as características morfológicas da superfície da *Luffa c.* Entretanto, após a modificação, a micrografia parece sugerir uma pequena diminuição do número de cavidades na superfície da biomassa.

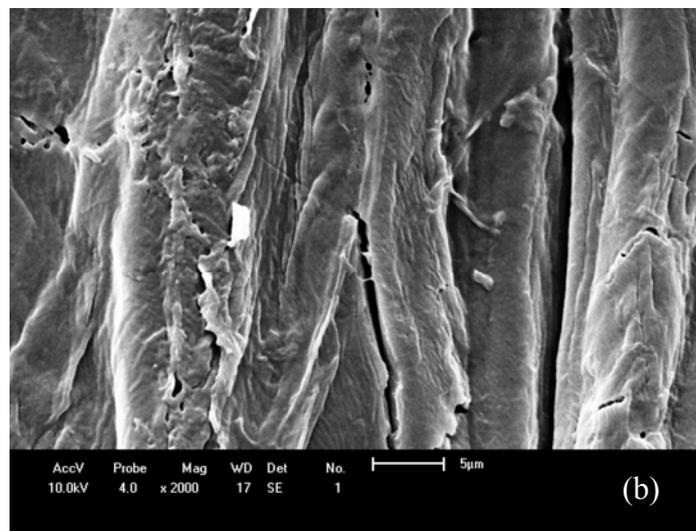
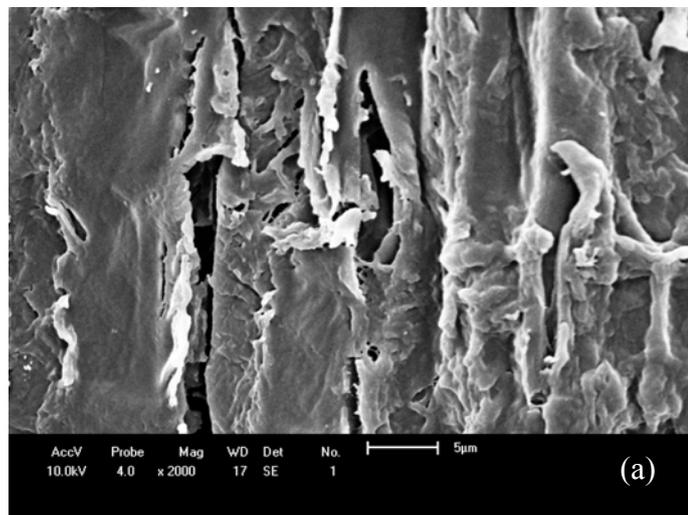


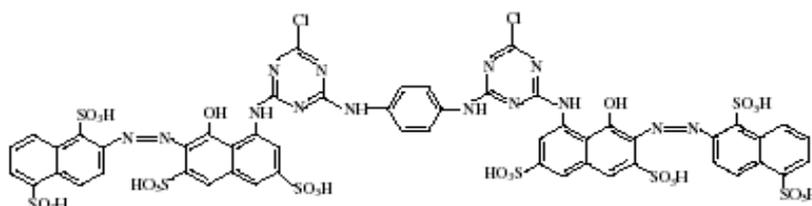
Figura 16 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) – amplificação: 2000X  
(a) *Luffa c.* in natura; (b) *Luffa c.* modificada com NaOH.

6.2 – Estudo da sorção dos corantes vermelho Procion H-E7B e amarelo Procion H-E4R pela biomassa de *Luffa c.*

Os corantes mais adequados ao tingimento de tecidos de algodão e de outras fibras de celulose são os corantes reativos, de uso mais fácil e com maior fixação da cor. Diferentemente de outros tipos, os corantes reativos formam ligações covalentes com a celulose ou moléculas de proteínas. O “H” na denominação indica que o corante é uma aminoclorotriazina (monoclorotriazina); “H-E” indica um corante bifuncional, classificado como bis(aminoclorotriazina).

Os corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B, pertencentes à classe dos corantes reativos, estão entre os mais utilizados para o tingimento de fibras de algodão. As Figuras 17 e 18 apresentam as estruturas destes corantes e seus espectros na região do visível, respectivamente.

(a)



(b)

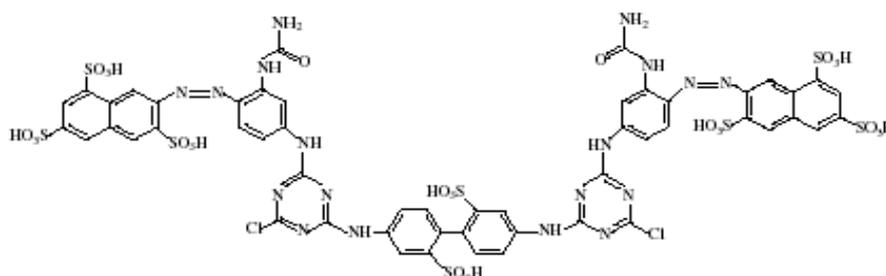


Figura 17 – Fórmula estrutural dos corantes: (a) Vermelho Procion H-E7B ( $C_{52}H_{34}S_8O_{26}N_{13}Cl_2$  –  $1584,38 \text{ g mol}^{-1}$ ) e (b) Amarelo Procion H – E4R ( $C_{52}H_{38}S_8O_{26}N_{18}Cl_2$  –  $1658,46 \text{ g mol}^{-1}$ )

Figura 18 – Espectros de absorção na região do visível dos corantes ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) em água destilada : (a) Vermelho Procion H-E7B e (b) Amarelo Procion H-E4R

### 6.2.1 - Efeito do pH do meio sobre o processo de sorção dos corantes pela *Luffa c.*

A análise dos espectros de soluções individuais dos corantes investigados ajustadas a diferentes valores de pH mostrou não haver deslocamento do comprimento de onda do máximo de absorção no intervalo de pH entre 2 e 10. Isto significa que, nesta faixa de pH, não ocorre mudança estrutural nas moléculas dos corantes nem há hidrólise.

O pH é um fator importante nos processos de sorção de diferentes espécies químicas, uma vez que tanto o material sorvente quanto os sorvatos podem ser afetados pela variação do pH da solução, por apresentarem grupos dissociáveis em sua estrutura ou uma especiação dependente do pH. Para os dois corantes estudados a maior remoção ocorre em meio ácido (pH 2-4) e, com o aumento do pH da solução dos corantes, a remoção diminui significativamente (Figura 19). Esta variação na eficiência da sorção em relação ao pH pode ser explicada considerando a carga de superfície da biomassa, resultante da presença de grupos ionizáveis tais como OH, COOH, SH e NH<sub>2</sub>, os quais podem ganhar ou perder prótons com a variação do pH. Em valores baixos de pH, os grupos de superfície estão protonados e a superfície apresenta carga positiva; em valores mais elevados de pH, quando os grupos de superfície perdem prótons, a superfície da biomassa torna-se carregada negativamente. A eficiência máxima na remoção dos corantes Vermelho Procion H-E7B e Amarelo Procion H-E4R ocorre em pH *ca.* 2,5 – e neste pH os corantes encontram-se dissociados nos grupos sulfônicos (R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Sendo que estes grupos possui o pK<sub>a</sub> menor do que 2, portanto, ocorre uma forte atração eletrostática entre a superfície positiva da biomassa (devido à protonação dos grupos funcionais) e o corante com carga negativa.

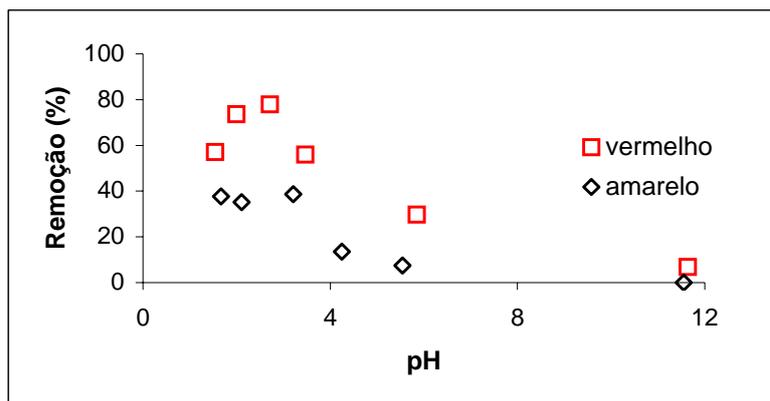


Figura 19 - Efeito da variação do pH na sorção dos corantes Vermelho Procion H-E7B e Amarelo Procion H-E4R. Meio, 20,0 mL água destilada; concentração dos corantes, 10 mg L<sup>-1</sup>; m(biomassa): 50 mg; tempo de contato: 60 min; T ambiente

#### 6.2.2 – Efeito da quantidade de biomassa sobre o processo de sorção dos corantes pela *Luffa c.*

O estudo referente à quantidade de biomassa para remover os corantes Vermelho Procion H-E7B e Amarelo Procion H-E4R foi efetuado em solução aquosa de cada corante individualmente (10 mg L<sup>-1</sup>), com pH ajustado a 2,5, variando-se a quantidade da biomassa entre 20 mg e 400 mg (correspondendo a concentrações da biomassa entre 1,0 g L<sup>-1</sup> e 20 g L<sup>-1</sup>). Como pode ser observado na Figura 20, ocorre uma diminuição na sorção de 6,74 para 0,122 mg g<sup>-1</sup> e 4,14 para 0,137 mg g<sup>-1</sup> para os corantes vermelho e amarelo, respectivamente, com o aumento da quantidade de biomassa de 20 a 400 mg. Entretanto, a eficiência da remoção (%) do corante amarelo aumenta quando a quantidade de biomassa é aumentada de 20 para 50 mg, e apresenta pequena variação para quantidades maiores da biomassa. Para a remoção do corante vermelho é observada uma pequena variação da eficiência da sorção ao serem utilizadas quantidades distintas da biomassa para todas as massas avaliadas.

O número de sítios ativos de sorção aumenta com o aumento da quantidade da biomassa e, conseqüentemente, resulta em um aumento da eficiência da remoção dos corantes. A diminuição da capacidade de sorção ( $q_e$ ) com o aumento da quantidade do sorvente pode ser devido à não saturação dos sítios de sorção em função do gradiente de

concentração estabelecido entre o sorvato e mais partículas de sorvente, diminuindo a quantidade de soluto sorvido sobre unidade de massa. Outra razão pode ser a interação inter partículas, tais como a agregação resultante da alta quantidade de material sorvente; esta agregação induz a uma diminuição da área superficial total do sorvente a um aumento do caminho de difusão.

Esse estudo demonstrou que um processo econômico deve envolver o uso de pequenas quantidades da biomassa, se necessário em seqüências de contato; portanto, na continuidade do trabalho foram utilizadas 20 mg e 50 mg de biomassa para a retenção dos corantes vermelho e amarelo, respectivamente.

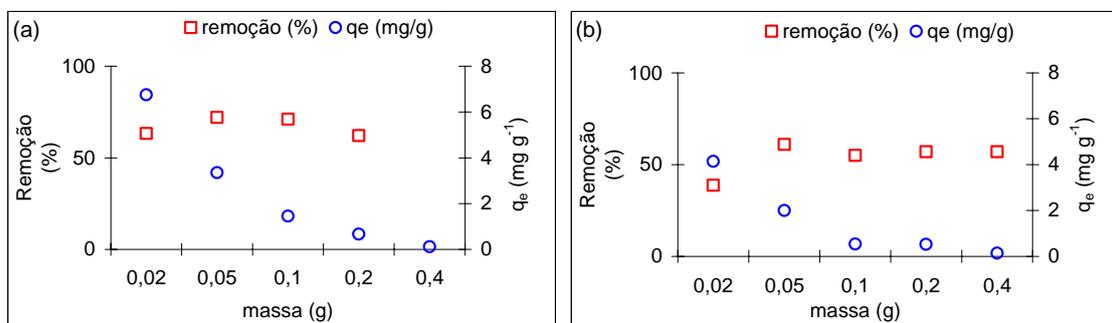


Figura 20 - Efeito da quantidade de biomassa na eficiência de sorção dos corantes Vermelho Procion H-E 7B (a) e Amarelo Procion H-E4R (b). Meio, 20,0 mL de meio aquoso, pH 2,5; concentração dos corantes: 10mg L<sup>-1</sup>; tempo de contato: 60min; T ambiente.

### 6.2.3 – Estudo da cinética da sorção dos corantes pela biomassa de *Luffa c.*

O estudo cinético descreve a velocidade de remoção das espécies de interesse, a qual determina o tempo de residência dessas espécies na interface sólido-solução. Tendo como objetivo a utilização de um processo de sorção na descontaminação de efluentes industriais, é importante avaliar a velocidade com que os contaminantes são removidos da solução para dimensionar adequadamente os sistemas de tratamento dos efluentes.

Os estudos da cinética do processo de sorção dos corantes Vermelho Procion H-E7B e Amarelo Procion H-E4R pela *Luffa c.* mostraram que a remoção dos corantes atinge sua maior eficiência em aproximadamente 60 minutos, sendo que tempos maiores de contato não resultam em aumento na eficiência do processo, pois os valores

determinados são estatisticamente semelhantes (nível de confiança de 95%) (Figura 21). Portanto, nos experimentos seguintes foram considerados 60 min de agitação para remover os corantes. O tempo de equilíbrio é independente da concentração inicial (10 e 20mg L<sup>-1</sup>). As curvas apresentadas na Figura 21 mostram-se suaves e indicam a saturação dos corantes na superfície da biomassa.

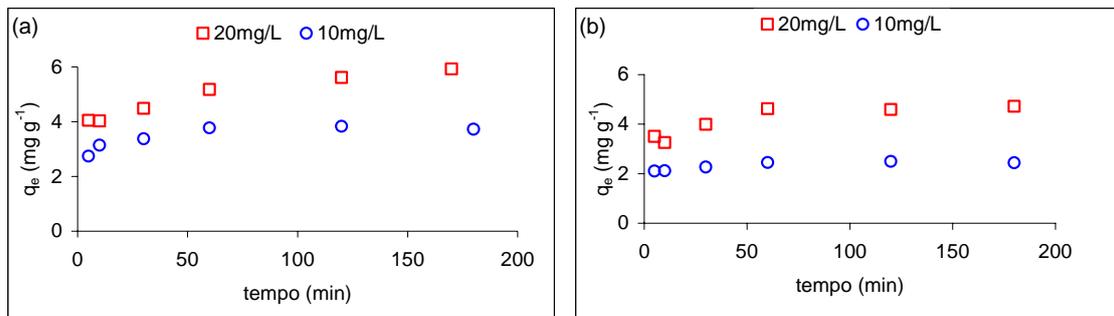


Figura 21 - Efeito do tempo de contato na sorção dos corantes Vermelho Procion H-E7B (a) e Amarelo Procion H-E4R (b). Meio: 20,0 mL de meio aquoso, pH 2,5; m(biomassa), 50 mg para remoção do corante vermelho e 20 mg para o corante amarelo; T, ambiente

A velocidade da sorção dos corantes em materiais porosos pode ser afetada pela temperatura, pH da solução, concentração total de eletrólitos no meio, concentração inicial do corante, velocidade da agitação do sistema, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros do sorvente; sendo assim, a compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de sorção exige o uso de diferentes modelos cinéticos.

De modo a permitir uma maior compreensão do processo de remoção, alguns modelos cinéticos foram testados para interpretar os dados experimentais, considerando etapas tais como a transferência de massa na solução e reações químicas envolvendo os corantes e os sítios de ligação na biomassa. Uma boa correlação dos dados cinéticos ajuda a revelar o mecanismo de sorção; assim, o coeficiente de correlação, determinado para cada equação dos modelos cinéticos, foi escolhido para indicar o mecanismo predominante de sorção do corante na fase sólida.

No estudo da cinética da sorção foram usados os modelos de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem. Os dois modelos foram avaliados em duas concentrações

iniciais diferentes –  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ . A curva para a equação que descreve o modelo de pseudo-primeira ordem, equação (1), não se mostrou linear em todo o intervalo de tempo investigado ( $0,87 < r^2 < 0,93$ ), indicando que os dados experimentais não se ajustam bem a esse modelo e que, provavelmente, o mecanismo de sorção não é controlado pela transferência externa de massa. Os parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o sistema *Luffa c.*- corante (T ambiente)

	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$q_e^{(1)}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e^{(2)}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_p$ ( $\text{mg}^2 \text{ g}^{-2} \text{ min}$ )	$r^2$
Vermelho	10,0	3,78	3,79	1,85	0,8738
	20,0	5,94	5,68	2,02	0,9372
Amarelo	10,0	2,47	2,49	0,992	0,9118
	20,0	4,64	4,66	2,72	0,9304

<sup>(1)</sup> valor experimental <sup>(2)</sup> valor obtido da equação do modelo de pseudo-primeira ordem

Os estudos cinéticos revelaram que os dados experimentais da sorção dos corantes vermelho e amarelo pela biomassa são mais bem ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem (equação (2)), como pode ser observado na Figura 22; os valores relativos a esse modelo estão apresentados na Tabela 8.

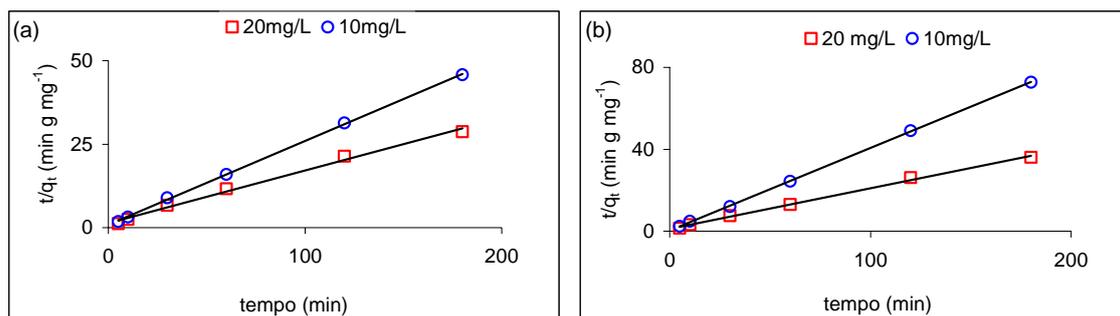


Figura 22 – Curvas para a sorção dos corantes Vermelho Procion H-E7B (a) e Amarelo Procion H-E4R (b) de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela 8: Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o sistema *Luffa c.*- corante (T ambiente)

	$C_0$	$q_e^{(1)}$	$q_e^{(2)}$	$k_2$	$h$	$r^2$
	(mg L <sup>-1</sup> )	(mg g <sup>-1</sup> )	(mg g <sup>-1</sup> )	(g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	(mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	
Vermelho	10,0	3,78	3,80	0,14	2,0	0,9946
	20,0	5,94	5,78	0,027	0,90	0,9973
Amarelo	10,0	2,47	2,48	0,49	3,0	0,9997
	20,0	4,64	4,80	0,052	1,2	0,9990

<sup>(1)</sup> valor experimental <sup>(2)</sup> valor obtido da equação do modelo de pseudo-segunda ordem

Os coeficientes de correlação obtidos na aplicação da equação cinética de pseudo-segunda ordem são maiores que 0,994 e a capacidade de sorção no equilíbrio ( $q_e$ ) calculada a partir da equação do modelo concorda satisfatoriamente com o valor experimental (erro relativo percentual < 3,5%). Assim, parece evidente que a sorção dos corantes pela *Luffa c.* obedece a uma cinética de pseudo-segunda ordem. Este modelo cinético está baseado na hipótese de que a etapa limitante da velocidade do processo é uma sorção química. Este mesmo comportamento já havia sido observado na sorção de diferentes tipos de corantes em vários materiais sorventes sólidos <sup>(99)</sup>.

A variação da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem com a concentração do corante é também apresentada na Tabela 8. Os valores de  $k_2$  diminuem com o aumento da concentração inicial dos corantes, e isso é esperado uma vez que quanto menor a concentração da solução, menor é a probabilidade de colisões entre moléculas do corante e, portanto, mais rapidamente esta espécie pode ligar-se aos sítios ativos na superfície da biomassa. Os valores determinados para a capacidade de sorção  $q_e$  também indicam que a sorção aumenta com o aumento da concentração inicial dos corantes, já que uma utilização mais eficiente da capacidade de sorção da biomassa deve ocorrer como resultado de um maior gradiente de concentração, o qual favorece a sorção atuando como uma “força motora” no processo. Wu *et al.* (2001) estudaram a cinética da remoção de corantes reativos pela quitosana e determinaram valores para  $k_2$  da ordem da  $1 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  – portanto, significativamente inferiores aos determinados para a sorção do Amarelo Procion e do Vermelho Procion em *Luffa c.* <sup>(82)</sup>.

Os modelos cinéticos podem ser considerados baseados em reações ou em difusão, associados às reações químicas ou a mecanismos de transferência de massa, respectivamente. Assim, é possível investigar qual etapa - difusão externa, difusão intrapartícula, sorção - é mais importante para a cinética do processo de sorção utilizando também modelos de difusão que consideram difusão interna e externa das moléculas do soluto. Os parâmetros cinéticos foram determinados de acordo com as equações (3) - (6).

A difusão externa em processos de sorção tem sido estudada segundo o modelo de fronteira; esta etapa é associada à velocidade inicial da sorção e é caracterizada pelo coeficiente de difusão externa ( $\beta$ ). Na Figura 23 são apresentadas as curvas de  $\ln C_t/C_0$  (sendo  $C_t$  e  $C_0$  as concentrações no tempo  $t$  e inicial do corante) em função do tempo; as quais permitem determinar o valor dos parâmetros cinéticos para a difusão externa.

