

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

LUCAS BLITZKOW SCREMIN

**ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS ANIÔNICOS E CATIÔNICOS EM
RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE FIOS DE ALGODÃO
MODIFICADOS QUIMICAMENTE**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA
2015

LUCAS BLITZKOW SCREMIN

**ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS ANIÔNICOS E CATIONICOS EM
RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE FIOS DE ALGODÃO
MODIFICADOS QUIMICAMENTE**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba.

Orientador: Prof. Dr. José Domingos Fontana
Coorientadora: Dra. Adelia Grzybowski

**CURITIBA
2015**

TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação nº 059

ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS ANIÔNICOS E CATIONICOS EM
RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE FIOS DE ALGODÃO MODIFICADOS
QUIMICAMENTE

por

LUCAS BLITZKOW SCREMIN

Dissertação apresentada às 09 horas do dia 16 de dezembro de 2015, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, na área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais, Linha de Pesquisa de Controle e Monitoramento Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Banca examinadora:

Prof. Dr. José Domingos Fontana (Orientador)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Prof^a. Dr^a. Maria Rita Sierakowski
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal do Paraná - UFPR

Prof. Dr. Marcus Vinicius De Liz
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
Coordenador do PPGCTA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa”

À minha família e namorada,
Por todo o carinho, incentivo e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador José Domingos Fontana pela confiança, constante incentivo, apoio e valiosa orientação durante os anos em que trabalhamos juntos.

À minha coorientadora Adelia Grzybowski, que partilhou comigo seus conhecimentos, sempre motivando e auxiliando na concretização deste trabalho.

Aos meus pais Luiz e Jucélia, pelos valores ensinados e pela oportunidade concedida e incentivo constante.

À Francine, que sempre me deu amor e força, e, acima de tudo valorizou meus potenciais.

À Equipe do LQBB – Laboratório de Químico/Biotecnologia de Biomassas: Heide, Marcela e, sobretudo à Cassandra pela colaboração, sugestões e companheirismo laboral.

À Döhler S/A, pela receptividade e doação do pó de varredura, dos corantes e de amostras de efluente, sobretudo nas pessoas do Eng. Têxtil Lucas Döhler e CEO José Mário G. Ribeiro.

Aos meus amigos e colegas de turma do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental pelo companheirismo e amizade.

À Capes, pelo auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução desta dissertação de Mestrado.

“Eu faço parte dos que acham que a ciência é belíssima.”
Marie Skłodowska-Curie

RESUMO

SCREMIN, Lucas B.; Adsorção de corantes têxteis aniônicos e catiônicos em resíduos do processamento de fios de algodão modificados quimicamente. 107f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

A indústria têxtil gera grande volume de efluente de elevada carga orgânica e coloração pela presença de corantes residuais. Devido às implicações ambientais causadas se têm buscado formas de remover esses compostos dos efluentes. O processo de adsorção é considerado eficiente na remoção de corantes dos efluentes e materiais de baixo custo tais como resíduos agroindustriais (e.g. bagaço de cana-de-açúcar) e industriais (e.g. resíduo de algodão dos teares ou pó de varredura – PV) normalmente modificados quimicamente se mostram como uma alternativa de tratamento. Foram inseridos grupamentos amino quaternário (DEAE⁺) e metil carboxílico (CM⁻) na estrutura celulósica do PV com o objetivo de gerar uma capacidade de troca nesta matriz inicialmente inerte e consolidar a capacidade de sequestro de corantes têxteis. As matrizes iônicas obtidas foram avaliadas em relação: pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}), eficiência da retenção de corantes têxteis em diferentes condições experimentais (e.g. concentração inicial, temperatura, tempo de contato) a fim de determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo de adsorção em batelada, biodegradabilidade das matrizes saturadas com corante, regeneração das matrizes e avaliação em amostras de efluente têxtil real. Foi observada alteração do pH_{pcz} das matrizes CM⁻-PV (6,07) e DEAE⁺-PV (9,66) em comparação ao material nativo (6,46), comprovando alteração na carga superficial total. As matrizes se mostraram eficientes para a remoção dos corantes têxteis avaliados nas condições experimentais. Os dados cinéticos do processo de adsorção se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, sendo que o modelo de difusão intrapartícula sugere um processo multi-etapas. O tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio variou conforme a concentração inicial da solução de corante, sendo mais rápido em soluções mais diluídas. O modelo de isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais. A capacidade máxima de adsorção variou de forma distinta para cada corante, estando relacionada à interação adsorvente/adsorvato e a estrutura química do corante. Poucos corantes obtiveram uma variação linear da constante de equilíbrio (k_a) em função do inverso da temperatura e puderam ter seu comportamento termodinâmico avaliado. Destes, os corantes BR18:1 e AzL apresentaram características de um processo de adsorção endotérmico (ΔH° positivo), já o VmL de processo exotérmico (ΔH° negativo). Os valores de ΔG° sugerem que a adsorção ocorre de forma espontânea, exceto para o corante BY28, e os valores de ΔH° indicam que a adsorção se dá pelo processo de quimiossorção. Houve redução de 31 a 51% da biodegradabilidade das matrizes carregadas com os corantes. O ensaio de regeneração indicou que as matrizes podem ser reutilizadas pelo menos até cinco vezes sem perda de desempenho. A matriz DEAE⁺-PV mostrou-se eficiente para a remoção de coloração presente em efluente têxtil, atingindo uma redução da área espectral UV-Visível de até 93 % (proporção de 15 g da matriz por litro de efluente). A gama de matéria colorida removida por parte das matrizes variou de 40,27 a 98,65 mg g⁻¹ de matriz ionizada, dependendo da estrutura