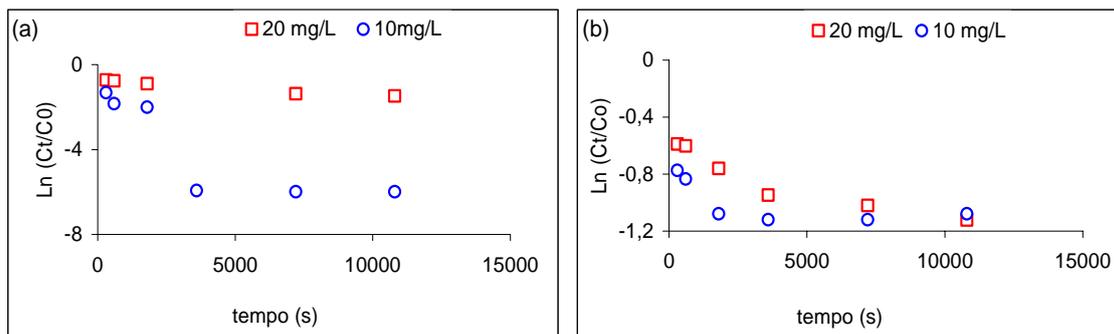


Figura 23- Curvas para a sorção dos corantes Vermelho Procion H-E7B (a) e Amarelo Procion H-E4R (b) de acordo com o modelo da difusão externa.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores determinados para os sistemas *Luffa*-corante para a constante  $\beta$ . Os coeficientes de correlação apresentaram valores  $0,71 < r^2 < 0,93$ , mostrando uma concordância razoável dos dados experimentais com o modelo de fronteira. Isto indica que a difusão externa pode ser importante no mecanismo de sorção dos corantes pela *Luffa c.* Os valores de  $\beta$  diminuem com o aumento da concentração do soluto, e isso pode ser relacionado à maior competição pela superfície da biomassa e, também, pelas interações entre as moléculas do soluto. A concentração inicial do soluto é importante uma vez que uma determinada massa de sorvente pode reter apenas uma quantidade limitada de soluto. Portanto, quanto maior a concentração

inicial de corante na solução, menor será o volume que certa quantidade de biomassa poderá purificar.

Tabela 9: Parâmetros cinéticos para o sistema *Luffa c.*-corante (T ambiente)

	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	difusão externa		difusão intrapartícula			
		β (m s <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	k*	r <sup>2</sup>
Amarelo	10,0	8,5x10 <sup>-8</sup>	0,7196	1,4x10 <sup>-8</sup>	0,9480	4,9x10 <sup>-3</sup>	0,9737
	20,0	6,0x10 <sup>-8</sup>	0,8983	5,0x10 <sup>-8</sup>	0,9556	1,7x10 <sup>-2</sup>	0,9496
Vermelho	10,0	4,3x10 <sup>-7</sup>	0,9246	4,2x10 <sup>-9</sup>	0,9932	1,1x10 <sup>-2</sup>	0,9464
	20,0	2,9x10 <sup>-7</sup>	0,9205	1,1x10 <sup>-8</sup>	0,9882	2,3x10 <sup>-2</sup>	0,9643

\* mg g<sup>-1</sup> s<sup>-1/2</sup>

Na Figura 24 as curvas experimentais obtidas para a sorção dos corantes Amarelo Procion e Vermelho Procion na biomassa de *Luffa c.*, de acordo com a equação (4), definem uma relação linear, porém não em todo o intervalo de tempo avaliado. Esta não linearidade tem sido atribuída a diferentes processos de difusão afetando simultaneamente a sorção<sup>(100)</sup>. Entretanto, considerando que as retas não passam pela origem, a difusão intrapartícula está de fato envolvida, mas não é o único mecanismo limitante da velocidade do processo. SINGH *et al.* observaram comportamento semelhante ao estudarem a sorção de corantes em materiais lignocelulósicos<sup>(101)</sup>. Os valores obtidos para a constante de velocidade de difusão intrapartícula k a partir das curvas  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  para a velocidade são, também, apresentados na Tabela 9<sup>(83)</sup>. O aumento na concentração da solução dos corantes favoreceu a difusão (maior valor para a constante de velocidade k), principalmente para o corante amarelo.

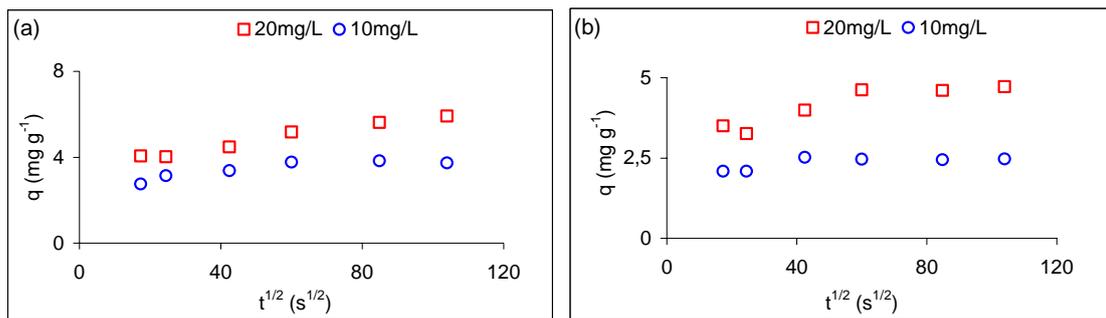


Figura 24 – Curvas para a sorção dos corantes Vermelho Procion H-E7B (a) e Amarelo Procion H-E4R (b) de acordo com o modelo da difusão intrapartícula.

Por fim, um modelo baseado na concentração no sólido ( $q$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) e assumindo que a transferência externa de massa é não-limitante da velocidade do processo foi utilizado na determinação do coeficiente de difusão  $D$ , cujos valores para os sistemas *Luffa*-corante estão também na Tabela 9<sup>(83)</sup>.

A difusão interna parece ser importante na sorção dos corantes pela biomassa de *Luffa c. natural*. O modelo de difusão intrapartícula foi avaliado neste trabalho mostrando um ajuste muito bom dos dados experimentais (Tabela 9), com coeficientes de correlação maiores que 0,94. Os valores de  $\beta$  variam menos que os valores de  $D$  e  $k$  com a variação da concentração dos corantes, indicando que a difusão interna é um mecanismo mais importante no processo de sorção dos corantes que a difusão externa. Porém, os valores de  $D$  ( $\approx 10^{-8}$ - $10^{-9}$ ) e o comportamento apresentado na curva mostrada na Figura 23 indicam que a difusão intrapartícula não é o único mecanismo que atua no sistema estudado<sup>(83)</sup>. Valores semelhantes foram determinados para o coeficiente de difusão  $D$  para a sorção do corante Vermelho Reativo em carvão ativado obtido de resíduos agrícolas<sup>(102)</sup>. WU ET *al.*, ao estudarem a sorção de corantes reativos pela quitosana, determinaram valores para a constante de difusão intrapartícula da ordem de 0,14-0,85  $\text{mg g}^{-1} \text{s}^{-1/2}$  bem superiores aos valores obtidos neste estudo com *Luffa c.*; neste estudo, os autores concluíram que a difusão intrapartícula é o mecanismo que melhor descreve a sorção pela quitosana pela comparação entre os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula<sup>(82)</sup>. A comparação entre os coeficientes de correlação obtidos ao serem utilizadas as equações dos modelos de pseudo-segunda ordem (Tabela 8;  $r^2 > 0,994$ ) e da difusão intrapartícula (Tabela 9;

$r^2 > 0,946$ ) mostra que os dados experimentais obtidos para a sorção dos corantes Vermelho Procion e Amarelo Procion pela *Luffa c.* ajustam-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. A Figura 25 ilustra uma comparação entre os valores calculados e medidos neste estudo, e mostra que o modelo da difusão intrapartícula subestima os valores em todo o intervalo observado para o corante amarelo; para o corante vermelho, a comparação mostra haver uma grande semelhança entre os modelos avaliados. Portanto, é possível concluir que o processo de sorção dos corantes Vermelho Procion e Amarelo Procion obedece a uma cinética de pseudo-segunda ordem, que considera a etapa de quimissorção, embora seja influenciada por um mecanismo de difusão intrapartícula.

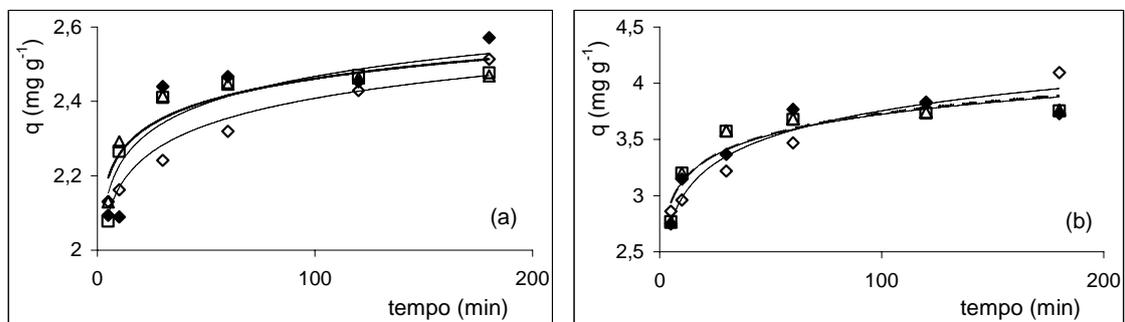


Figura 25 – Comparação entre os diferentes modelos cinéticos estudados. ♦ dados experimentais; □ cinética de pseudo-primeira ordem; ◇ difusão intrapartícula; △ cinética de pseudo-segunda ordem; (a) Amarelo Procion (b) Vermelho Procion;  $C = 10 \text{ mg L}^{-1}$

Todos esses estudos permitem supor que ocorre a sorção dos corantes Vermelho Procion e Amarelo Procion, provavelmente, via reações de troca na superfície até que os grupos funcionais estejam totalmente ocupados e, em seguida, as moléculas difundem-se nos poros da biomassa. Resultados semelhantes foram observados para a retenção de corantes em materiais sorventes contendo lignina, que apresenta grupos de troca ácidos, protonados em meio ácido ( $\text{pH} \approx 3$ ), os quais podem estar envolvidos no processo de sorção dos íons dos corantes<sup>(71)</sup>.

6.2.4 - Isotermas de sorção para os sistemas *Luffa*-corante reativo

As isotermas para os corantes amarelo e vermelho, obtidas em três diferentes temperaturas, apresentam forma convexa, como pode ser vista na Figura 26. Estas isotermas são consideradas favoráveis, pois a sorção é grande mesmo para soluções de pequena concentração do soluto.

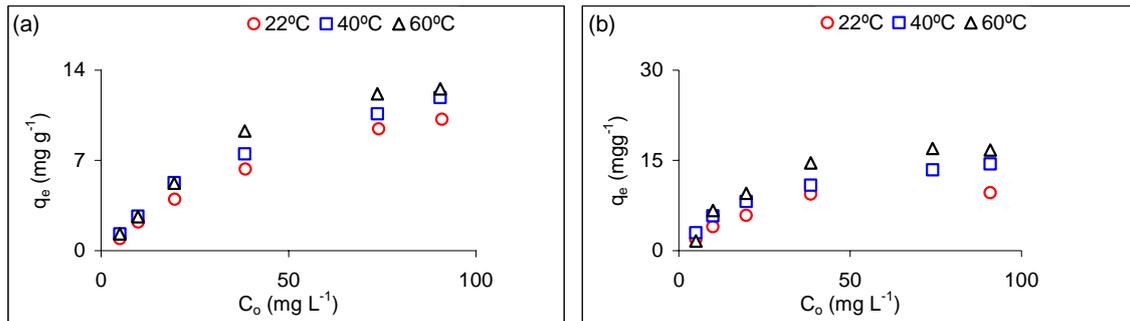


Figura 26 – Isotermas para a sorção dos corantes Vermelho H-E7B (a) e Amarelo Procion H-E4R (b). (b). Meio: 20,0 mL água destilada; pH 2,5; m(biomassa): 50 mg para remoção do corante vermelho e 20 mg para o corante amarelo; tempo de contato: 60min; T, ambiente

Os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich foram utilizados no estudo da sorção dos corantes Amarelo Procion e Vermelho Procion. A análise dos valores apresentados na Tabela 10 sugere que, para a sorção dos corantes investigados, a superfície do *Luffa c.* é constituída principalmente por zonas homogêneas, uma vez que os dados experimentais são mais bem ajustados ao modelo de Langmuir (comparação dos valores dos coeficientes de correlação), indicando a formação de uma monocamada de sorção. A capacidade máxima de sorção  $Q^o$  para os corantes aumenta com o aumento da temperatura para o corante Amarelo Procion, mas não mostra variação acentuada para o corante Vermelho Procion, indicando um caráter endotérmico para a remoção do corante amarelo. A comparação entre os valores determinados para a capacidade máxima de sorção dos corantes estudados sugere que há um pequeno favorecimento na sorção do Vermelho Procion á temperatura ambiente. Entretanto, não há na estrutura deste corante um maior número de grupos sulfônicos, espécies provavelmente envolvidas na atração eletrostática entre a superfície positiva da

biomassa e as moléculas do corante no pH utilizado nos experimentos. Portanto, a maior capacidade de sorção deve resultar do menor tamanho e/ou da forma da molécula, fatores que podem facilitar a entrada do corante nos poros e cavidades das partículas da biomassa.

Alguns autores apontam que a área ocupada por uma molécula do sorvato ( $a$ ,  $\text{\AA}^2$  molécula<sup>-1</sup>) pode ser estimada a partir do conhecimento da capacidade máxima de sorção  $Q^0$  (mol g<sup>-1</sup>) segundo a equação (13), onde  $A$  representa a área de superfície do material sorvente ( $\text{m}^2$  g<sup>-1</sup>) e  $N$  é o número de Avogadro <sup>(103)</sup> :

$$a = A / Q^0 N \quad (13)$$

Nas condições utilizadas neste estudo, as áreas ocupadas por cada molécula dos corantes Amarelo Procion e Vermelho Procion foram estimadas em  $140 \text{\AA}^2$  molécula<sup>-1</sup> e  $114 \text{\AA}^2$  molécula<sup>-1</sup>, respectivamente – isto é, uma molécula do corante amarelo ocupa uma área *ca.* 23% maior na superfície da biomassa em comparação à área ocupada pela molécula do corante vermelho, à temperatura ambiente. Esses valores podem ajudar a compreender a sorção um pouco mais favorecida do corante vermelho a partir de possibilidades distintas de acomodação das moléculas deste corante na superfície da biomassa. Com o aumento da temperatura observa-se uma diminuição da área efetiva ocupada por molécula de corante, porém não semelhante para os dois corantes estudados. Para o corante amarelo, a área efetiva calculada é de  $91 \text{\AA}^2$  molécula<sup>-1</sup> à temperatura de 60°C, um valor 35% inferior aquele calculado para a temperatura ambiente; entretanto, a diminuição da área ocupada por molécula do corante vermelho com o aumento da temperatura é bem menos significativa, e o valor calculado para a temperatura de 60°C é  $108 \text{\AA}^2$  molécula<sup>-1</sup>.

O parâmetro  $b$  de Langmuir está relacionado à afinidade pelo sorvato e um elevado valor para este parâmetro indica uma elevada afinidade. Na sorção dos corantes Amarelo Procion e Vermelho Procion pela *Luffa c.* foram determinados valores mais elevados para  $b$  a temperaturas mais elevadas, o que implica em uma interação mais forte entre os corantes e a biomassa a temperaturas mais elevadas.

Os fatores de separação  $R_L$  calculados para os sistemas corante-biomassa, de acordo com a equação (9), foram inferiores à unidade nas três temperaturas utilizadas

neste estudo, conforme mostra a Figura 27. Portanto, os sistemas corante-*Luffa c.* são considerados favoráveis para processos de sorção. Os valores calculados para  $R_L$  indicam que a sorção dos corantes Vermelho Procion e Amarelo Procion é mais favorável para concentrações mais elevadas <sup>(104)</sup>

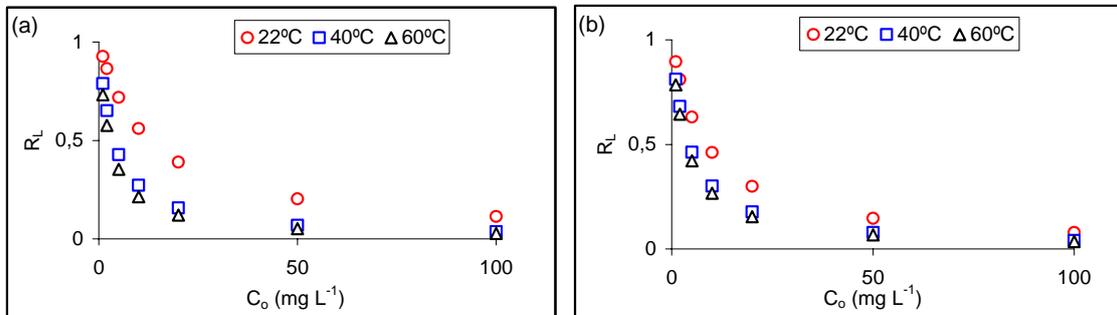


Figura 27 - Variação do fator de separação para os corantes Vermelho H-E7B (a) e Amarelo Procion H-E4R (b) a diferentes temperaturas: Meio: 20,0 mL água destilada; pH 2,5; m(biomassa): 50 mg para remoção do corante vermelho e 20 mg para o corante amarelo; tempo de contato: 60min; T, ambiente.

Tabela 10 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a remoção dos corantes Amarelo Procion e Vermelho Procion pela biomassa de *Luffa c.*

	Modelo de Freundlich				Modelo de Langmuir				
	T (°C)	$K_F^*$	n	$r^2$	$Q^0$ (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L g <sup>-1</sup> )	$R_L$	$r^2$
Vermelho Procion H-E7B	22	1,76	2,09	0,9703	13,9	0,0784	1,09	0,12	0,9303
	40	3,86	3,19	0,9598	13,8	0,268	3,69	0,039	0,9783
	60	6,30	4,61	0,9870	15,1	0,367	5,52	0,029	0,9876
Amarelo Procion H-E4R	22	1,57	2,01	0,9113	12,2	0,117	1,42	0,086	0,9848
	40	4,12	2,99	0,9333	15,5	0,233	3,61	0,045	0,9885
	60	6,97	4,16	0,8501	18,7	0,275	5,15	0,039	0,9725

\* (mg g<sup>-1</sup>) (L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>

A temperatura exerce dois efeitos no processo de sorção. Com o aumento da temperatura há um aumento na velocidade de difusão das moléculas do sorvato através da camada limite e nos poros internos do material sorvente, devido à diminuição da

viscosidade da solução, e pode haver também um aumento da reatividade do sorvato. Ainda um outro efeito está relacionado à alteração da capacidade de equilíbrio do sorvato com o sorvente com a variação da temperatura. Desses efeitos resultam os diferentes valores para a capacidade de sorção determinados em diferentes condições de temperatura. Entretanto, a estrutura morfológica do material sorvente exerce papel importante nesta avaliação do efeito da temperatura. Se o sorvente apresenta uma estrutura do tipo “*favo de mel*” pode ocorrer uma expansão do diâmetro dos poros com o aumento da temperatura, e uma maior exposição de grupos de superfície. Entretanto, para estruturas lamelares é improvável o aumento da superfície exposta com o aumento da temperatura com a conseqüente exposição de outros grupos de superfície; nesse caso, não é observada uma diferença na energia de sorção para os diversos grupos <sup>(103)</sup>.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos para os sistemas de sorção *Luffa*-corante foram calculados conforme as equações (11) e (12). Valores positivos foram determinados para  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  para a sorção dos corantes amarelo e vermelho, indicando a natureza endotérmica do processo e um aumento na desordem na interface sólido-solução. Os valores positivos determinados para a variação da entropia sugerem a possibilidade de mudanças estruturais na biomassa e/ou nos corantes <sup>(105)</sup>. A variação negativa da energia livre  $\Delta G^\circ$  aponta a espontaneidade do processo de remoção dos corantes pela biomassa de *Luffa c.*; a espontaneidade aumenta com o aumento da temperatura (Tabela 11).

Tabela 11: Parâmetros termodinâmicos para o processo de sorção dos corantes amarelo Procion e vermelho Procion na biomassa de *Luffa c.*

	T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Vermelho Procion	22	- 28	38	225
	40	- 34		
	60	- 37		
Amarelo Procion	22	- 30	18	164
	40	- 34		
	60	- 36		

Os espectros no IV obtidos para a biomassa contendo os corantes retidos no processo de sorção, apresentados na Figura 28 mostram-se quase idênticos, indicando que a sorção dos corantes Vermelho Procion e Amarelo Procion pela biomassa de *Luffa c.* envolve sítios de mesma natureza. Como as estruturas dos corantes investigados são muito semelhantes, apresentando os mesmos grupos funcionais, essa semelhança nos espectros no IV já era esperada.

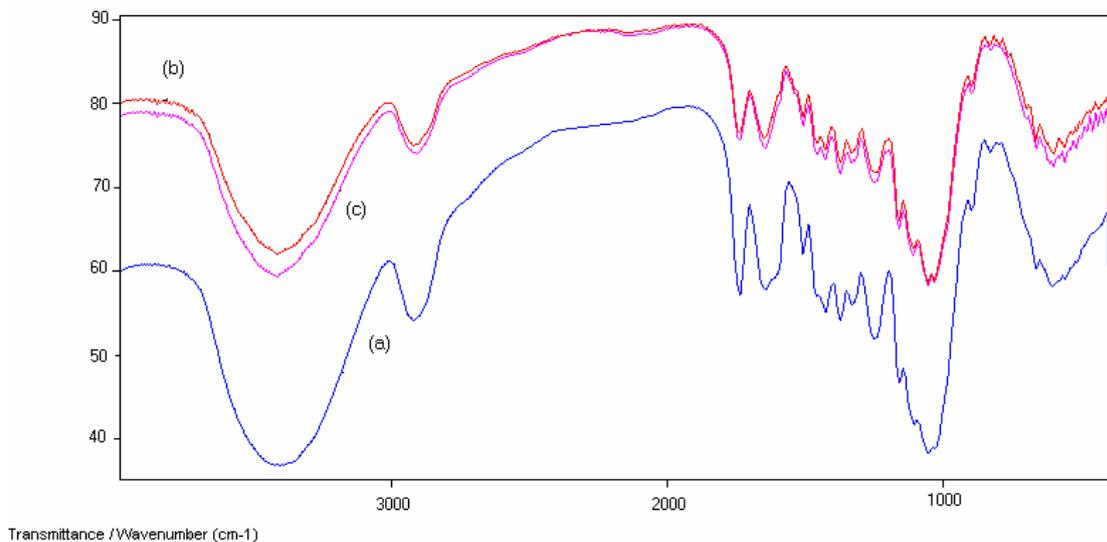


Figura 28 - Espectro na região do infravermelho para a *Luffa cylindrica* (a) contendo os corantes Vermelho Procion H-E7B (b) e Amarelo Procion H-E4R (c) retidos no processo de sorção.

As micrografias dos sistemas biomassa + corante, conforme a Figura 29, indicam a formação de aglomerados à superfície da biomassa, característica observada anteriormente para a sorção de corantes em alguns materiais <sup>(106)</sup>

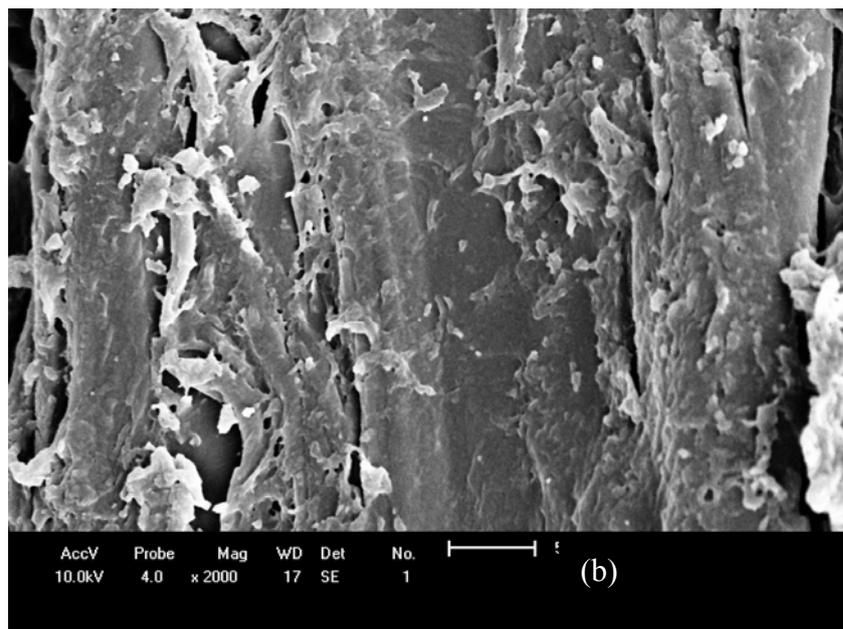
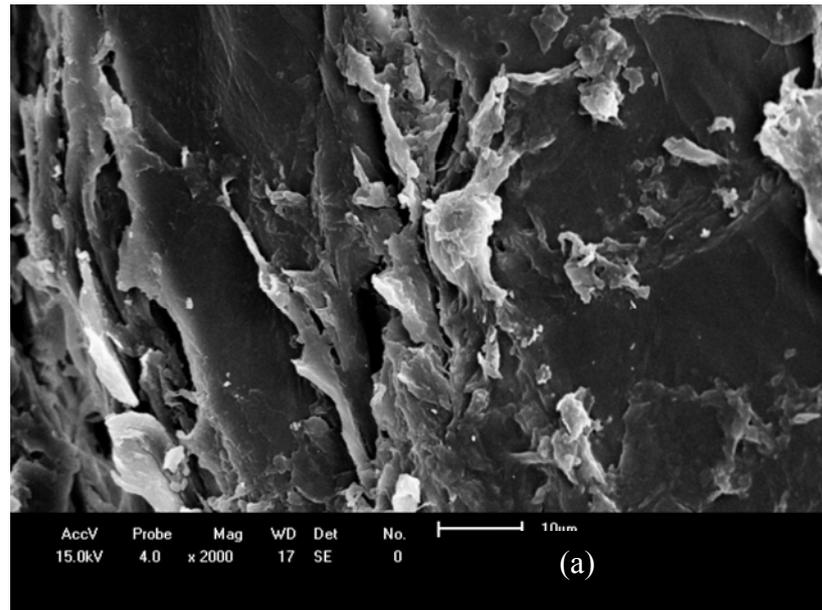


Figura 29: - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) – amplificação: 2000X. *Luffa c. in natura* + corante Vermelho Procion H-E7B (a); *Luffa c. in natura* + corante Amarelo Procion H-E4R (b) retidos no processo de sorção.

### 6.2.5 – Utilização da *Luffa c.* em sistema de coluna de leito fixo para a remoção dos corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B de soluções aquosas

Tendo como objetivo avaliar o potencial do uso da *Luffa c.* na remoção de corantes de efluentes industriais, o processo de sorção em sistema de coluna de leito fixo foi, também, investigado. Colunas de leito fixo são um meio eficiente em ciclos de sorção/dessorção, situação encontrada nas indústrias, já que exploram melhor o gradiente de concentração, “força motriz” nos processos de sorção; assim, o sistema de colunas permite uma utilização mais eficiente da capacidade do material sorvente. Em geral, efluentes com melhor qualidade são obtidos – isto é, efluentes com características físicas e químicas menos agressivas ao ambiente.

O processo de sorção em coluna de leito fixo utiliza uma solução de composição invariável no tempo, que é feita escoar, a uma vazão constante, em um leito uniformemente empacotado do material sorvente. Esta alternativa, em geral mais econômica, é amplamente usada e encontra aplicações em diversos campos como, por exemplo, na descoloração de óleos vegetais e minerais, na purificação de proteínas e, mais recentemente, em processos de sorção, devido aos resultados quase sempre vantajosos resultantes do mecanismo de transferência de massa.

As isotermas de sorção são definidas, geralmente em sistema em batelada, em uma avaliação preliminar e para obter os parâmetros operacionais. Na continuidade, ensaios em coluna de leito fixo são realizados a partir da definição das condições mais adequadas para a sorção, com o objetivo de avaliar a melhor alternativa a ser usada nos processos industriais, gerando informações valiosas para dimensionar o processo de sorção em escala industrial. Neste estudo voltado aos efluentes têxteis, os ensaios foram realizados em colunas de vidro nas quais era introduzida uma quantidade conhecida da biomassa *in natura*, formando um leito com 7,2 cm de altura; nestes experimentos, o fluxo utilizado foi  $4 \text{ mL min}^{-1}$ , otimizado previamente.

A estabilidade física e química do material usado como sorvente é um aspecto importante a considerar, uma vez que determina a vida útil do sorvente para o tratamento de efluentes. A *Luffa c.*, utilizada continuamente, não apresenta contração, deterioração ou perda de massa ao final deste período, apenas um pequeno aumento do volume ocupado pela biomassa (*swelling*).

Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de sorção de leito fixo é pré-determinar quando a coluna alcança o ponto de saturação para um dado conjunto de condições <sup>(107)</sup>. As curvas de ruptura (*breakthrough curves* ou curvas características do transporte), para a sorção dos corantes Amarelo Procion e Vermelho Procion pela *Luffa c.*, mostradas na Figura 30, foram empregadas para determinar a capacidade de sorção da biomassa no sistema de coluna, na condição de exaustão. A concentração no efluente foi praticamente zero ( $C/C_0 < 0,01$ ) nos primeiros 60 mL (vermelho) e 40 mL (amarelo), aumentando a partir deste volume. Este, portanto, são os volumes do ponto de ruptura, correspondendo à condição a partir da qual as espécies de interesse não são mais retidas pelo material sorvente. A eficiência do processo é 98% e 100% para a sorção do Vermelho Procion e do Amarelo Procion, respectivamente, nos volumes dos pontos de ruptura. Conforme a Figura 31 (curva de ruptura em função do tempo), a saturação da biomassa ocorre em cerca de 15 minutos, nas condições experimentais utilizadas, demonstrando uma baixa capacidade de sorção em comparação ao sistema em batelada. Uma remoção maior que 50% dos dois corantes é sempre observada até cerca de 140 mL de efluente; a exaustão da coluna ocorre para um volume de efluente de aproximadamente 320 mL para a sorção do corante amarelo e para 400 mL na remoção do corante vermelho ( $C/C_0 \geq 0,9$ ). As Figuras 30 e 31 mostram, também, não haver separação entre as curvas para cada corante, o que inviabiliza a separação dos dois corantes utilizando o processo de sorção em coluna com *Luffa c.*, pois ambos apresentam um mesmo comportamento.

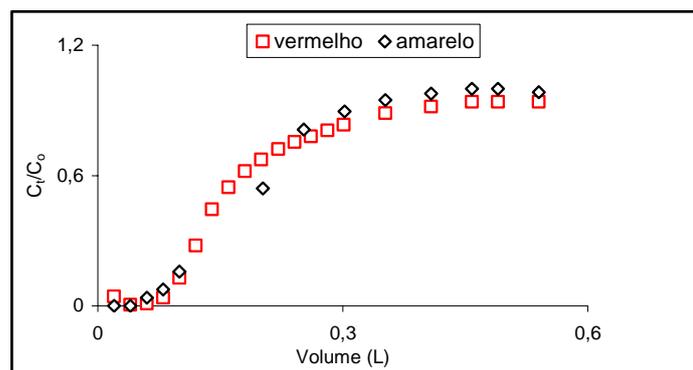


Figura 30 – Curvas de ruptura em função do volume para a sorção dos corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B.  $C_0$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH, 2,8;  $m(\text{biomassa})$ : 1,174 g; altura do leito: 7,2 cm; fluxo:  $4 \text{ mL min}^{-1}$ .

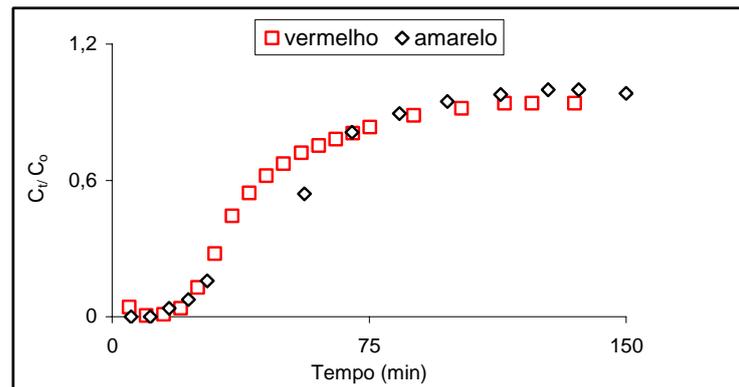


Figura 31 - Curvas de ruptura em função do tempo para a sorção dos corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B.  $C_0$ , 10 mg L<sup>-1</sup>; pH, 2,8; m(biomassa), 1,174 g; altura do leito, 7,2 cm; fluxo, 4 mL min<sup>-1</sup>.

A capacidade da coluna na condição de exaustão completa, isto é, a capacidade de sorção da coluna, pode ser estimada a partir da área sob a curva de ruptura ( $C/C_0$  versus  $V$ ) utilizando a expressão<sup>(108-109)</sup>:

$$Q \text{ (mgg}^{-1}\text{)} = (\text{área sob a curva}) \times (\text{concentração inicial } C_0) / \text{quantidade de sorvente} \quad (14)$$

As capacidades da coluna de sorção para os corantes Amarelo Procion e Vermelho Procion, calculadas de acordo com a expressão (14), são 4,0 e 4,4 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses valores, se comparados aos determinados nas isotermas de Langmuir (Tabela 10) mostram-se bem inferiores. Alguns autores têm mencionado que a isoterma de sorção obtida em sistema em batelada nem sempre concorda com aquela obtida em coluna de leito fixo, o que tem sido associado à presença de outros mecanismos.<sup>(32)</sup>

#### 6.2.6 – Estudo da regeneração da biomassa

Além de permitir obter o comportamento da sorção em uma coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando os efeitos de dispersão e transferência de massa, até à total saturação (equilíbrio), as curvas de ruptura também são um auxílio valioso no estudo da reversibilidade do processo.

O estudo da dessorção ajuda a esclarecer o mecanismo envolvido na sorção e, também, é importante uma vez que a regeneração da biomassa é necessária para tornar o processo de sorção mais econômico. A dessorção dos corantes Vermelho Procion e Amarelo Procion foi estudada utilizando diferentes eluentes, inicialmente no sistema em batelada. Água em pH neutro e soluções alcalinas foram testadas como agentes dessorventes. A água não foi capaz de remover quantidades significativas dos corantes sorvidos, o que sugere que a sorção não envolve somente ligações fracas. No entanto, uma solução de NaOH, pH 11, é capaz de recuperar quantidades significativas dos corantes. Com o aumento do pH do meio, aumenta a quantidade de sítios negativos à superfície da biomassa, o que favorece a dessorção dos corantes devido à repulsão eletrostática. Para os sistemas estudados, o aumento da sorção em meio ácido (pH=2,5) e o aumento da dessorção em meio alcalino sugere um mecanismo de troca iônica envolvido na sorção dos corantes pela *Luffa c.* A remoção dos corantes presentes na coluna após sua saturação foi realizada percolando-se 1,0 L de NaOH 0,001 mol L<sup>-1</sup>. Este volume de solução foi utilizado com o intuito de remover o máximo possível de soluto retido na *Luffa c.* A dessorção do corante amarelo atinge 92% ao serem utilizados 300 mL da solução da base; para o corante vermelho, 94% são removidos da coluna com 150 mL do agente dessorvente (Figura 32).

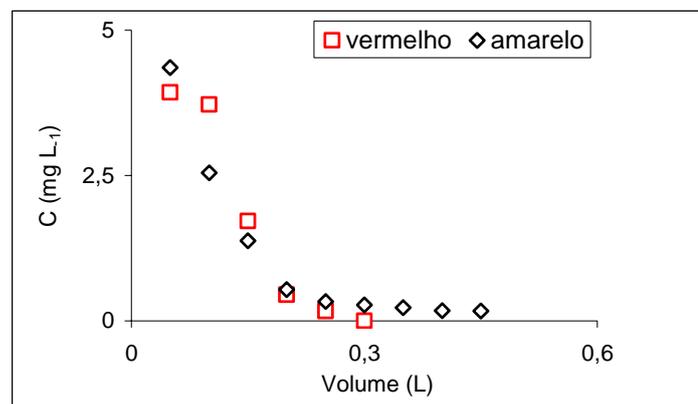


Figura 32 - Curvas da dessorção para os corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B. Co: 0,001 mol L<sup>-1</sup> de NaOH; m(biomassa): 1,174 g; altura do leito: 7,2 cm; fluxo: 4 mL min<sup>-1</sup> em função do volume.

### 6.2.7 - Ciclos de reutilização da biomassa (sorção-dessorção)

A reutilização de biomassas no âmbito industrial é muito importante, pois torna o processo mais viável economicamente. Industrialmente, um sistema de sorção utiliza, em geral, duas colunas. A primeira trabalha em um ciclo de sorção e a segunda em um ciclo de dessorção, necessário para regenerar o material sorvente. A etapa de regeneração, na qual o sólido sorvente é tratado visando remover o soluto retido e a reutilização do sorvente, envolve a passagem de um solvente apropriado através do leito. Este solvente age como um “agente dessorvente” e deve obedecer a dois critérios: promover a completa dessorção em cada ciclo e manter inalterada a capacidade de sorção do material sorvente nos diferentes ciclos<sup>(110)</sup>.

A eficiência da dessorção ( $E_{des}$ ) pode ser usada para avaliar se um determinado agente dessorvente é capaz de obedecer ao primeiro critério acima mencionado; esse parâmetro pode ser calculado conhecendo-se o comportamento de sorção e de dessorção do sistema sorvente-sorvato, isto é, a quantidade da espécie dessorvida ( $m_{des}$ ) e retida ( $m_{sor}$ ) em um ciclo:

$$E_{des} (\%) = (m_{des} / m_{sor}) \times 100 \quad (15)$$

A observância do segundo critério, por sua vez, pode ser medida pela “eficiência da retenção” ( $E_{ret}$ ), que permite avaliar a possibilidade de reutilização do material sorvente comparando a retenção da espécie de interesse nos ciclos subsequentes (quantidade da espécie retida no  $n$ -ésimo ciclo,  $m_n$ ) à retenção no primeiro ciclo (quantidade da espécie retida no primeiro ciclo,  $m_1$ ), de acordo com:

$$E_{ret} (\%) = (m_n / m_1) \times 100 \quad (16)$$

A possibilidade de reutilização da *Luffa c.*, avaliada em quatro ciclos consecutivos de sorção e dessorção utilizando uma solução de NaOH pH 11 como agente dessorvente, é apresentada na Figura 33. A eficiência da retenção do corante Vermelho Procion mostra-se semelhante nos quatro ciclos, mas o comportamento observado para a sorção do corante amarelo é diferente. Para este corante, no terceiro

ciclo ocorre uma diminuição na eficiência da retenção. Também a recuperação dos corantes mostra um comportamento distinto, já que a eficiência da dessorção do corante vermelho permanece inalterada nos quatro ciclos realizados, e para o corante amarelo a dessorção aumenta, atingindo 97-98% nos últimos dois ciclos (Tabela 12).

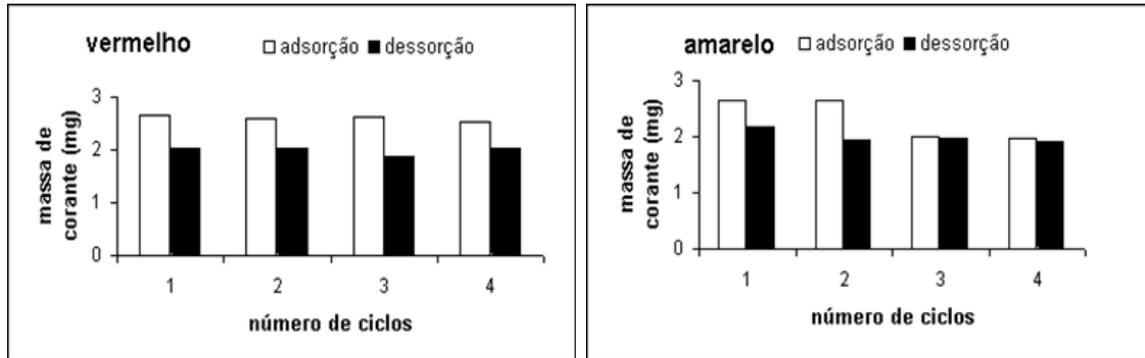


Figura 33- Comparação entre ciclos consecutivos de sorção-dessorção utilizando NaOH pH 11 como agente dessorvente. (a) corante Vermelho Procion H-E7B (b) corante Amarelo Procion H-E4R,  $C_0$ : 10 mg L<sup>-1</sup>; volume da solução do corante: 250 mL; quantidade de biomassa: 1,174 g; volume da solução de NaOH: 200 mL.

Tabela 12 – Eficiência da dessorção e eficiência da retenção para os corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B retidos em *Luffa c.*

Ciclo	Amarelo Procion		Vermelho Procion	
	$E_{des}$ (%)	$E_{ret}$ (%)	$E_{des}$ (%)	$E_{ret}$ (%)
1	83		77	
2	74	100	78	98
3	98	76	72	99
4	97	75	80	96

A Tabela 12 mostra valores para  $E_{des}$  variando entre 74 e 98 % para o corante Amarelo Procion e entre 72 e 80 % para o Vermelho Procion; esses dados indicam que a solução de NaOH utilizada é eficaz para a recuperação do corante amarelo, porém menos eficiente para recuperar o corante vermelho. Em relação à eficiência de retenção  $E_{ret}$ , o uso de NaOH pH 11 como agente dessorvente mostra-se conveniente para a sorção do corante vermelho, já que nos quatro ciclos observados não ocorre diminuição

neste parâmetro. Entretanto, observa-se uma perda na  $E_{ret}$  na sorção do corante Amarelo Procion a partir do terceiro ciclo de reutilização.

A redução na capacidade de retenção do corante amarelo pela *Luffa c.* no sistema de coluna de leito fixo a partir do terceiro ciclo de sorção-dessorção pode ser atribuída à liberação de quantidades residuais da base durante a etapa de retenção nos dois últimos ciclos. Em seguida à dessorção, em cada ciclo, a coluna era lavada com água destilada para remover qualquer resíduo da base, antes de ser realizada uma nova etapa de sorção dos corantes; no entanto, se a base não era totalmente removida, poderia comprometer a sorção dos corantes nos ciclos seguintes. Como não é observado esse mesmo comportamento para o corante vermelho, uma remoção incompleta da base pode ser a razão para a diminuição na eficiência da retenção do corante amarelo, já que os experimentos eram realizados separadamente. Uma outra possibilidade é a modificação da biomassa com o contato freqüente com a solução alcalina; entretanto, como a diminuição da capacidade de sorção não foi observada de modo semelhante para os dois corantes estudados, essa possibilidade não parece convincente.

O comportamento da solução de NaOH pH 11 como agente dessorvente apresentado na Figura 33 e na Tabela 12 indica não ser este um agente dessorvente totalmente eficaz, não preenchendo os dois critérios recomendados. Entretanto, é significativa a excelente eficiência da retenção observada para o corante vermelho e, também, a capacidade bastante satisfatória (> 72%) de recuperar os corantes retidos na biomassa de *Luffa c.*. Considerando as quantidades acumuladas dos corantes, nos quatro ciclos de sorção e dessorção realizados, a eficiência global da recuperação é igual a 77 e 86% para Vermelho Procion e Amarelo Procion, respectivamente, valores estes que são atraentes visando processos econômicos. É interessante, ainda, observar que a remoção de corantes de soluções em etapas intermediárias do processo têxtil permite o reuso destas correntes líquidas em etapas que permitam concentrações iguais ou inferiores à resultante do ciclo de sorção/dessorção, minimizando a quantidade de efluente final a ser tratado na estação de tratamento da indústria têxtil.