química particular do corante adsorvido, mostrando assim a capacidade de utilização para a remoção de corantes têxteis de águas contaminadas.

Palavras-chave: Teares. Pó de algodão de varredura. Corantes Iônicos. Adsorção. Efluente Têxtil.

ABSTRACT

SCREMIN, Lucas B.; Adsorption of anionic and cationic textile dyes on cotton yarn dust waste chemically modified. 107f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

The textile industry generates a large volume of high organic effluent loading whose intense color arises from residual dyes. Due to the environmental implications caused by this category of contaminant there is a permanent search for methods to remove these compounds from industrial waste waters. The adsorption alternative is one of the most efficient ways for such a purpose of sequestering/remediation and the use of inexpensive materials such as agricultural residues (e.g., sugarcane bagasse) and cotton dust waste (CDW) from weaving in their natural or chemically modified forms. The inclusion of quaternary amino groups (DEAE⁺) and methylcarboxylic (CM⁻) in the CDW cellulosic structure generates an ion exchange capacity in these formerly inert matrix and, consequently, consolidates its ability for electrovalent adsorption of residual textile dyes. The obtained ionic matrices were evaluated for pH_{pcz} , the retention efficiency for various textile dyes in different experimental conditions, such as initial concentration, temperature, contact time in order to determine the kinetic and thermodynamic parameters of adsorption in batch, turning comprehensive how does occur the process, then understood from the respective isotherms. It was observed a change in the pH_{pcz} for CM⁻-CDW (6.07) and DEAE⁺-CDW (9.66) as compared to the native CDW (6.46), confirming changes in the total surface charge. The ionized matrices were effective for removing all evaluated pure or residual textile dyes under various tested experimental conditions. The kinetics of the adsorption process data had best fitted to the model of a pseudo-second order and an intraparticle diffusion model suggested that the process takes place in more than one step. The time required for the system to reach equilibrium varied according to the initial concentration of dye, being faster in diluted solutions. The isotherm model of Langmuir was the best fit to the experimental data. The maximum adsorption capacity varied differently for each tested dye and it is closely related to the interaction adsorbent/adsorbate and dye chemical structure. Few dyes obtained a linear variation of the balance k_a constant due to the inversion of temperature and might have influence from their thermodynamic behavior. Dyes that could be evaluated such as BR 18: 1 and AzL, showed features of an endothermic adsorption process (ΔH° positive) and the dye VmL presented exothermic process characteristics (ΔH° negative). ΔG° values suggested that adsorption occurred spontaneously, except for the BY 28 dye, and the values of ΔH° indicated that adsorption occurred by a chemisorption process. The reduction of 31 to 51% in the biodegradability of the matrix after the dye adsorption means that they must go through a cleaning process before being discarded or recycled, and the regeneration test indicates that matrices can be reused up to five times without loss of performance. The DEAE⁺-CDW matrix was efficient for the removal of color from a real textile effluent reaching an UV-Visible spectral area decrease of 93% when applied in a proportion of 15 g ion exchanger matrix L⁻¹ of colored wastewater, even in the case of the parallel presence of 50 g L⁻¹ of mordant salts in the waste water. The wide range of colored matter removal by the synthesized matrices varied from

40.27 to 98.65 mg g⁻¹ of ionized matrix, obviously depending in each particular chemical structure of the dye upon adsorption.