### 6.2.8 - Aplicação da sorção em *Luffa c.* à descontaminação de efluentes têxteis contendo Amarelo Procion e Vermelho Procion

Experimentos em coluna de leito fixo e em batelada foram realizados para avaliar o desempenho da biomassa na purificação de efluentes do setor de tingimento na indústria têxtil. Foi utilizado no estudo em coluna um leito de 2,5 g de *Luffa c.* (15,5 cm) e um fluxo de 4 mL min<sup>-1</sup>. A mesma condição foi utilizada no estudo em batelada, com agitação durante 60 min.

A Figura 34 mostra a concentração residual do efluente sintético após a etapa de sorção em sistema de batelada, com e sem ajuste de pH, e em sistema com duas colunas de leito fixo em série, sem ajuste do pH. Este estudo foi realizado ajustando-se o pH do efluente a 4 devido á dificuldade em alcançar o valor mais adequado e anteriormente definido (pH ≈ 2,5). Como indica a figura, a eficiência na remoção do corante vermelho é aproximadamente 8 % para o sistema em coluna e 18 % para o sistema de colunas em série; no sistema em batelada, é alcançada uma maior eficiência na sorção – 56% sem ajuste do pH e 84% ao ser ajustado primeiramente o pH do efluente. Para a remoção do corante amarelo, a eficiência ao ser usada a coluna de leito fixo é 14 %, e no sistema em batelada, sem e com ajuste do pH, a eficiência aumenta para 36 e 85 %, respectivamente. O sistema em batelada, portanto, mostra-se mais eficiente para a sorção dos corantes amarelo e vermelho pela *Luffa c.* ao ser avaliado o efluente sintético, mesmo quando comparado ao sistema de colunas de leito fixo em série.

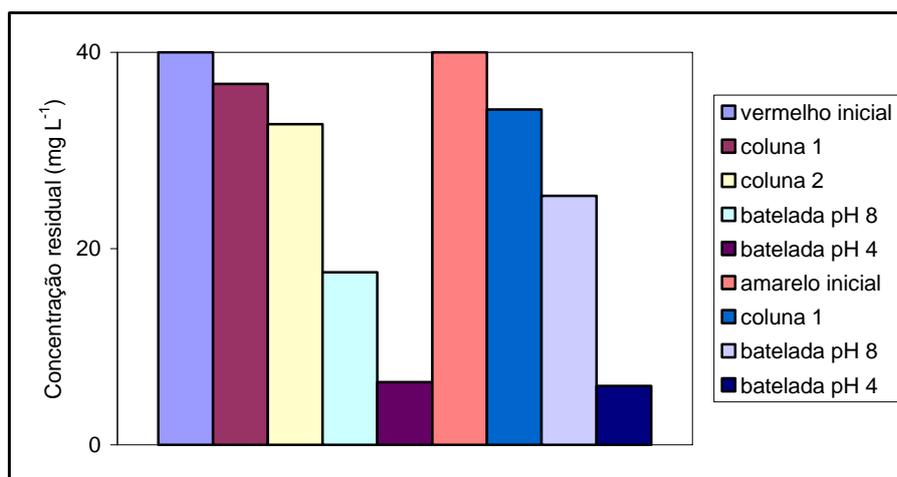


Figura 34 – Concentração residual no processo de sorção dos corantes Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B utilizando *Luffa c.* em sistemas em batelada e em coluna de leito fixo (efluente sintético).

A comparação entre o sistema de coluna e em batelada para a sorção dos corante Vermelho Procion pela *Luffa c.* pode ser vista na Figura 35 para o efluente da etapa de tingimento de uma indústria têxtil. Nota-se que a sorção em batelada, com e sem ajuste do pH, apresenta uma eficiência bastante semelhante – 75 e 88% para uma e duas etapas de sorção, respectivamente. Esses valores sugerem que o pH não é determinante do processo de sorção na *Luffa c.* para efluentes desta natureza e, também, que o uso de duas etapas de sorção em batelada favorece a remoção do corante do efluente. A aplicação da sorção na *Luffa c.* em sistema de colunas de leito fixo mostra uma melhor eficiência – 80 e 70% para a primeira e segunda colunas, respectivamente, com uma eficiência total igual a 94%.

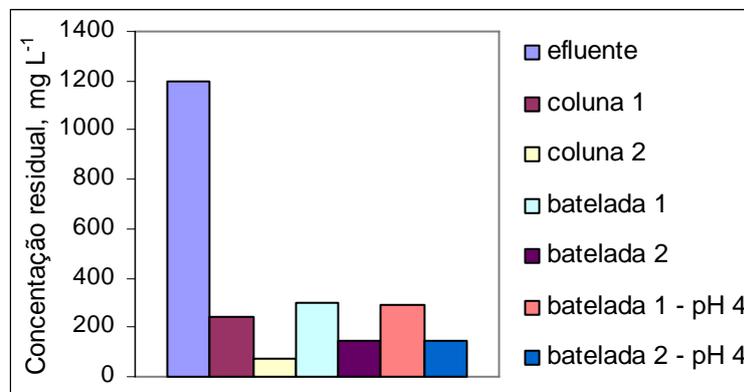


Figura 35 - Concentração residual no processo de sorção do corante Vermelho Procion H-E7B utilizando *Luffa c.* em sistemas em batelada e em coluna de leito fixo (efluente da indústria têxtil)

As Figuras 34 e 35 mostram um comportamento distinto na sorção dos corantes nos efluentes sintético e da indústria têxtil; para este último, a maior eficiência na sorção é observada ao ser utilizado o sistema de colunas em série. Essa diferença, provavelmente, está relacionada à complexidade da composição química do efluente industrial, já que a sorção é um processo afetado fortemente pela composição da solução contendo a espécie de interesse.

O uso de processos de sorção para a remoção de contaminantes de efluentes industriais deve ser avaliado não apenas quanto à eficiência da sorção, mas também quanto aos possíveis efeitos sobre a qualidade geral do efluente a ser lançado no ambiente. Por essa razão a caracterização dos efluentes utilizados nos testes de sorção

envolve, em geral, parâmetros tais como pH, turbidez, cor aparente, DQO e condutividade, além de alguns outros mais específicos e relacionados ao tipo de efluente considerado. Os valores destes parâmetros determinados para os efluentes utilizados neste estudo estão apresentados nas Tabelas 13, 14 e 15. O efluente industrial, contendo o corante Vermelho Procion H-E7B, apresenta uma coloração bastante intensa e um aspecto denso.

O pH dos efluentes sintéticos não apresenta variação significativa nos testes realizados sem ajuste preliminar, mas o processo de sorção com ajuste do pH causa um aumento de mais de uma unidade de pH para o efluente tratado. Esta variação, observada apenas na condição de ajuste prévio do pH do efluente, está associada a uma maior eficiência na remoção dos corantes. O efluente industrial, por outro lado, apresenta um pH elevado, próximo a 10, e nos processos de sorção em que não era ajustado previamente o pH não ocorre também variação significativa neste parâmetro. Neste caso, é preciso considerar que ao banho de tingimento são adicionados diversos compostos como auxiliares químicos para a fixação dos corantes nas fibras dos tecidos; ácidos (acéticos e sulfúrico) e bases (hidróxido e carbonato de sódio) são usados no controle do pH no tingimento. É possível, então, supor um efeito tamponante que mantém o pH do efluente tratado igual ao seu pH original. O CONAMA estabelece a faixa de pH entre 5 e 9 para os efluentes tratados <sup>(7)</sup>; portanto, o processo de sorção resulta em um efluente com pH acima da faixa estabelecida pela legislação brasileira e seria necessário uma pequena redução do pH antes do efluente ser lançado no ambiente.

A turbidez corresponde à alteração da penetração da luz em decorrência da presença de partículas em suspensão e é um parâmetro importante, pois com o aumento da turbidez dos sistemas aquáticos há uma redução da zona onde a fotossíntese ocorre (zona eufótica), com prejuízos às formas de vida existentes <sup>(11)</sup>. A turbidez dos efluentes sintéticos tratados com a *Luffa c.* em sistemas de colunas em série é reduzida em mais de 80% e não há variação neste parâmetro para o efluente industrial após o tratamento. Neste sistema, a biomassa na coluna exerce a função de sorvente e também de filtro, retendo partículas presentes no efluente. Ao ser usado o sistema em batelada há um aumento muito grande na turbidez dos efluentes utilizados nos testes de sorção. Este aumento está relacionado à liberação de partículas da biomassa para a solução durante a agitação necessária para a sorção dos corantes. O padrão de turbidez aceito

pela legislação é de até 100 UNT <sup>(7)</sup>; assim, mesmo ao ser adotado o sistema em batelada, a turbidez do efluente apresenta-se dentro do padrão legal, à exceção dos sistemas em que houve ajuste do pH.

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro relacionado à quantidade de oxigênio consumido por espécies orgânicas presentes no meio. Este é um parâmetro importante para os sistemas aquáticos, pois permite avaliar o potencial poluidor dos efluentes industriais, assim como estimar o seu impacto sobre o ecossistema aquático <sup>(112)</sup>. De um modo geral, aumenta a DQO dos efluentes empregados nos testes de sorção, e esse aumento provavelmente está relacionado ao aumento da quantidade de compostos orgânicos liberados da biomassa, tais como terpenos, ceras, flavonóides, ácidos graxos, hidrocarbonetos, entre outros <sup>(27)</sup>. Uma diminuição no valor final da DQO, nos sistemas em batelada, pode ser alcançada utilizando um sistema de retenção como, por exemplo, areia. Esse aumento é mais significativo ao ser utilizado o sistema em batelada para a remoção dos corantes. De acordo com a legislação brasileira <sup>(7)</sup>, o efluente tratado com a biomassa de *Luffa c.* não apresenta condições para lançamento nos corpos d'água, uma vez que os valores determinados para DQO são ainda bastante elevados.

Tabela 13 - Tratamento de efluente sintético contendo Vermelho Procion H-E7B em sistema em batelada e de coluna de leito fixo

	pH		Turbidez (UNT)		DQO (mg L <sup>-1</sup> )	
	A*	D*	A*	D*	A*	D*
batelada, sem ajuste do pH	7,56	7,95	23,7	99,25	3010	4675
batelada, com ajuste do pH	2,83	4,14	16,1	177,5	ND	3790
coluna, sem ajuste do pH	7,56	7,60(a); 7,94(b)	23,7	15,9(a); 3,0(b)	3010	1890(b)

A\*: Características do efluente antes do tratamento com *Luffa c.*; D\*: Características do efluente depois do tratamento com *Luffa c.*; (a) valores determinados após a primeira coluna; (b) valores determinados após a segunda coluna.

Tabela 14: Tratamento de efluente sintético (Amarelo Procion H-E4R) pela *Luffa c.* usando sistema em batelada e coluna.

	pH		Turbidez (UNT)		DQO (mg L <sup>-1</sup> )	
	A*	D*	A*	D*	A*	D*
batelada, sem ajuste do pH.	8,15	8,07	15,15	120	2225	3330
batelada, com ajuste do pH	3,25	4,74	24,4	90	2225	6315
coluna, sem ajuste do pH	8,15	7,99(b)	15,15	2,5(b)	2225	3870(b)

A\* - Características do efluente antes do tratamento com *Luffa c.*; D\* - Características do efluente depois do tratamento com *Luffa c.*; (a) valores determinados após a primeira coluna; (b) valores determinados após a segunda coluna

Tabela 15: Tratamento de efluente (Vermelho Procion H-E7B) pela *Luffa c.* usando sistema em batelada e coluna.

	pH		Turbidez (UNT)		DQO (mg L <sup>-1</sup> )	
	A*	D*	A	D	A	D
batelada, sem ajuste do pH.	9,97	9,31	10,2	83,5	11515	18890
batelada, com ajuste do pH	3,16	4,27	2,0	129	11515	18610
coluna, sem ajuste do pH	9,97	9,68(b)	10,2	10,3(b)	11515	11940(b)

A\* - Características do efluente antes do tratamento com *Luffa c.*; D\* - Características do efluente depois do tratamento com *Luffa c.*; (a) valores determinados após a primeira coluna; (b) valores determinados após a segunda coluna.

6.3 – Estudo da sorção de íons metálicos na *Luffa c. in natura* e modificada com NaOH.6.3.1 – Efeito do pH sobre o processo de sorção dos íons metálicos pela *Luffa c.*

O estudo da remoção dos íons metálicos foi realizado em meio de cloreto e nitrato nos diferentes valores de pH. Na Tabela 16 estão os valores para a remoção em pH 5 dos diferentes íons metálicos pela biomassa *in natura*. A remoção de íons Pb(II) pela biomassa *in natura* em soluções de NaNO<sub>3</sub> e NaCl foi semelhante, mas a sorção dos íons Zn(II) e Cu(II) foi maior em solução de NaCl. No processo de remoção dos íons Cd(II), uma maior eficiência foi observada na presença de nitrato.

Tabela 16 – Efeito do meio iônico na remoção dos íons Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) pela biomassa de *Luffa c. in natura*

Eletrólito (mol L <sup>-1</sup> )	Eficiência da remoção (%) <sup>*</sup>			
	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
NaNO <sub>3</sub> 0,10	20,65	16,60	16,68	50,17
NaCl 0,10	29,89	21,45	10,40	48,17

<sup>\*</sup>média da duplicata (estimativa do erro:  $0,1 < \delta < 3,66\%$ ). Condições experimentais: Cu(II) 2,0 mg L<sup>-1</sup>; Zn(II) 1,0 mg L<sup>-1</sup>; Cd(II) 2,0 mg L<sup>-1</sup>; Pb(II) 10 mg L<sup>-1</sup>; m (biomassa): 50 mg; pH 5,0; tempo de contato: 60 min; T: 26±2 °C.

A solubilidade da forma presente do íon metálico no meio investigado é importante para permitir que o íon atinja a estrutura porosa da biomassa. Na escolha do intervalo de pH estudado foi considerada, então, a possibilidade da formação dos hidróxidos dos íons metálicos, o que limita a faixa estudada. Entretanto, é preciso também considerar a formação dos hidroxocomplexos dos íons – MOH<sup>+</sup>, M(OH)<sub>2</sub>, M(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> ou M(OH)<sub>4</sub><sup>-2</sup>. A avaliação da capacidade de sorção de um material é mais confiável em soluções com valores de pH onde não ocorre precipitação dos hidróxidos dos íons metálicos investigados<sup>(113)</sup>. Na condição de maior remoção – pH 5 – essas espécies, quando presentes, apresentam concentrações muito pequenas e, portanto, não afetam a concentração do íon livre M<sup>2+</sup>, sendo esta de fato a espécie predominante.

Todos os íons estudados formam complexos estáveis com o íon cloreto <sup>(114)</sup>. Estes complexos podem ser catiônicos, neutros ou aniônicos – como, por exemplo,  $[\text{PbCl}]^+$ ,  $[\text{PbCl}_2]$  ou  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ . A formação de complexos não afetou significativamente a eficiência do processo de remoção dos íons Pb(II); conforme os valores apresentados na Tabela 16, a sorção desse íon é bastante semelhante nos dois meios iônicos investigados (diferença inferior a 4%) . Entretanto, o comportamento de sorção apresentado pelos demais íons mostra-se diferente, uma vez que na presença de íons cloreto observa-se um aumento na eficiência da sorção de *ca.* 45% e 29% para Cu(II) e Zn(II), respectivamente, ou uma diminuição de aproximadamente 38% para Cd(II), em comparação ao meio nitrato. Essas diferenças no comportamento só podem ser compreendidas à luz da formação dos diferentes cloro-complexos desses íons. Dentre os íons estudados, o Cd(II) apresenta a maior tendência a formar complexos aniônicos com íons cloreto, e a presença dessas espécies negativas deve contribuir para a diminuição da eficiência da sorção em pH 5, condição utilizada neste estudo. Entretanto, nestas condições experimentais, a maior fração dos íons metálicos encontra-se na forma não complexada ( $\text{M}^{2+}$ ) ou como complexos catiônicos <sup>(114)</sup>.

O efeito do pH do meio aquoso na remoção dos íons metálicos pela biomassa natural e modificada com NaOH foi avaliado na faixa de pH de 1 a 7, em  $0,10\text{mol L}^{-1}$  de NaCl. (Figura 36). O pH influencia tanto na remoção dos íons metálicos como na especiação destas espécies na solução. A baixa remoção dos metais em meio fortemente ácido pode ser relacionada ao excesso de íons hidrogênio, os quais competem com os íons metálicos pelos sítios ativos da biomassa (protonação dos sítios ativos na superfície da biomassa). Com o aumento do pH há um aumento na remoção dos íons metálicos, tanto pela biomassa natural como pela modificada, provavelmente devido ao aumento das cargas negativas na superfície das biomassas, o que favorece a atração pelos íons metálicos. O comportamento de sorção dos quatro íons estudados mostrou-se semelhante, com aumento da eficiência da remoção pela biomassa *in natura* até pH 5. É importante ressaltar que, embora os cátions dos metais em solução aquosa possam ser convertidos em diferentes produtos de hidrólise, em pH aproximadamente 5 a espécie predominante é o íon livre ( $\text{M}^{2+}$ ), o qual deve interagir mais fortemente com os sítios negativos da biomassa; portanto, na continuação do estudo os experimentos foram realizados em pH 5.

As curvas apresentadas na Figura 36 mostram que em pH *ca.* 5-6 ocorre sorção máxima para todos os íons metálicos investigados, ao ser utilizada a biomassa *in natura*. As constantes de ionização para grupos carboxílicos apresentam valores próximos a 5<sup>(115)</sup>. Portanto, os dados experimentais sugerem a participação dos grupos carboxílicos na remoção dos íons metálicos da solução. Em soluções com pH acima de 4 os grupos carboxílicos encontram-se desprotonados, isto é, apresentam carga negativa, capaz de atrair os cátions metálicos e favorecendo a sorção. Assim, é possível sugerir que a remoção dos íons metálicos estudados pela biomassa não modificada segue um mecanismo de troca iônica, envolvendo interações eletrostáticas entre os cátions metálicos e a sua superfície negativa<sup>(116)</sup>. A sorção pela biomassa modificada parece atingir condição máxima em valores de pH pouco acima daquele considerado ao ser usada a biomassa *in natura*, principalmente para a remoção dos íons Cu(II) e Zn(II). Portanto, é provável que a sorção ocorra de diferentes formas para a biomassa modificada e não modificada.

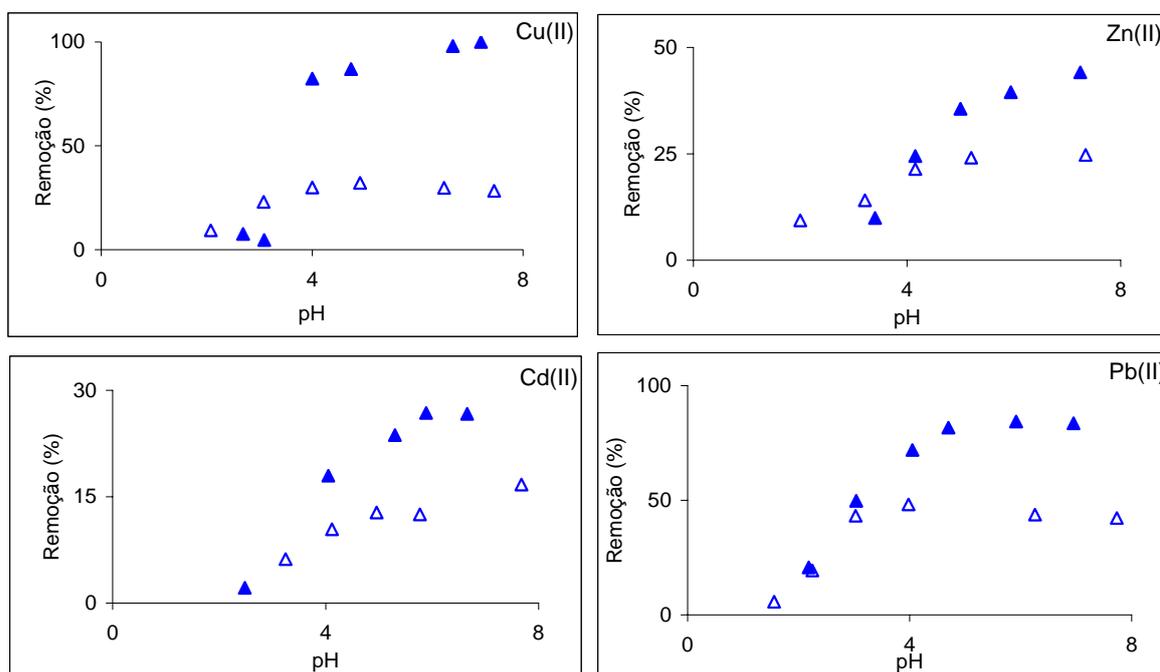


Figura 36 - Efeito da variação do pH na eficiência da remoção dos íons metálicos Cu(II) 2,0mg L<sup>-1</sup>; Zn(II) 1,2mg L<sup>-1</sup>; Cd(II) 2,0mg L<sup>-1</sup> e Pb(II) 10mg L<sup>-1</sup>; m(biomassa): 200mg; tempo de contato: 120min; T: 26±2 °C; 20mL de NaCl 0,10mol L<sup>-1</sup> (Δ) *Luffa c. in natura*; (▲) *Luffa c. modificada com NaOH*.

A comparação da remoção dos íons metálicos pela biomassa natural e pela biomassa modificada com base, no meio NaCl, indica que a eficiência para os íons Pb(II), Zn(II) e Cd(II) foi maior, cerca de 78, 57 e 69%, respectivamente, ao ser utilizada a biomassa modificada. Para a remoção de Cu(II) o aumento foi ainda maior ao ser utilizada a biomassa modificada (180%), o que pode ser relacionado à uma expressiva afinidade por esse íon. Essa melhora na eficiência da remoção dos metais, em uma primeira análise, pode ser atribuída à disponibilidade de novos grupos funcionais na superfície da biomassa modificada, como resultado da reação envolvida na hidrólise alcalina. Segundo XIE *et al.* pode ocorrer dissolução da biomassa e/ou destruição de sítios de ligação importantes para a sorção dos íons metálicos quando o material é tratado com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> <sup>(117)</sup>. Após o tratamento com a solução de NaOH o teor de proteínas na biomassa de *Luffa c.* é menor, mas a remoção dos íons investigados pela biomassa tratada com solução alcalina é superior àquela observada para a biomassa *in natura*; portanto, outros componentes e/ou outros mecanismos devem ser mais importantes para a sorção destes íons pela *Luffa c.*

Nas biomassas encontram-se grupos funcionais responsáveis pela captura dos íons metálicos. Conforme apresentado anteriormente (item 6.1) o tratamento da biomassa com solução de hidróxido de sódio pode acarretar dois efeitos: o aumento da quantidade de grupos carboxílicos e a diminuição dos grupos amina. O espectro no IV indica uma diminuição na banda de absorção atribuída à presença de grupos amina e, também, uma diminuição da absorção na região de 1750 cm<sup>-1</sup>, associada às carbonilas. Portanto, a maior eficiência observada para a sorção dos íons investigados ao ser utilizada a biomassa modificada não pode ser atribuída a esses aspectos relacionados ao processo de modificação com base. Entretanto, é preciso considerar que a reação de modificação introduz quantidades significativas de íons HO<sup>-</sup>, os quais podem ficar depositados sobre a superfície da biomassa, tornando possível a precipitação dos hidróxidos metálicos nos seus poros <sup>(118,119)</sup>. De acordo com a solubilidade dos hidróxidos de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II), a formação do hidróxido de Cu(II) é a mais favorecida; portanto, é possível supor que o aumento na eficiência da remoção deste íon está relacionado à microprecipitação do hidróxido como resultado da presença de OH<sup>-</sup> nos poros da biomassa modificada <sup>(114)</sup>. É preciso, ainda considerar a possibilidade de um aumento na eficiência da sorção como resultado de uma alteração na estrutura de

poros da biomassa devido ao tratamento de modificação; esta alteração pode corresponder a variações no diâmetro médio e/ou no volume médio dos poros. Entretanto, o maior aumento foi observado para a remoção do íon Cu(II), sendo esta a espécie com menor raio iônico dentre aquelas investigadas <sup>(119)</sup>. Portanto, não parece provável haver uma relação entre a maior remoção do Cu(II) e um aumento no diâmetro dos poros da biomassa.

### 6.3.2 – Efeito da quantidade de biomassa sobre o processo de sorção dos íons metálicos pela *Luffa c.*

Os experimentos relacionados à quantidade de biomassa para a remoção dos íons Cd(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II) foram conduzidos em pH 5, no meio NaCl 0,1mol L<sup>-1</sup>, para as biomassas natural e modificada com NaOH (Figura 37). A eficiência da remoção (%) dos íons Cd(II) e Pb(II) pela biomassa *in natura* e modificada, e também a remoção dos íons Cu(II) e Zn(II) pela *Luffa c.* modificada aumenta com o aumento da quantidade da biomassa, provavelmente devido ao aumento no número de sítios ativos para ligação aos íons metálicos. A eficiência da remoção de Cu(II) e Zn(II) pela biomassa não modificada mostrou apenas uma pequena variação com o aumento da quantidade de biomassa. A partir das curvas apresentadas na Figura 37, foi escolhido utilizar uma massa igual a 50 mg de *Luffa c.* na sequência do trabalho.

Na avaliação da densidade de sorção (Figura 37), com o aumento da concentração da biomassa a capacidade de sorção (q, mg do íon metálico retido/g da biomassa) diminui para os íons estudados, indicando que os sítios de interação não estão completamente saturados nas condições utilizadas. Os resultados apresentados mostram que a maior ou menor eficiência da sorção dos íons metálicos pela *Luffa* – bruta ou modificada - é determinada, principalmente, pela afinidade da biomassa pelos diferentes íons metálicos.

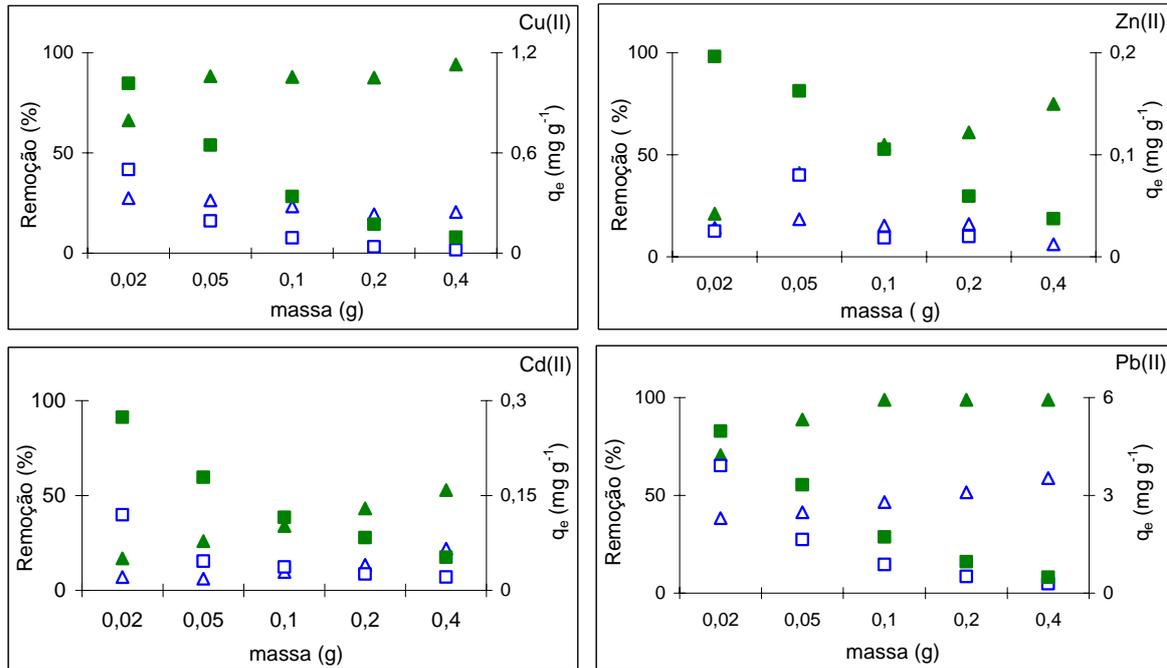


Figura 37 - Efeito da quantidade de *Luffa c. in natura* e *Luffa c.* modificada com NaOH na porcentagem de remoção e no parâmetro  $q_e$  dos íons metálicos. *Luffa c. in natura* – eficiência da remoção (%) (△),  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) (□); *Luffa c.* modificada com NaOH – eficiência da remoção (%) (▲),  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) (■). Meio: 20mL de NaCl 0,10mol L<sup>-1</sup>; Cu(II) 2,0mg L<sup>-1</sup>; Zn(II) 1,2mg L<sup>-1</sup>; Cd(II) 2,0mg L<sup>-1</sup> e Pb(II) 10mg L<sup>-1</sup>; pH 5,0; tempo de contato: 120min; T: 26±2 °C.

### 6.3.3 – Estudo da cinética da sorção dos íons metálicos pela biomassa de *Luffa c.*

O estudo da cinética da remoção dos íons Cd(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II) foi conduzido no meio NaCl 0,1mol L<sup>-1</sup> (pH 5), no intervalo de 5 a 180 minutos. A eficiência da remoção dos íons investigados aumentou inicialmente com o aumento do tempo, sendo que uma grande fração dos íons metálicos foi removida nos primeiros 10 minutos de contato pela biomassa natural e modificada. Como indica a Figura 38, 30 minutos é o tempo mínimo necessário para atingir o equilíbrio de remoção dos íons metálicos pela *Luffa c.* natural ou modificada. Como a velocidade da remoção dos íons é um parâmetro importante para o desenvolvimento de tratamentos de remediação de efluentes baseados em sorção em biomassas, a capacidade de remover os íons metálicos

em 30 minutos é um indicativo do potencial desta biomassa como sorvente no tratamento de efluentes contendo íons metálicos.

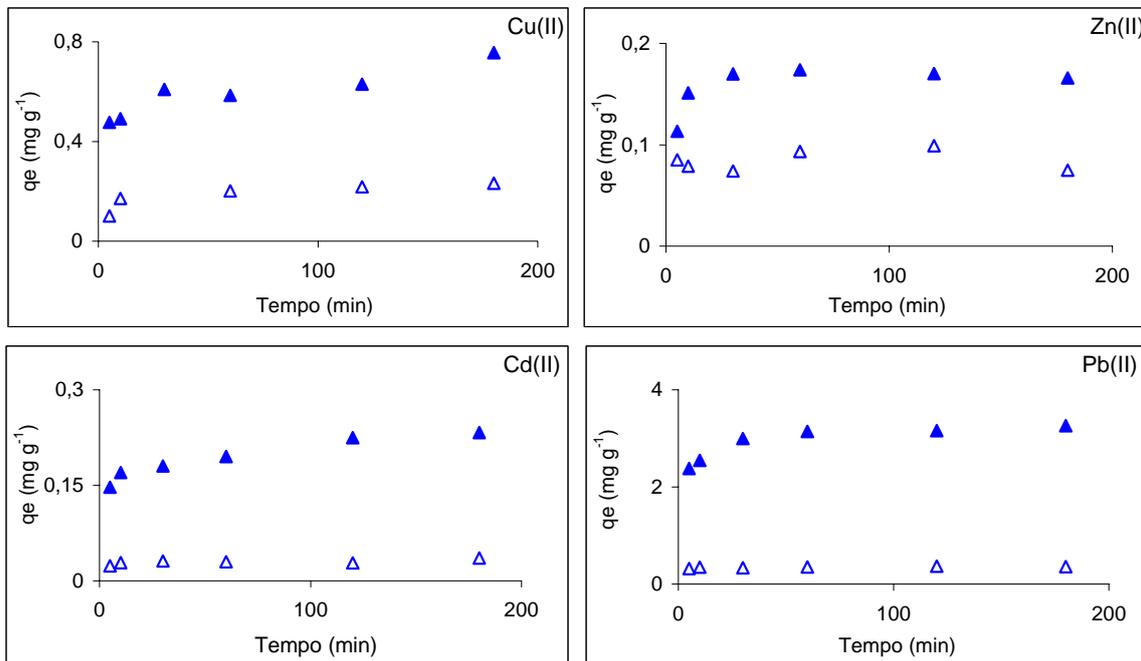


Figura 38 - Efeito do tempo de contato na remoção dos íons metálicos pela *Luffa c. in natura* (Δ) e modificada com NaOH (▲). Meio: 20 mL de NaCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>; Cu(II) 2,0 mg L<sup>-1</sup>; Zn(II) 1,2 mg L<sup>-1</sup>; Cd(II) 2,0 mg L<sup>-1</sup> e Pb(II) 10 mg L<sup>-1</sup>; m(biomassa): 50 mg; pH 5; T: 26±2 °C.

Conforme as curvas apresentadas na Figura 38, o processo de sorção ocorre em duas fases, sendo a primeira dela muito rápida (até aproximadamente 10 minutos de contato) e condizente com processos físicos ou de troca iônica ocorrendo na superfície da biomassa. Muitos produtos agrícolas agem como trocadores iônicos naturais; assim, a remoção inicial rápida dos íons metálicos pela biomassa de *Luffa c.* é coerente com a hipótese quanto à sorção baseada em um processo de troca iônica<sup>(63)</sup>.

Os modelos cinéticos de primeira e de segunda ordem foram avaliados para a remoção dos íons metálicos pela biomassa de *Luffa c. in natura* e modificada. A Figura 39 mostra, como exemplo, a curva para a cinética da sorção do íon Pb(II) segundo os dois modelos. Os dados experimentais não se ajustaram à equação do modelo de cinética de pseudo-primeira ordem para os íons estudados, conforme indicam os valores para os coeficientes de correlação ( $r^2$ ) obtidos para as curvas segundo este modelo,

inferiores a 0,91, mostrados na Tabela 17. Estas observações indicam que os sistemas *Luffa c.*-íons metálicos não obedecem a uma reação de primeira ordem.<sup>(75)</sup> Segundo HO e MCKAY<sup>(71)</sup>, a maioria dos sistemas de sorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem. Neste estudo com biomassa de *Luffa c.* natural e modificada, os dados experimentais também seguem o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Da Tabela 17 é interessante observar o comportamento da constante de velocidade de sorção de pseudo-primeira ordem. O valor de  $k_p$  determinado para a sorção do Cu(II) é menor ao ser utilizada a biomassa modificada, mas o comportamento oposto é observado para Pb(II) e Zn(II) ( $k_p$  (biomassa modificada) >  $k_p$  (biomassa *in natura*)). Esta observação implica que, provavelmente, ocorrem em maior extensão ligações envolvendo átomos de oxigênio da superfície da biomassa e átomos de hidrogênio dos íons Pb(II) e Zn(II) hidratados (forças de longo alcance), e outro mecanismo predomina para a sorção do Cu(II) com a biomassa modificada.

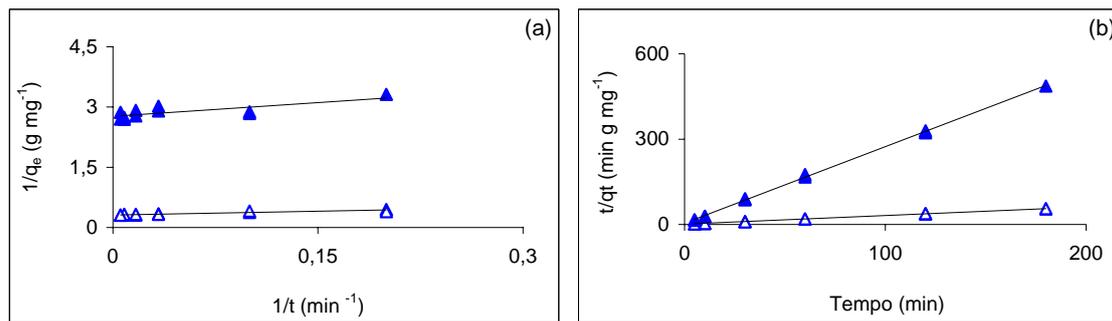


Figura 39 - Curva para a cinética da sorção do íon Pb(II) segundo o modelo de pseudo – primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) na remoção do íon metálico pela *Luffa c. in natura* ( $\Delta$ ) e modificada com NaOH ( $\blacktriangle$ ). Meio: 20 mL de NaCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>; Pb(II) 10 mg L<sup>-1</sup>; m(biomassa): 50 mg; pH 5; T: 26±2 °C.

Tabela 17 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para o processo de sorção dos íons metálicos em *Luffa c. in natura* e modificada (T: 26±2 °C )

	<i>Luffa c. in natura</i>				<i>Luffa c. modificada</i>			
	$k_p$ ( $\text{mg}^2 \text{g}^{-2}$ min)	$q_e^{(1)}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e^{(2)}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$r^2$	$k_p$ ( $\text{mg}^2 \text{g}^{-2}$ min)	$q_e^{(1)}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e^{(2)}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$r^2$
Cu(II)	6,5	0,24	0,24	0,9162	2,0	0,66	0,75	0,7555
Zn(II)	0,75	0,098	0,089	0,6400	2,7	0,18	0,17	0,9105
Cd(II)	2,3	0,034	0,032	0,7943	2,5	0,22	0,24	0,7935
Pb(II)	0,82	0,36	0,37	0,6216	1,9	3,2	3,3	0,8651

<sup>(1)</sup> valor experimental <sup>(2)</sup> valor obtido pelo modelo; concentração das soluções: Cd(II): 18  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; Cu(II): 31  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; Pb(II): 48  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; Zn(II): 15  $\mu\text{mol L}^{-1}$

As Tabelas 18 e 19 apresentam os valores dos parâmetros cinéticos determinados para os diferentes sistemas íon metálico-biomassa, de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem; uma ótima correlação é observada para todos os sistemas investigados ( $r^2 > 0,98$ ). Também a comparação entre a capacidade de sorção determinada nos experimentos cinéticos e aquela obtida da aplicação do modelo é um parâmetro importante para avaliar o ajuste dos dados experimentais e ajudar a identificar qual modelo cinético predomina no sistema considerado. Para os sistemas *Luffa c.*-íons metálicos uma concordância bem maior é observada ao considerar o modelo de pseudo-segunda ordem. Portanto, conforme estabelece este modelo, o processo de sorção dos íons metálicos investigados pela biomassa de *Luffa c.*, modificada ou não, envolve um processo de sorção química, com troca e/ou compartilhamento de elétrons ente os íons metálicos e a biomassa.

Tabela 18 - Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem para o processo de sorção dos íons metálicos em *Luffa c. in natura* (T: 26±2 °C)

	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min)	$q_e^{(1)}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_e^{(2)}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$h$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$r^2$
Cu(II)	0,53	0,24	0,24	0,031	0,9974
Zn(II)	9,9	0,093	0,089	0,079	0,9903
Cd(II)	5,9	0,036	0,032	0,0078	0,9911
Pb(II)	1,5	0,37	0,37	0,20	0,9993

<sup>(1)</sup> valor experimental; <sup>(2)</sup> valor obtido pelo modelo; concentração das soluções: Cd(II): 18 µmol L<sup>-1</sup>; Cu(II): 31 µmol L<sup>-1</sup>; Pb(II): 48 µmol L<sup>-1</sup>; Zn(II): 15 µmol L<sup>-1</sup>

Tabela 19 - Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem para o processo de sorção dos íons metálicos em *Luffa c. modificada* (T: 26±2 °C)

	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min)	$q_e^{(1)}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_e^{(2)}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$h$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$r^2$
Cu(II)	0,18	0,78	0,75	0,11	0,9954
Zn(II)	14	0,17	0,17	0,40	0,9963
Cd(II)	0,58	0,24	0,24	0,034	0,9956
Pb(II)	0,11	3,3	3,3	1,2	0,9989

<sup>(1)</sup> valor experimental; <sup>(2)</sup> valor obtido pelo modelo; concentração das soluções: Cd(II): 18 µmol L<sup>-1</sup>; Cu(II): 31 µmol L<sup>-1</sup>; Pb(II): 48 µmol L<sup>-1</sup>; Zn(II): 15 µmol L<sup>-1</sup>

Tanto na biomassa *in natura* como na modificada, os íons Pb(II) e Zn(II) são removidos a uma maior velocidade, sendo a menor velocidade inicial determinada para a sorção do íon Cd(II). Como a velocidade é afetada pela natureza da espécie e também por sua reatividade, e sendo os raios iônicos dos íons Cu(II) e Zn(II) semelhantes (72 e 83 pm, respectivamente), é possível relacionar as velocidades de sorção a maior ou menor afinidade existente entre os íons envolvidos e os grupos funcionais da biomassa.

Para avaliar qual etapa - difusão externa, difusão intrapartícula, sorção - é mais importante para a cinética do processo de sorção dos íons metálicos, foram também empregados modelos de difusão interna e externa das moléculas do soluto, sendo os parâmetros cinéticos determinados conforme as equações (3) - (6).

As Tabelas 20 e 21 mostram os valores determinados para o coeficiente de difusão externa  $\beta$  (primeira etapa da sorção) para os quatro íons estudados, para a biomassa *in natura* e modificada; esses valores indicam que a difusão externa das espécies iônicas pode ser importante para o processo de sorção na biomassa de *Luffa c.* Também para outros sistemas de sorção, como a remoção de cromo (Cr(III) e Cr(VI)) e níquel (Ni(II)) utilizando farelo de arroz, os coeficientes de difusão externa apresentaram valores da mesma ordem de grandeza que os obtidos neste estudo<sup>(46)</sup>.

O processo de difusão intrapartícula (segunda etapa da sorção) pode ser caracterizado pela constante de velocidade de difusão intrapartícula ( $k$ ) e pelo coeficiente de difusão intrapartícula ( $D$ ), conforme as equações (4) e (5) apresentadas anteriormente.<sup>(47)</sup> A Figura 40 apresenta as curvas obtidas para a sorção do Pb(II), a partir das quais foram determinados os parâmetros cinéticos  $k$  e  $D$ , apresentados nas Tabelas 20 e 21. A comparação dos coeficientes de correlação obtidos na aplicação dos diferentes modelos cinéticos permite assumir que a difusão dos íons metálicos através da partícula da biomassa de *Luffa c.* é mais importante para a velocidade da sorção que a etapa de difusão externa, tanto para a biomassa *in natura* como para a biomassa modificada com base. Os valores de  $D$  são similares aos encontrados para a difusão de íons metálicos em soluções aquosas, sugerindo a presença de água livre no interior das partículas da biomassa de *Luffa c.*

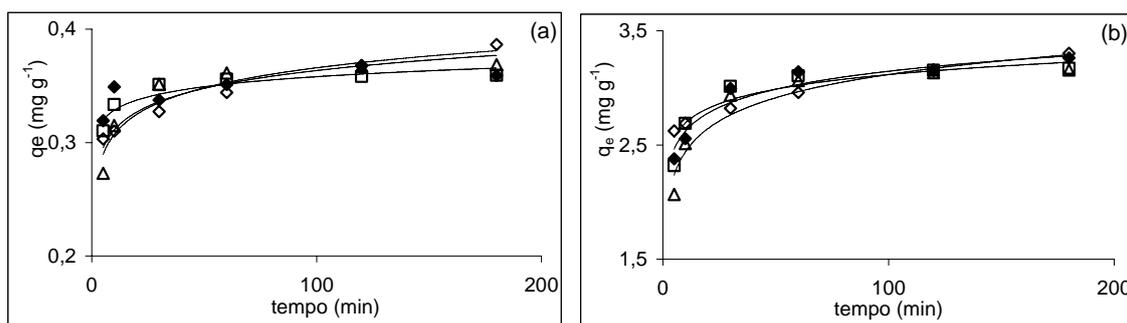


Figura 40 - Comparação entre os diferentes modelos cinéticos estudados. □ dados experimentais; □ cinética de pseudo-primeira ordem; □ difusão intrapartícula; □ cinética de pseudo-segunda ordem; (a) *Luffa c. in natura* (b) *Luffa c. modificada*; Pb (II) 10 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 20 - Parâmetros cinéticos para a sorção dos íons metálicos em *Luffa c. in natura* \*

	difusão externa			difusão intrapartícula			
	C <sub>0</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	β (m s <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	k (mg g <sup>-1</sup> s <sup>-1/2</sup> )	r <sup>2</sup>
Cu(II)	3,1x10 <sup>-5</sup>	7,7x10 <sup>-10</sup>	0,9582	7,1x10 <sup>-9</sup>	0,9791	9,3x10 <sup>-4</sup>	0,9924
Zn(II)	1,5x10 <sup>-5</sup>	4,9x10 <sup>-10</sup>	0,9117	2,1x10 <sup>-9</sup>	0,9998	2,9x10 <sup>-4</sup>	0,9669
Cd(II)	1,8x10 <sup>-5</sup>	1,0x10 <sup>-9</sup>	0,9130	7,9x10 <sup>-9</sup>	0,9847	8,4x10 <sup>-5</sup>	0,9929
Pb(II)	4,8x10 <sup>-5</sup>	2,1x10 <sup>-9</sup>	0,9435	5,9x10 <sup>-9</sup>	0,9644	7,3x10 <sup>-4</sup>	0,9990

\* T: 26±2 °C

Tabela 21 - Parâmetros cinéticos para a sorção dos íons metálicos em *Luffa c. modificada* \*

	difusão externa			difusão intrapartícula			
	C <sub>0</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	β (m s <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	k (mg g <sup>-1</sup> s <sup>-1/2</sup> )	r <sup>2</sup>
Cu(II)	3,1x10 <sup>-5</sup>	5,1x10 <sup>-9</sup>	0,9058	5,2x10 <sup>-10</sup>	0,9475	3,2x10 <sup>-3</sup>	0,9872
Zn(II)	1,5x10 <sup>-5</sup>	1,1x10 <sup>-9</sup>	0,8889	3,5x10 <sup>-10</sup>	0,9014	3,4x10 <sup>-4</sup>	0,9669
Cd(II)	1,8x10 <sup>-5</sup>	5,9x10 <sup>-10</sup>	0,9459	1,2x10 <sup>-9</sup>	0,9835	9,0x10 <sup>-4</sup>	0,9834
Pb(II)	4,8x10 <sup>-5</sup>	4,4x10 <sup>-9</sup>	0,9903	1,9x10 <sup>-9</sup>	0,9942	8,6x10 <sup>-3</sup>	0,9674

\* T: 26±2 °C

#### 6.3.4 – Isotermas de sorção para os sistemas *Luffa c.*-íon metálico

Um aumento na capacidade de remoção dos íons metálicos com o aumento da sua concentração inicial (Figura 41) sugere haver um favorecimento da interação dos íons com os sítios ativos presentes na *Luffa* não tratada, no intervalo de concentrações avaliado. Isto é devido ao aumento no gradiente de concentração das espécies iônicas, o que tem efeito de “força motora” sobre o processo de sorção. Para concentrações mais elevadas dos íons metálicos, diminui a proporção da superfície da biomassa disponível em relação à quantidade de íons; com isso, ainda observa-se uma eficiência crescente na remoção dos solutos, porém de forma menos acentuada, com tendência para um valor limite, mais evidente para a remoção pela *Luffa* modificada.

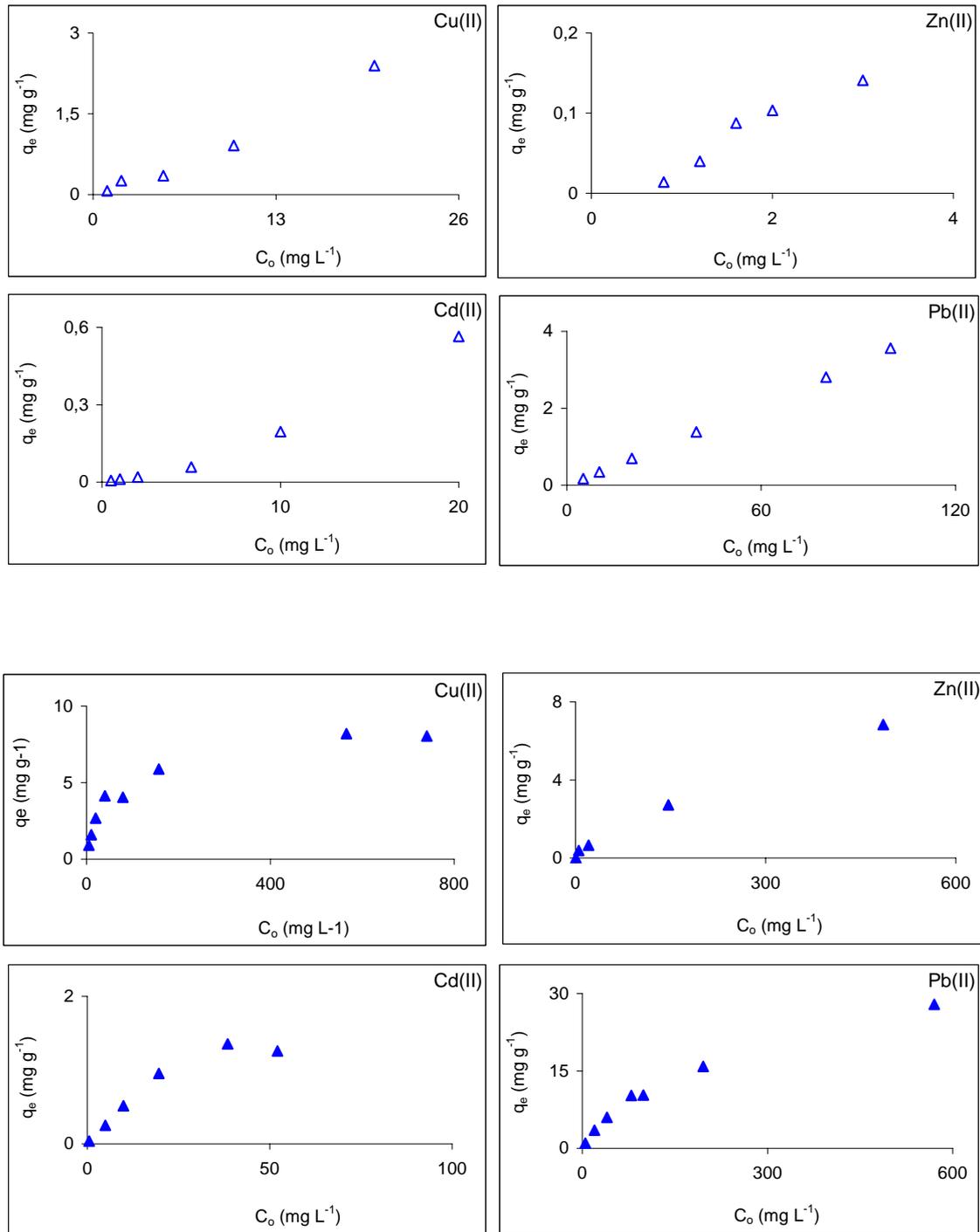


Figura 41 - Isothermas para a sorção dos íons metálicos pela *Luffa c. in natura* ( $\Delta$ ) e modificada com NaOH ( $\blacktriangle$ ). Meio: 20 mL de NaCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>; Cu(II) 2,0 mg L<sup>-1</sup>; Zn(II) 1,2 mg L<sup>-1</sup>; Cd(II) 2,0 mg L<sup>-1</sup> e Pb(II) 10 mg L<sup>-1</sup>; m(biomassa): 50 mg; pH 5; tempo de contato: 60min; T: 26±2 °C.

Para obter as isotermas dos íons individuais, as concentrações iniciais foram variadas enquanto a quantidade da biomassa foi mantida constante. Os valores das constantes de Freundlich e de Langmuir ( $Q^{\circ}$ ,  $b$ ,  $K_F$ ,  $n$ ) para os sistemas *Luffa c.*-íon metálico estão relacionados nas Tabelas 22 (biomassa natural) e 23 (biomassa modificada), nas quais são ainda apresentados os coeficientes de correlação resultantes da aplicação dos modelos de isotermas a cada sistema estudado. Os dados apresentados nestas tabelas indicam que o processo de sorção dos íons investigados pode ser mais bem descrito segundo o modelo de isotermas de Freundlich, o qual considera uma superfície heterogênea ( $0,95 < r^2 < 0,99$ ). Os valores para a constante  $n$ , inferiores à unidade, indicam que o processo de sorção dos íons não é favorecido ao ser utilizada a biomassa *in natura*.<sup>(120)</sup> Entretanto, tomando por base de comparação os valores dos coeficientes de correlação determinados para os dois modelos de isotermas, nota-se uma concordância bastante satisfatória, para os dois modelos, para os íons Cd(II) e Pb(II) ( $r^2_{\text{Langmuir}} \approx r^2_{\text{Freundlich}}$ ). A capacidade máxima de retenção para Pb(II) - *ca.* 110 mg g<sup>-1</sup> - é superior aos valores encontrados na literatura referentes a outras biomassas, sendo comparável apenas ao valor atribuído à remoção deste íon em casca de carvalho - 153 mg g<sup>-1</sup> <sup>(121)</sup>.

O mecanismo principal para a remoção dos íons metálicos pela *Luffa c.* pode ser a troca iônica. Os componentes em maior quantidade na biomassa natural e modificada - celulose, hemi-celulose e lignina - possuem afinidade pelos íons metálicos. Os modelos baseados em reações de troca são, com frequência, utilizados para descrever a retenção de íons metálicos em materiais sorventes naturais.<sup>(122-123)</sup> Nestes modelos, a formação de complexos de superfície leva em conta efeitos relacionados à carga do íon e ao raio iônico. A capacidade de remoção dos íons metálicos investigados pela biomassa de *Luffa c. in natura* segue a seqüência Pb(II) >> Cu(II) > Cd(II)  $\approx$  Zn(II), sem obedecer, portanto, à seqüência decrescente de raio iônico. Esta observação sugere que outro tipo de interação pode ser também responsável pela sorção dos íons na superfície da biomassa. Ligações covalentes podem resultar do compartilhamento de pares eletrônicos livres entre átomos de O da superfície da biomassa e íons do metal, ou pode também haver formação de ligações O---M. Tem sido, também, mencionado na literatura que espécies mais eletronegativas são mais eficientemente retidas nas

biomassas naturais.<sup>(124)</sup> A seqüência observada na retenção dos íons investigados pela biomassa de *Luffa c.* é razoavelmente semelhante à série de eletronegatividade dos íons.

A área de superfície determinada para a *Luffa c.* modificada com NaOH ( $7,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) é um pouco maior em comparação à área determinada para a biomassa não modificada ( $6,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), o que leva a supor um pequeno aumento da capacidade de sorção para o material modificado. De fato, os valores encontrados para  $Q^0$  para Cd(II), Cu(II) e Zn(II) são maiores ao ser utilizada a biomassa modificada (Tabela 5); entretanto, surpreende o valor cerca de 88% inferior determinado para a capacidade de sorção do Pb(II) na *Luffa c.* modificada.

Tabela 22: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a remoção dos íons metálicos pela *Luffa c. in natura* (T:  $26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ )

	Modelo de Freundlich			Modelo de Langmuir			
	$K_F^*$	n	$r^2$	$Q^0$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	b ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	$r^2$
Cu(II)	0,078	0,82	0,9793	2,02	0,078	0,16	0,8103
Zn(II)	0,032	0,52	0,9571	0,38	0,22	0,081	0,7747
Cd(II)	0,013	0,85	0,9721	0,56	0,027	0,015	0,9714
Pb(II)	0,38	0,98	0,9996	110	0,0011	0,12	0,9987

\* ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{L mg}^{-1}$ )<sup>1/n</sup>

Para avaliar o efeito da temperatura sobre o processo de sorção dos íons metálicos e também para calcular os parâmetros termodinâmicos característicos deste processo as isotermas de sorção de Freundlich e de Langmuir foram investigadas em três diferentes temperaturas (Tabela 23).

Os valores da Tabela 23 mostram que a capacidade máxima de sorção ( $Q^0$ ) aumenta com o aumento da temperatura para Pb(II) e diminui para Cu(II). O aumento na capacidade máxima de sorção com o aumento da temperatura pode ser devido a uma maior exposição dos sítios de ligação com maior afinidade pelos íons Pb(II) na estrutura interna da biomassa, favorecendo a penetração dos íons metálicos, ou por uma maior velocidade de difusão no interior das partículas.<sup>(105)</sup>

Tabela 23: Efeito da temperatura sobre o processo de sorção dos íons metálicos pela *Luffa c.* modificada com NaOH

	Modelo de Freundlich				Modelo de Langmuir			
	T (°C)	K <sub>F</sub>	n	r <sup>2</sup>	Q <sup>o</sup> (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L g <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
Cu(II)	28	1,37	3,45	0,9653	8,35	0,041	0,34	0,9937
	40	1,35	3,25	0,9623	7,34	0,063	0,46	0,9959
	60	1,39	3,27	0,9183	4,04	0,62	2,5	0,9976
Zn(II)	26	0,174	1,74	0,9853	3,27	0,032	0,11	0,8458
	40	0,199	1,68	0,9810	7,13	0,017	0,12	0,9608
	60	0,200	1,69	0,9599	4,82	0,0047	0,023	0,9308
Cd(II)	25	0,101	1,33	0,9818	1,84	0,059	0,10	0,9380
	40	0,101	1,26	0,9812	1,92	0,058	0,11	0,9801
	60	0,0929	1,36	0,9766	1,69	0,061	0,10	0,9723
Pb(II)	27	2,52	2,55	0,9931	13,5	0,19	2,6	0,9984
	40	2,92	2,63	0,9971	11,9	0,30	3,6	0,9577
	60	3,04	2,78	0,9904	11,2	0,34	3,8	0,9777

Os fatores de separação  $R_L$  calculados segundo a equação (9) para os sistemas biomassa-íon metálico foram inferiores à unidade nas temperaturas utilizadas nos experimentos de sorção, conforme mostra a Figura 42. Portanto, os sistemas *Luffa*-íon metálico são considerados favoráveis para processos de sorção. Os valores calculados para  $R_L$  indicam que uma sorção mais favorável para concentrações mais elevadas dos íons Cu(II), Cd(II), Pb(II) e Zn(II).

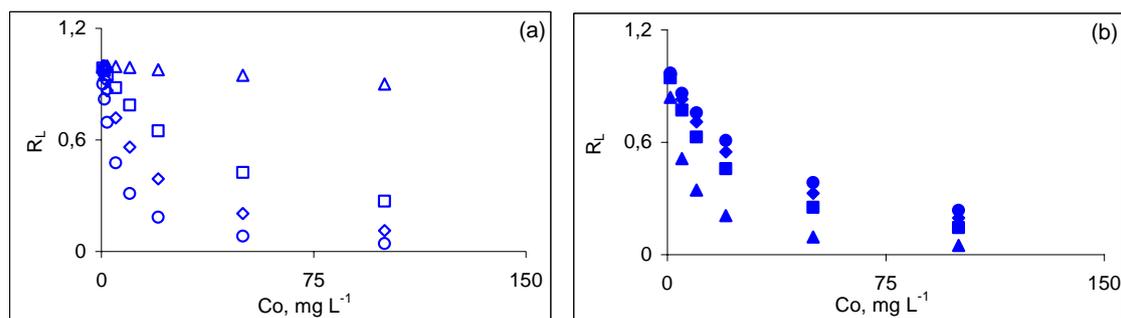


Figura 42: Variação do fator de separação  $R_L$  para os íons metálicos à temperatura ambiente ( $26 \pm 2$  °C); (a) *Luffa c. in natura*; (b) *Luffa c. modificada*. Meio: 20 mL de NaCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\diamond$  Cu(II)  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\circ$  Zn(II)  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\square$  Cd(II)  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\Delta$  Pb(II)  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; m(biomassa): 50 mg; pH 5; tempo de contato: 60min; T:  $26 \pm 2$  °C.

Na Tabela 24 estão mostrados os valores para os parâmetros termodinâmicos relativos ao processo de sorção dos íons metálicos na biomassa de *Luffa c. modificada*, determinados de acordo com as equações (11) e (12) anteriormente apresentadas.

Tabela 24: Parâmetros termodinâmicos para o processo de sorção dos íons metálicos na *Luffa c. modificada* com NaOH

	T	$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$
	(°C)	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Cu(II)	28	-19	74	310
	40	-23		
	60	-29		
Zn(II)	26	-19	-46	-91
	40	-18		
	60	-16		
Cd(II)	25	-22	0.82	76
	40	-23		
	60	-24		
Pb(II)	27	-2,2	-34	106
	40	-0.82		
	60	-1.3		

Os valores negativos determinados para  $\Delta G^\circ$  confirmam a viabilidade do processo de remoção dos íons estudados utilizando a biomassa de *Luffa c.* e sua natureza espontânea; com o aumento da temperatura a espontaneidade da sorção dos íons Cu(II) e Cd(II) aumenta, mas a remoção de Pb(II) torna-se não espontânea à temperatura mais elevada. O valor pequeno e positivo para  $\Delta H^\circ$  indica que o processo de remoção dos íons Cd(II) é endotérmico e pouco favorecido pelo aumento da temperatura, conforme apontam os valores de  $Q^\circ$  apresentados na Tabela 24. A sorção de Zn(II) e Pb(II) mostra comportamento exotérmico, confirmado pelos valores negativos de  $\Delta H^\circ$ . A variação negativa de entropia, observada para a sorção destes íons corresponde a um aumento no grau de organização da espécie retida na biomassa. Para a retenção dos íons Cu(II) e Cd(II) foi determinada uma variação positiva da entropia, mostrando um aumento da desordem na interface sólido-líquido durante o processo de sorção destes íons<sup>(125)</sup>.

Os espectros no IV obtidos para a biomassa modificada contendo íons Pb(II) retidos no processo de sorção, apresentados na Figura 43, mostram alterações nas regiões de absorção de  $3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas, respectivamente, à presença de grupos hidroxila e carbonila, indicando que estes grupos estão envolvidos na sorção desses íons pela biomassa de *Luffa c.* modificada. Os quatro íons utilizados nesse estudo do comportamento de sorção da *Luffa c.* apresentam propriedades semelhantes e, assim, é possível supor que também para os outros íons – Cd(II), Cu(II) e Zn(II) – a sorção pela biomassa envolve grupos carboxila e hidroxila.

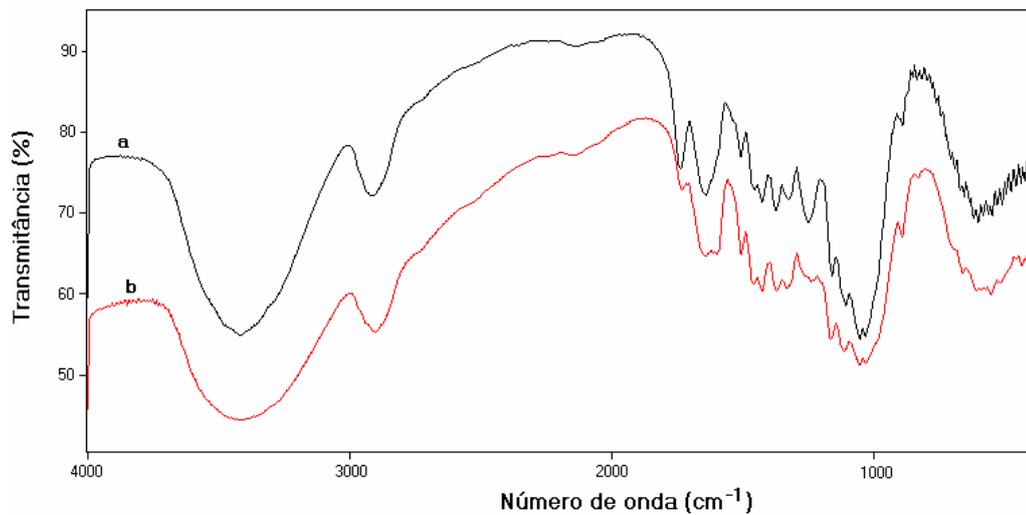


Figura 43 - Espectro na região do infravermelho para a *Luffa cylindrica* contendo o íon Pb(II) retidos no processo de sorção. (a) *Luffa c.* modificada com NaOH + Pb(II); (b) *Luffa c.* modificada com NaOH

A micrografia da biomassa modificada com íons Pb(II) retidos, apresentada na Figura 44, mostra a formação de pequenos aglomerados, o que já foi anteriormente observado para a sorção de íons metálicos em biomassas vegetais <sup>(125)</sup>.

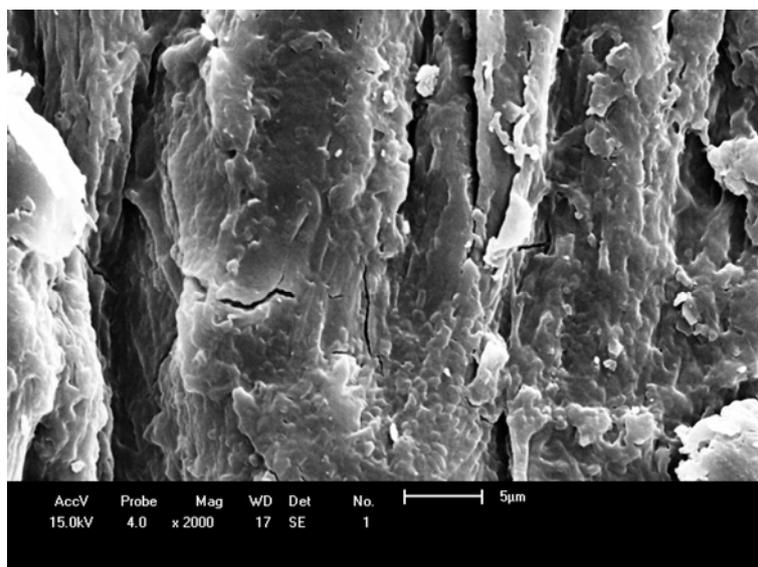


Figura 44 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – amplificação: 2000X. *Luffa c.* modificada com NaOH + íons Pb(II) retidos no processo de sorção.

### 6.3.5 – Utilização da *Luffa c.* em sistema de coluna de leito fixo para a remoção dos íons Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) de soluções aquosas

Também para avaliar o potencial do uso da *Luffa c.* modificada na remoção de íons metálicos de efluentes industriais, o processo de sorção em sistema de coluna de leito fixo foi avaliado; este estudo não foi realizado para a biomassa *in natura* devido à baixa remoção obtida nos experimentos em batelada. Os testes em coluna de leito fixo foram realizados com soluções contendo todos os íons de interesse.

As curvas de ruptura para a sorção dos íons metálicos pela *Luffa c.* modificada com NaOH são mostradas na Figura 45. A concentração de Pb(II) no efluente foi inferior a 1% da concentração inicial da solução nos primeiros 120 mL recolhidos, mas na primeira alíquota de 50 mL recolhida a concentração dos íons Cd(II) e Cu(II) já correspondia a 18% e 26% da concentração inicial, respectivamente. A concentração de íons Zn(II), nesta primeira fração, era quase igual à concentração inicial ( $C/C_0 = 0,98$ ) e a saturação da coluna, nas condições deste estudo, ocorre em 10 minutos. Esses dados demonstram uma pequena capacidade de sorção para íons Zn(II).

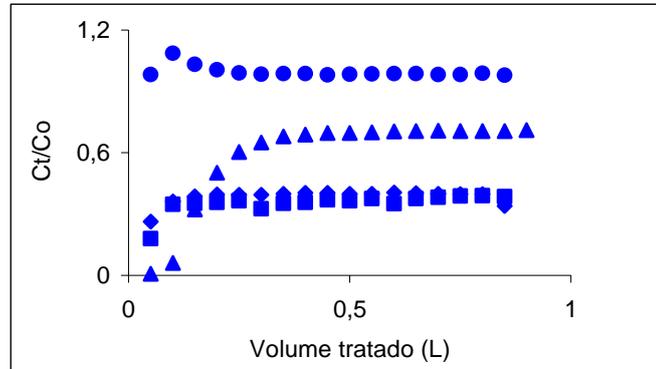


Figura 45 – Curvas de ruptura para a sorção de íons metálicos em *Luffa c.* modificada. ▲ Pb(II) 18 mg L<sup>-1</sup>; ◆ Cu(II) 15 mg L<sup>-1</sup>; ● Zn(II) 2 mg L<sup>-1</sup>; ■ Cd(II) 10 mg L<sup>-1</sup>; meio de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 5; m(biomassa): 1,147 g; altura do leito: 7,2 cm; fluxo: 5 mL min<sup>-1</sup>.

A capacidade de sorção dos metais, à temperatura ambiente, é 10 mgg<sup>-1</sup>, 2,9 mgg<sup>-1</sup>, 1,5 mgg<sup>-1</sup> e 3,8 mgg<sup>-1</sup> para Pb(II), Cd(II), Zn(II) e Cu(II), respectivamente, determinada pela expressão (14). Estes valores são inferiores aos valores determinados para a capacidade máxima de sorção dos íons utilizando o modelo de Langmuir –

14 mg g<sup>-1</sup>, 3,3 mg g<sup>-1</sup> e 8,4 mg g<sup>-1</sup>, para Pb(II), Zn(II) e Cu(II). Apenas para Cd(II) a capacidade de sorção é menor ao realizar o processo em sistema em batelada – 1,8 mg g<sup>-1</sup>. Considerando um volume de 50 mL introduzido na coluna, a eficiência da sorção atinge 97%, 82%, 74% e 1,8%, respectivamente, para Pb(II), Cd(II), Cu(II) e Zn(II). As curvas de ruptura mostram, ainda, não ser possível a separação entre os íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pois estes apresentam um mesmo perfil de comportamento nas curvas características de transporte; entretanto, é possível obter um efluente com níveis de Pb(II) bem inferiores.

É importante ressaltar aqui o efeito competitivo na sorção dos íons metálicos de soluções multicomponentes, já que os sítios de ligação na superfície da biomassa mostram uma maior afinidade pelos íons Pb(II), conforme os dados obtidos no estudo das isotermas de sorção no sistema em batelada (Tabela 23).

#### 6.3.6 – Estudo da regeneração da biomassa

Seguindo as mesmas etapas adotadas no estudo da sorção dos corantes amarelo e vermelho utilizando colunas de leito fixo, uma avaliação preliminar de agentes de dessorção para os íons metálicos foi realizada em sistema em batelada, utilizando soluções multicomponentes, e comparando-se a eficiência da dessorção dos diferentes agentes avaliados.

De acordo com as características da sorção dos íons metálicos na *Luffa c.* modificada, a escolha dos agentes dessorventes teve por base dois mecanismos: a troca dos íons metálicos retidos na biomassa por uma outra espécie catiônica e a possibilidade de formação de complexos estáveis dos íons. No mecanismo de troca, a hipótese mais simples envolve íons hidrogênio; portanto, soluções ácidas foram avaliadas. Soluções de HCl de diferentes concentrações são capazes de recuperar quantidades significativas dos íons metálicos, sendo a maior eficiência observada ao ser usada uma solução HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. EDTA 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 10) também apresenta boa eficiência de dessorção, o que é atribuído à sua capacidade de complexação dos íons em estudo. A utilização de soluções de EDTA na dessorção dos íons metálicos, entretanto, apresenta a desvantagem do custo mais elevado (em comparação ao uso de soluções de HCl) e, também, a dificuldade de recuperar os íons da solução do complexante já que as

constantes de formação dos complexos são bastante elevadas <sup>(114)</sup>. Assim, HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi a escolha como agente dessorvente para os estudos com os sistemas *Luffa c. modificada*-íons metálicos.

A remoção dos íons metálicos retidos na coluna contendo a biomassa modificada foi, então, realizada percolando-se 1,0 L de solução HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e o perfil de dessorção é mostrado na Figura 46. Conforme as curvas nessa figura, a dessorção dos íons apresenta comportamentos distintos. A dessorção dos íons Pb(II) atinge 83% ao serem recolhidos 450 mL da solução dessorvente; a maior fração dos demais íons é recuperada nos primeiros 50 mL. A eficiência da dessorção obedece à seqüência Pb(II) > Zn(II) > Cu(II) > Cd(II).

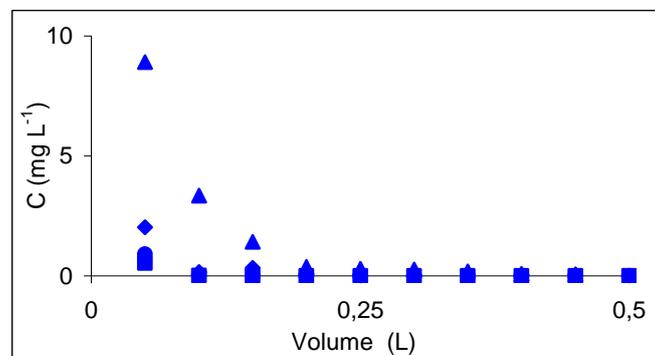


Figura 46 - Curvas de dessorção para os íons metálicos em *Luffa c. modificada*. ▲Pb(II); ◆Cu(II); ●Zn(II); ■Cd(II); C<sub>0</sub>, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl; m(biomassa): 1,174 g; altura do leito: 7,2 cm; fluxo: 5 mL min<sup>-1</sup> em função do volume.

### 6.3.7 - Ciclos de reutilização da biomassa (sorção-dessorção)

A reutilização da biomassa modificada no processo de sorção, tendo como agente dessorvente uma solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pode ser avaliada calculando-se os parâmetros eficiência da retenção ( $E_{ret}$ ) e eficiência da dessorção ( $E_{des}$ ), como descrito anteriormente; quatro ciclos de sorção-dessorção consecutivos foram também considerados neste estudo (Figura 47). Na Tabela 25 estão apresentados os valores calculados para  $E_{des}$  e  $E_{ret}$  para os sistemas biomassa modificada-íon metálico.

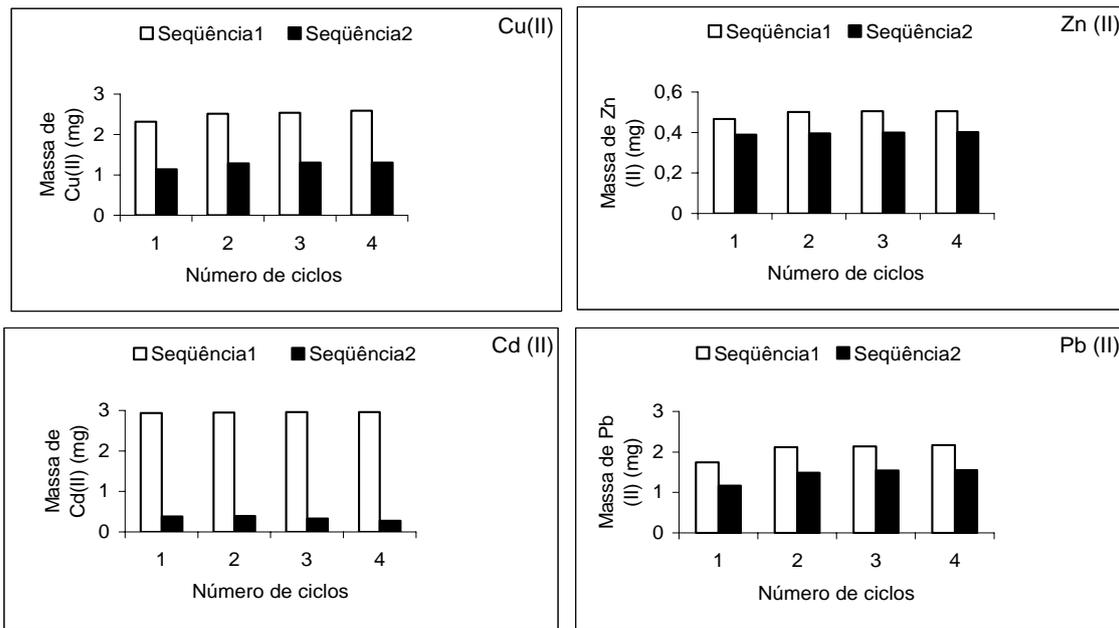


Figura 47- Comparação entre ciclos consecutivos de sorção-dessorção utilizando HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como agente dessorvente. C<sub>0</sub> = ▲ Pb(II) 18 mg L<sup>-1</sup>; ◆ Cu(II) 15 mg L<sup>-1</sup>; • Zn(II) 2 mg L<sup>-1</sup>; ■ Cd(II) 10 mg L<sup>-1</sup>; meio de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 5; volume da solução dos metais: 300 mL; quantidade de biomassa: 1,174 g; volume da solução de HCl: 200 mL.

Tabela 25 – Eficiências de dessorção e de retenção para o sistema *Luffa c.* modificada – íon metálico

ciclo	Cd(II)		Cu(II)		Pb(II)		Zn(II)	
	E <sub>des</sub> (%)	E <sub>sor</sub> (%)						
1	13		49		67		84	
2	13	101	51	108	70	122	79	107
3	11	101	51	110	72	123	79	108
4	9	101	51	112	71	125	80	108

Os valores mostrados na Tabela 25 variam entre 67 e 84% para Pb(II) e Zn(II), indicando que a solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> é razoavelmente eficaz, segundo o critério mencionado anteriormente, como agente de dessorção para remover esses íons da biomassa modificada. Entretanto, a dessorção dos íons Cd(II) apresenta-se muito pobre e, também, para os íons Cu(II) a E<sub>des</sub> mostra-se pouco atraente. Por outro lado, o uso da

solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> obedece estritamente o critério de não alterar a capacidade de sorção das espécies Cd(II) e Zn(II), sendo os valores da eficiência da sorção próximos a 100%. Porém, ao ser repetida a etapa de sorção é observado um aumento da eficiência para os íons Pb(II) – E<sub>sos</sub> ≈ 123%; essa variação pode estar relacionada a uma eluição inadequada antecedendo a etapa de sorção.

Considerando as quantidades totais retidas e removidas nos quatro ciclos de sorção-dessorção, a eficiência global da recuperação dos íons é igual a 80% para Zn(II) e 70% para Pb(II); para os íons Cu(II) e Cd(II), a eficiência da recuperação nos quatro ciclos mostra-se inferior - 51% e 12%, respectivamente. .

### 6.3.8 – Aplicação da sorção em *Luffa c.* modificada na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos

O desempenho da biomassa modificada com NaOH foi avaliado na remoção de íons metálicos de efluentes de indústrias de baterias e de galvanoplastia, utilizando os sistemas de coluna de leito fixo e em batelada. Neste estudo, um leito de 1,174 g da biomassa (7,2 cm) e um fluxo de 5 L min<sup>-1</sup> foram empregados; essa mesma condição foi adotada nos experimentos em batelada, com agitação durante 60 min. Os valores apresentados nas Tabelas 26 e 27 permitem comparar a eficiência da biomassa modificada na remoção dos íons metálicos, nos efluentes industriais utilizados nos testes de sorção, em colunas de leito fixo e em batelada.

O efluente da indústria de baterias apresenta características de pH e condutividade bem diferentes daquelas apresentadas pelo efluente da indústria de galvanoplastia – pH muito ácido e condutividade elevada. Sendo o processo de sorção fortemente afetado pelas condições do meio, são previsíveis diferenças na sorção dos íons metálicos nos dois efluentes.

Comparando-se os dois efluentes a partir da remoção dos íons, observa-se para a biomassa modificada um desempenho superior para o efluente da indústria de galvanoplastia. Como já foi mencionado, a sorção dos íons metálicos é um processo dependente da composição (qualitativa e quantitativa) da solução e sofre a influência da competição dos íons pelos sítios de ligação. A presença de outros cátions com afinidade pela biomassa, principalmente em concentrações mais elevadas, afeta o processo de

sorção. Também a presença de ânions contribui para uma alteração na capacidade de sorção, já que podem ser formados complexos com afinidades distintas (maiores ou menores) pela biomassa em comparação aos íons livres. Além disso, outros parâmetros, tais como a condutividade, podem também levar a variações significativas na remoção dos íons de efluentes. A condutividade, em particular, é bastante mais elevada para o efluente de indústria de baterias (459 mS).

O efeito do tratamento com a biomassa modificada sobre a qualidade global dos efluentes mostra-se favorável pela diminuição provocada na turbidez. Entretanto, mesmo sem contribuir para tornar o efluente menos adequado ao descarte por não causar aumento nos demais parâmetros analisados, o tratamento com a *Luffa c.* pouco afeta a DQO, o pH e a condutividade dos efluentes.

Tabela 26 - Tratamento de efluente de indústria de baterias com *Luffa c.* modificada

	A*	B*	C*
pH	0,60	0,54	
DQO( mg L <sup>-1</sup> )	104	100	
Turbidez (UNT)	1,5	0,19	
Condutividade (mS)	459	431	
Íon metálico			
Pb(II) (mg L <sup>-1</sup> )	6,4	3,6	3,7
Cu(II) (mg L <sup>-1</sup> )	7,0	6,3	6,7
Zn(II) (mg L <sup>-1</sup> )	2,5	2,3	2,5
Cd(II) (mg L <sup>-1</sup> )	0,18	0,15	0,15

A\* : características originais do efluente; B\* : características do efluente após tratamento em sistema de coluna de leito fixo; C\* : características do efluente após tratamento em sistema em batelada.

Tabela 27 - Tratamento de efluente de indústria de galvanoplastia com *Luffa c.* modificada

	A*	B*	C*
pH	6,8	6,8	
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	6340	5150	
Turbidez (UNT)	57	45	
Condutividade (mS)	96	96	
Íon metálico			
Pb(II) (mg L <sup>-1</sup> )	4,6	1,8	3,7
Cu(II) (mg L <sup>-1</sup> )	5,5	2,9	3,2
Zn(II) (mg L <sup>-1</sup> )	13	11	12
Cd(II) (mg L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND

A\* : características originais do efluente; B\* : características do efluente após tratamento em sistema de coluna de leito fixo; C\* : características do efluente após tratamento em sistema em batelada.

## CONCLUSÕES

O uso de biomassas na descontaminação de efluentes industriais atende à necessidade de processos eficazes para a remoção dos contaminantes que associem baixo custo, alto desempenho, sem gerar outros rejeitos e com a possibilidade da recuperação das espécies retidas, o que representa um grande interesse sob o ponto de vista econômico. A *Luffa c.*, embora não apresente grande capacidade de sorção para os íons metálicos ou para os corantes estudados, se comparada a outros materiais, especialmente carvão ativo, é uma biomassa de baixo custo e facilmente obtida.

O estudo realizado envolvendo a remoção de íons metálicos – Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) – e corantes reativos – Amarelo Procion H-E4R e Vermelho Procion H-E7B – pela biomassa de *Luffa cylindrica* mostrou alguns aspectos positivos quanto à viabilidade do seu uso na descontaminação de efluentes contendo as espécies investigadas. Dentre estes aspectos, destacam-se:

- a interação biomassa-soluto é fortemente dependente das características do soluto e, também, das condições do meio
- em meio ácido a superfície da biomassa torna-se positiva devido à protonação dos grupos ativos, e a sorção dos cations metálicos só é favorecida em valores de pH mais elevados (grupos de ligação na biomassa dissociados); por outro lado, os corantes, apresentando grupos sulfônicos dissociados ( $R-SO_3^-$ ) em pH baixo, são removidos da solução no meio mais ácido
- há um pequeno favorecimento na capacidade máxima de sorção para o corante vermelho, o que deve ser atribuído a aspectos que possam facilitar a entrada do corante nos poros, tais como tamanho e/ou forma da molécula; as áreas ocupadas por molécula dos corantes Amarelo Procion e Vermelho Procion foram estimadas em  $140 \text{ \AA}^2$  e  $114 \text{ \AA}^2$ , respectivamente, indicando que uma molécula do corante amarelo ocupa uma área ca. 23% maior na superfície da biomassa em comparação à área ocupada pela molécula do corante vermelho

- 
- a sorção dos corantes Vermelho Procion e Amarelo Procion pela biomassa *in natura*, e a sorção dos íons metálicos pela *Luffa c. bruta* e modificada obedecem a uma cinética de pseudo-segunda ordem, que considera uma etapa de quimissorção; entretanto, os estudos cinéticos mostram que o processo de sorção é influenciado por um mecanismo de difusão intrapartícula
  - o ajuste dos dados experimentais da sorção dos corantes Amarelo Procion e Vermelho Procion ao modelo de isothermas de Langmuir indica uma superfície constituída principalmente por zonas homogêneas, com formação de uma monocamada de sorção
  - o aumento na capacidade máxima de sorção  $Q^o$  para o corante Amarelo Procion com o aumento da temperatura indica o caráter endotérmico do processo, mas não ocorre variação acentuada para o corante Vermelho Procion
  - os valores calculados para o fator de separação  $R_L$  indicam que a sorção dos corantes Vermelho Procion e Amarelo Procion e dos íons Cu(II), Cd(II), Pb(II) e Zn(II) é mais favorável para concentrações mais elevadas, no intervalo utilizado neste estudo
  - o processo de sorção dos íons investigados pode ser mais bem descrito segundo o modelo de isothermas de Freundlich, indicando uma superfície heterogênea; o processo de sorção dos íons não é favorecido ao ser utilizada a biomassa *in natura*
  - os valores positivos calculados para a variação da entalpia  $\Delta H^o$  e para a variação da entropia  $\Delta S^o$  na sorção dos corantes amarelo e vermelho indicam a natureza endotérmica do processo e um aumento na desordem na interface sólido-solução; a variação negativa da energia livre  $\Delta G^o$  aponta o aumento da espontaneidade do processo de remoção dos corantes com o aumento da temperatura
  - os valores negativos calculados para  $\Delta G^o$  confirmam a natureza espontânea do processo de remoção dos íons estudados utilizando a biomassa modificada; com o aumento da temperatura, a espontaneidade da sorção dos íons Cu(II) e Cd(II) aumenta, do íon Zn(II) é insignificante e diminui para o íon Pb(II)

- os valores calculados para  $\Delta H^\circ$  na remoção dos íons metálicos indicam um processo endotérmico para Cd(II) e exotérmico para a sorção de Zn(II) e Pb(II)

- a sorção dos íons Cd(II), Cu(II) e Pb(II) resulta em uma maior grau de liberdade na superfície sorvente-soluto ( $\Delta S^\circ > 0$ ), mas o processo aumenta os graus de organização para o íon Zn(II) ( $\Delta S^\circ < 0$ )

O potencial de utilização da biomassa de *Luffa c.* para a remoção de corantes e íons metálicos de efluentes, avaliado em sistema em batelada e em coluna de leito fixo, apresenta como aspectos importantes para a prática industrial:

- os valores para a capacidade de sorção no sistema de colunas são inferiores aos valores determinados utilizando o modelo de Langmuir para o sistema em batelada, para os íons metálicos e também para os corantes

- na dessorção destaca-se a solução de NaOH em pH 11 na recuperação de 92% e 94% dos corantes amarelo e vermelho, respectivamente e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> na dessorção dos metais, obedecendo à seqüência Pb(II) > Zn(II) > Cu(II) > Cd(II)

- a eficiência da remoção dos corantes permanece inalterada ao serem realizados três ciclos consecutivos de sorção e dessorção

- o efluente da indústria de baterias utilizado nos testes de sorção apresenta características de pH e condutividade bem diferentes daquelas apresentadas pelo efluente da indústria de galvanoplastia – acidez e condutividade elevadas; são, portanto, previsíveis diferenças na sorção dos íons metálicos nos dois efluentes já que a sorção é fortemente dependente do meio

- diferentemente do observado para os efluentes sintéticos, a remoção dos corantes do efluente da indústria têxtil é mais eficiente no sistema de coluna de leito fixo; provavelmente, a composição do efluente (qualitativa e quantitativa) favorece o processo em coluna

- mesmo ao ser adotado o sistema em batelada, a turbidez dos efluentes apresenta-se dentro do padrão legal, à exceção dos sistemas em que houve ajuste do pH no efluente dos corantes; por outro lado, a dissolução de espécies orgânicas durante o contato biomassa-solução contribui para o aumento da DQO do efluente tratado
- nos efluentes de bateria e galvanoplastia não ocorre aumento na DQO nem são afetados o pH e a condutividade no tratamento com a biomassa

Devido à elevada concentração dos corantes no efluente de tingimento, sugere-se o uso de processos combinados de tratamento – opção esta muitas vezes necessárias em consequência das características destes corantes. Entretanto, é preciso ressaltar que a grande solubilidade em água dos corantes reativos dificulta o emprego de alguns processos usuais de descontaminação, tais como a floculação. Em relação aos íons metálicos, visando uma maior eficiência no processo de sorção na biomassa modificada, pode ser sugerido o uso de sistemas de colunas em série. Além disso, é também importante considerar que a reutilização do efluente tratado pode contribuir para a diminuição do volume total de efluente gerado no processo industrial.

## REFERÊNCIAS

---

- 01 - GRASSI, M.T. As águas do planeta Terra, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, edição especial, Maio 2001, p. 31-40.
- 02 - Cadernos de Educação Ambiental Água para Vida, Água para Todos: Livro das Águas / Andrée de Ridder Vieira texto; Larissa Costa e Samuel Roiphe Barrêto coordenação – Brasília: WWF-Brasil, 2006.
- 03 - VIEIRA, A. R.; COSTA, L.; BARRÊTO, S.R. Livro das águas. Brasília: WWF-Brasil, 2006.
- 04 - [www.moderna.com.br/.../1/politica?cod origem=ef2](http://www.moderna.com.br/.../1/politica?cod_origem=ef2) (acessado em 31/07/2007)
- 05 - MALABARBA, L. R.; SILVA, J.F.P.; FLORES-LOPES, F.; PEREIRA, E.H.L. Alterações histológicas em placas ósseas de *Rineloricaria strigilata* (Hensel, 1868) do rio Guaíba, RS, Brasil. *Genetics and Molecular Biology*, v. 22, n.4, p.52-52, 1999.
- 06 - GUIMARÃES, J.R; NOUR, E. A. A; Tratando nossos esgotos: Processos que imitam a natureza; *Caderno temático de Química Nova na Escola*; edição especial; p. 19-30, Maio de 2001.
- 07 - Ministério do Meio Ambiente. Conama. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br> (acesso em 10/07/2007).
- 08 - PHILIPPI JR, A.; ROMÉRO, M.A.; BRUNA, G.C.; Coleção Ambiental: Curso de Gestão Ambiental. São Paulo: Editora Manole, 2004.
- 09 - VULCZACK, C. Tratabilidade do efluente de uma tinturaria e aplicação de tratamento Foto-Fenton; Trabalho de Conclusão de Curso, Pontifícia Universidade Católica do Paraná; 2005.

- 10 - PAVASANT, P.; APIRATIKUL, R.; SUNGKHUM, V.; SUTHIPARINYANONT, P.; WATTANACHIRA, S.; MARHABA, T.F. Biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 18, p.2321-2329, 2006.
- 11 - YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Research*, v.37, p. 4486-4496, 2003.
- 12 - NAGASE, H.; INTHORN, D.; ODA, A.; NISHIMURA, J.; KAJIWARA, Y.; PARK, M.; HIRATA K.; MIYAMOTO, K. Improvement of selective removal of heavy metals in cyanobacteria by NaOH treatment. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 99, n.4, p.372-377, 2005.
- 13 - SHI, W.X.; XU, X.J.; SUN, G. Chemically modified sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Journal of Applied Polymer Science*. v.71, n.11, p. 1841-1850, 1999.
- 14 - SANKAR, M.; SEKARAN, G.; SADULLA, S.; RAMASAMI, T., Removal of diazo and triphenylmethane dyes from aqueous solutions through an adsorption process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 74, n.4, p.337-344, 1999.
- 15 - HAUSSARD, M.; GABALLAH, I.; DE DONATO, P.; BAVES,O.; MOUREY,A. Removal of hydrocarbons from wastewater using teated bark. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v.51, n.9, p.1351-1358, 2001.
- 16 - RENGARAJ, S.; MOON, S.H.; SIVABALAN R.; ARABINDOO B.; MURUGESAN, V. Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from waster and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Management*, v. 22, n.5, p. 543-548, 2002.
- 17 - ORHAN, Y.; BUYUKGUNGOR, H., The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Science and Technology*, v. 28, n.2, p. 247-255, 1993.

- 18 - KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMASIVAYAM, C., Removal of heavy metals from industrial waste waters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*, v.76, p.63-65, 2001.
- 19 - TOLES, C.A.; MARSHALL, W.E; JOHNS, M.M. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons, *Carbon*, v.37, p.1207-1214, 1999.
- 20 - SUÁREZ-GARCIA, F.; MARTINEZ – ALONSO, A.; TASCÓN, J.M.D. Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.62, p.93-109, 2002.
- 21 - BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA, R.M.; ADRIAN, D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research.*, v.33, p.2469-2479, 1999.
- 22 - CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, v.97, p. 1061 – 1085, 2006.
- 23 - MARSHALL, W.E.; WARTELLE, L.H.; BOLER, D.E.; JOHNS, M.M.; TOLES, C.A., Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *Bioresource Technology*, v. 69, p. 263-268, 1999.
- 24 - 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.
- 25 - CORRÊA, M. P., Dicionário das plantas úteis do Brasil, Rio de Janeiro, v.1, p. 334-335, 1984.
- 26 - LIU, Y.K.; SEKI, M.; TANAKA, K.; FURUSAKI, S. Characteristics of Loofa (*Luffa cylindrica*) Sponge as a carrier for plant cell immobilization. *Journal of Fermentation and Bioengineering*. v. 85, n. 4, p. 416-421, 1998.

27 - FERNANDES, D.M., Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada, dissertação de Mestrado, departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, 2005.

28 - [www. quimicadascores.ubbi.com.br/index.html](http://www.quimicadascores.ubbi.com.br/index.html) – (acessado em 03/05/07)

29 - UEDA, A.C. Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos; dissertação de mestrado; Departamento de Engenharia Química; Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

30 - KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis; *Química Nova*, v.25, p. 78-82, 2002.

31 - ZANONI, M.V.; CARNEIRO, P.A. O descarte dos corantes têxteis; *Ciência Hoje*, p. 61-64, Rio de Janeiro, Agosto de 2001.

32 - SOARES, J.L. Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com alto Teor de Cinzas; Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Dezembro de 1998.

33 - TWARDOKUS, R. G. Reuso de água no processo de tingimento de indústria têxtil; Dissertação de Mestrado; Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, dezembro de 2004 .

34 - HASSEEMER, M.E.N.; SENS, M.L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação; *Engenharia Sanitária e Ambiental*; v.7; p. 30-36, 2002.

35 - CONCHON, J.A. Tratamento de Efluentes na Indústria Têxtil. Transcrição do artigo publicado na revista *Base Têxtil*, da Federación Argentina de la Industria Têxtil, nº 123, junho, 1999.

- 36 - SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro. *Caderno Saúde Pública*, Rio de Janeiro. V.18, p.1599-1607, 2002.
- 37 - BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M. Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters. *Chemosphere*, v. 55, p. 129-134; 2004.
- 38 - SAUER, T. Degradação Fotocatalítica de Corante e Efluente Têxtil. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina; 2002.
- 39 - KAMMRADT, P.B Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada; Dissertação de Mestrado, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- 40 - CERQUEIRA, A.A. Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis; Dissertação de Mestrado; Instituto de Química; Universidade do Estado do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro; Abril de 2006.
- 41 - CARDOSO, M. H.; RAMALHO, P.; Biodegradação de corantes de efluentes têxteis por leveduras; *FW-Science O Fascinante Mundo da Ciência*, 2004.
- 42 - IMMICH, A. P. S. Remoção de Corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como sorvente; Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Agosto de 2006.
- 43 - PAOLIELLO, M. M.B.; CHASIN, A.A.M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos, *Caderno de Referencia Ambiente*, v.3, 2001.

- 44 - SANTOYO, E.; SANTOYO-GUTIÉRREZ, S.; VERMA, S. P. Trace analysis of heavy metals in groundwater samples by ion chromatography with post-column reaction and ultraviolet-visible detection. *Journal of Chromatography A*, v. 884, p. 229 -241, 2000.
- 45 - VINK, R.; BEHRENDT, H.; SALOMONS, W. Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: An analysis of point and diffuse sources. *Water Science and Technology*, v. 39, p. 215-223, 1999.
- 46 - MANAHAN, S.E. Environmental Chemistry. 6. ed. Boca Raton, (Florida-USA)1994.
- 47 - KADIRVELU, K.E.; GOEL, J. Eco-friendly Technologies for Removal of Hazardous Heavy Metal from Water and Industrial Wastewater. *In: Hazardous Materials and Wastewater*. Allison Lewinsky, ed., Nova Science Publishers, p. 27-148, 2007.
- 48 - BORBA, C.E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo; dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Março de 2006.
- 49 - MICERA, G.; DESSI, A. Chromium adsorption by plant - rooks and formation of long – lived Cr(VI) species and ecological hazard. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 34, p.157-166, 1998.
- 50 - MACHADO, I.C.; MAIO, F.D.; KIRA, C.S.; CARVALHO, M.F.H. Estudo da ocorrência dos metais pesados Pb, Cd, Hg, Cu e Zn na ostra de mangue *Crassostrea brasiliana* do estuário de Cananéia- SP, Brasil, *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 61, p. 13-18, 2002.

- 51 - ARRUDA, M.A.Z.; TARLEY, C.R.T.; MATOS, D. G. Natural Adsorbent Materials for Effluent Treatment. In: J. V. Livingston. (Org.). *Trends in Water Pollution Research*. 1 ed. New York: Nova Science, v. 1, 2005.
- 52 - GONÇALVES JUNIOR, A.C. Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para a extração de fósforo disponível em solos. Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- 53 - OLIVEIRA, E.A. Biomassas vegetais como materiais sorventes: Utilização do farelo de arroz na remoção de íons metálicos em soluções aquosas. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Agosto de 2002.
- 54 - GABALLAH, I.; KILBERTUS, G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 62, p. 241-286, 1998.
- 55 - KUMAR, K.V.; SUBANANDAM, K.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Solid Liquid Adsorption for Wastewater Treatment: Principle Design and Operation, February 2004; <http://www.eco-web.com/editorial/040201.html>. acessado em Abril de 2007.
- 56 - MURALEEDHARAN, T. R; IYENGAR, L; VENKOBACHAR, C. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery, *Current Science*, v. 61, n. 6, p. 379-385, 1991.
- 57 - XU, Y.H.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminium-loaded shirasu zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, v.92, p. 275-287, 2002.

58 - MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, Florida, CRC Press, inc; 1996.

59 - BEOLCHINI, F; PAGNANELLI, F; REVERBERI, A. P; VEGLIO, F. Copper biosorption onto *Rhizopus oligosporus*: pH-Edge tests and related kinetic and equilibrium modeling, *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 42, p. 4881-4887. 2003.

60 - CAMPOS, P.R.F. Ativação de carvão em reator de leito fluidizado, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 1996.

61 - KAMEL, M.M.; MAGDA, M.K.; YOUSEEF, B.M.; WALY, A. Adsorption for direct dyes by cellulose derivatives, *American Dyestuff Report*, v. 80, p. 34-48, 1991.

62 - RAMOS, R.L; JACOME, L.A B.; J. BARRON, J. M. *et al.* Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v.90, p.27-38, 2002.

63 - ADACHI, A.; IKEDA, C.; TAKAGI, S.; FUKAO, N.; YOSHIE, E.; OKANO, T. Efficiency of rice bran for removal of organochlorine compounds and benzene from industrial wastewater. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v.49, p.1309-1314, 2001.

64 - MCKAY, G.; ALEXANDER, F.; Kinetics of the removal of basic dyes from effluent using sílica, *The Chemical Engineers*. v.15, p.243-244, 1977.

65 - AZAREDO, L.C.; AZAREDO, M.A.A.; CURTIUS, A.J. Utilização da 8-hidroxiquinolina em técnicas de pré-concentração de íons metálicos em coluna. *Química nova*, v.19, n.4. 383-387,1996.

- 66 - YANG, G.; VIRAGJVAN, T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. Rouxii* biomass. *Bioresource Technology*, v.78, p.243-249, 2001.
- 67 - NAKBANPOTE, W.; THIRAVETYAN, P.; KALAMBAHETI, C. Preconcentration of gold by rice husk ash. *Minerals Engineering*, v. 13, n.4, p. 391-400, 2000.
- 68 - KRISHNAN, K.A.; ANIRUDHAN, T.S. A preliminary examination of the adsorption characteristics of Pb(II) ions using sulphurised activated carbon prepared from bagasse pith. *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 9, n.1, p. 32-40, 2002.
- 69 - NASSAR, M.M.; EL-GEUNDI, M.S.; Comparative cost of color removal from textile effluent using natural adsorbents, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.50, p. 257-264, 1991.
- 70 - VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. *American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers*, p. 235-251, 1995.
- 71 - HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.
- 72 - OZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Bioresource Technology*, v. 96, p. 791-795, 2005.
- 73 - NEVSKAIA, D.M.; SANTIANES, A.; MUÑOZ, V.; GUERRERO-RUIZ, A. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. *Carbon*, v. 37, p. 1065-1074, 1999.
- 74 - CHEUNG, C.W.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, v.35, p. 605-612, 2001.

- 75 - TUNALI, S.; OZCAM, A.S.; OZCAM, A.; GEDIKBEY, T. Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite. *Journal of Hazardous Materials*, v.135, p.141-148, 2006.
- 76 - SAEED, A.; AKHTER, W.; IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation Purification Technology*, v. 45, p. 25-31, 2005.
- 77 - TATY-COSTODES, C.; FAUDUET, H.; PORTE, C.; DELACROIX, A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, v.105, p.121-142, 2003.
- 78 - HO, Y.S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, v.40 p.119-125, 2006.
- 79 - LEE, C.K.; LOW, K.S.; CHEW, S.L. Removal of Anionic Dyes by Water Hyacinth Roots. *Advances in Environmental Research*. v.3, p.343–351, 1999.
- 80 - AL-DEGS, Y.; EL-BARGHOUTH, M.; ISSA, A.; KHRAISHEH, M.; WALKER, G. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, v.40, p.2645-2658, 2006.
- 81 - HO.Y.S; MCKAY.G. Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, v.70, p.115-124, 1998.
- 82 - WU, C.F.; TSENG, L.R.; JUANG, S.R. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*, v.35, p.613-618, 2001.
- 83 - URANO, K.; TACHIKAWA, H. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 2. Adsorption rates and breakthrough curves. *Industrial & Engineering Chemistry. Research*, v.30, p. 1897-1899, 1991.

84 - CASTILLA.M.C. Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

85 - BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. Soil chemistry. New York: John Wiley, p. 329, 1979.

86 - BARROS, M.A.; ARROYO, P.A.; FILHO, L.C.; SOUSA-AGUIAR, E.F. SILVA, E.A. Remoção de metais pesados por adsorção/troca iônica. In: Seminário Iberoamericano de Catálise para a proteção ambiental: catalisadores e adsorventes como ferramentas de tratamento de efluentes em sistemas aquosos e gasosos, 5. 200, Maringá. Resumo. Maringá: Programa Iberoamericano de ciência y tecnologia para el desarrollo, 2000.

87 - WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUËIB, A.; ZHU, Z.H. Removal of dyes from aqueous solution using flu ash and red mud. *Water Research*, v.39, p.129-138, 2005.

88 - MCKAY, G.; BLAIR, H. S.; GARDNER, J. R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *Journal of Applied Polymer Science*, v.27, p.3043-3057, 1982.

89 - KO, D.C.K.; PORTER, J.F.; MCKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char, *Water Research*, v.35, p. 3876-3886, 2001.

90 - REED, B. E.; MATSUMOTO, M. R. Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. *Separation Science and Technology*, v.28, 2179 –2195, 1993.

91 - CHEN, J.P.; YIACOUMI, S. Biosorption of metal ions from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, v.32, p.51-69, 1997.

- 92 - AKSU, Z.; İŞOĞLU, I. A. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, v.40, n.9, p.3031-3044, 2005.
- 93 - ATKINS, P. PAULA, J. Físico-Química, 7. ed., vol.3, p.177, LTC-livros técnicos e científicos editora, 2004.
- 94 - OUTINHO, C.F.B.; MAZO, L.H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. *Química Nova*, v. 28, n. 6, p. 1038-1045, 2005.
- 95 - Instituto Adolfo Lutz; Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, 1985
- 96- IRIANUNTAPIBOON, S.; CHAIRATTANAWAN, K. JUNGPHUNGSUKPANICH, S., Some properties of a sequencing batch reactor system for removal of vat dyes. *Bioresource Technology*, v.97; n. 10, p. 1243-1252, 2006.
- 97 - BAIG, T.H; GARCIA, A.E.; TIEMANN, K.J.; GARDEA-TORRESDEY, J.L. Adsorption of heavy metal ions by the biomass of *Solanum elaeagnifolium* (sliverleaf night-shade), Conference on Hazardous Waste Research, 1999.
- 98 - ÇABUK, A.; ILHAN, S.; FILIK, C.; ÇALIŞKAN, F., Pb<sup>2+</sup> Biosorption by pretreated fungal biomass. *Turkish Journal of Biology*, v.29 p.23-28, 2005.
- 99 - ARAMI, M.; LIMAEE, N.Y.; MAHMOODI, N.M.; TABRIZI, N.S. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, p. 171-179, 2006.
- 100 - GUPTA, G.S.; PRASAD, G.; SING., V.N., Renoval of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal. *Water Research*, v. 24, p. 45-50, 1990.

101 - SINGH, K. K.; RASTOGI, R.; HASAN, S.H. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste 'rice polish'. *Journal of Hazardous Materials*, v. 121, p. 51-58, 2005.

102 - SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; PORKODI, K.; VARADARAJAN, P.R.; SUBBURAAM, C.V. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology*, v.97, p.1618-1625, 2006.

103 - MESSINA, P.; SCHULZ, P.C. Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.299, p. 305-320, 2006.

104 - HO, Y.S.; HUANG, C.T.; HUANG, H.W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry*, v. 37, p.1421-1430, 2002.

105 - PANDEY, K.K.; PRASAD, G.; SINGH, V.N. Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, v.19, p. 869-873, 1985.

106 - AL-GHOUTI, M.A.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, v. 69, p. 229-238, 2003.

107 - Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Carlos Eduardo Borba. Dissertação de mestrado. unicamp. Março 2006.

108 - Gupta, V.K.; Mittal, A.; Gajbe, V. Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science* v. 284, p.89-98, 2005.

- 109 - Vijayaraghavan, K.; Palanivelu, K.; Velan, M., Crab shell-based biosorption technology for the treatment of nickel-bearing electroplating industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*, v.119, p.251-254, 2005.
- 110 - Hashim, M.A.; Tan, H.N.; Chu, K.H., Immobilized marine algal biomass for multiple cycles of copper adsorption and desorption. *Separation and Purification Technology*, v.19, p.39-42, 2000.
- 111 - MACÊDO, J. A. B., Água & Água, Ortofarma, 2000.
- 112 - ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A., Introdução à química ambiental, Bookman, 2004.
- 113 - SKOOG, D.A.; WEST, D. HOLLER, FLJ.; CROUCH, S.R.; Fundamentos de química analítica; 8 ed., Thomsom, 2006.
- 114 - BUTLER, J.N. Ionic equilibrium: a mathematical approach, Addison – Wesley Publishing Company, capítulo 8 – Introduction to complex formation equilibria, 1964.
- 115 - GARDEA-TORRESDEY, J.L.; CANO-AGUILERA, I.; WEBB, R.; TIEMANN, K.J.; GUTIÉRREZ-CORONA, F.; Copper adsorption by inactivated cells of *Mucor rouxii*: Effect of esterification of carboxyl groups. *Journal of Hazardous Materials*, v.48, n.3, p. 171-181, 1996
- 116 – HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F., Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Water Research*, v. 29,n. 5, p. 1327-1332, 1995.
- 117 - XIE, J. Z., CHANG, H. L., KILBANE II, J. J. removal and recovery of metal ions from wastewater using biosorbents and chemically modified biosorbents. *Bioresource Technology*, v.57, p.127-136, 1996.

- 118 - M. Šćiban, M; M. Klačnja, M; Škrbić, B. Modified Softwood Sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water, *Journal of Hazardous Materials*, v.136, p.266-271, 2006.
- 119 - ATKINS, P.; LORETTA, J.; Princípio de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente; BOOKMAN, 2000)
- 120 - AKSU, Z., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Procn. Biochemistry*, v. 38, p. 89-99, 2002.
- 121 - MASRI, M.S.; FRIEDMAN, M., Effect of chemical modification of wool on metal ion binding. *Journal of Applied Polymer Science.*, v. 18, p.2367-2377, 1974.
- 122 - SCHIEWER, S.; WONG, M.H., Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae. *Chemosphere*, v.41, p.271-282, 2000.
- 123 - LEE, K.M.; DAVIS, F.G., Formulation and process modeling of biopolymer (polyhydroxyalkanoates: PHAs) production from industrial wastes by novel crossed experimental design. *Process Biochemistry*, v.40, p. 229-246, 2005.
- 124 - TATY-COSTODES, V.C.; FAUDUET, H.;PORTE,C.; DELACROIX,A., Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, v. B105, p.121-142, 2003.
- 125 - HO, Y.S.; OFOMAJA, A.E., Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution. *Process Biochemistry*. v. 40 (1), p. 3455-3461, 2005.
- 126 - MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C., Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. *Journal of Hazardous Materials*, v. B117, p. 207-211, 2005.