Keywords: Looms. Cotton Dust Waste. Ionic dyes. Adsorption. Textile effluent.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema da estrutura de uma biomassa ligno(hemi)celulósica.....	24
Figura 2 - Reação de carboximetilação.....	27
Figura 3 - Reação de síntese de DEAE ⁺ -celulose.....	28
Figura 4 - Tipos de Isotermas de fisiossorção segundo a IUPAC.....	30
Figura 5 - Estrutura química dos corantes catiônicos a) Basic Yellow 28; b) Basic Red 18:1.....	37
Figura 6 - Estrutura química dos corantes aniônicos a) Reactive Black 5 b) Reactive Blue 19.....	37
Figura 7 - Ponto de carga zero para os materiais PV-Nativo, DEAE ⁺ -PV e CM ⁻ -PV.....	47
Figura 8 - Ensaio de adsorção em batelada, de 24 h, de corantes têxteis iônicos.....	50
Figura 9 – Teste de retenção em batelada dos corantes têxteis iônicos partindo da concentração inicial de 500 mg L ⁻¹ , após 24 h de contato a 25 °C.....	51
Figura 10 - Adsorção dos corantes BR 18:1 e BY 28 pela matriz CM ⁻ -PV a 35 °C em função do tempo de contato.....	53
Figura 11 - Adsorção dos corantes RB 5, RB 19 e AzL pela matriz DEAE ⁺ -PV a 35 °C em função do tempo de contato.....	54
Figura 12 - Adsorção dos corantes AmR, VmL e AmL a 35 °C pela matriz DEAE ⁺ -PV em função do tempo de contato.....	55
Figura 13 - Cinética de pseudo-primeira ordem para o corante RB 5 a 35 °C: a) 0 a 1440 min b) 0 a 360 min.....	57
Figura 14 – Ajuste dos dados obtidos a partir da adsorção do corante RB 5 sobre a matriz DEAE ⁺ -PV, a 35 °C, ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	58
Figura 15 - Ajuste dos dados obtidos a partir da adsorção do corante RB 5 sobre a matriz DEAE ⁺ -PV, a 35 °C, ao modelo de Difusão Intrapartícula.....	60
Figura 16 - Isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante RB 5 a temperatura de 25 (a), 35 (b) e 45 °C (c).	65
Figura 17 - Ensaio de cinética de adsorção do corante RB 5 sobre matrizes DEAE ⁺ -PV a 35 °C.....	68
Figura 18 - Ensaio de cinética de adsorção do corante BR 18:1 sobre matrizes CM ⁻ -PV a 35 °C.....	69
Figura 19 - Ensaio de biodegradabilidade acelerada.....	70
Figura 20 - Adsorção e Dessorção do corante BR 18:1 sobre a matriz CM ⁻ -PV a 35 °C.....	72
Figura 21 - Adsorção e Dessorção do corante RB 5 sobre a matriz DEAE ⁺ -PV a 35 °C.....	72

Figura 22 - Amostras de diferentes pontos do processo de tratamento do efluente de uma indústria têxtil	74
Figura 23 - Adsorção de corantes em batelada de 24h, a) corante amarelo corazol b) corante marinho corazol	75
Figura 24 - Espectros de absorção UV-Visível após ensaio de adsorção em batelada a) corante amarelo corazol b) corante marinho corazol.....	76
Figura 25 - Adsorção em batelada da amostra Döhler 2	77
Figura 26 - Espectro de absorção UV-Visível dos sobrenadantes da amostra Döhler 2 após teste de adsorção em batelada	77
Figura 27 - Adsorção em batelada da amostra Döhler 1 sobre a matriz DEAE ⁺ -PV: a) frascos após 24 h de ensaio b) sobrenadantes diluídos 1:10 com água de osmose reversa	78
Figura 28 - Espectros de absorção UV-Visível dos sobrenadantes da amostra Döhler 1 após teste de adsorção em batelada	78
Figura 29 - Espectros de absorção UV-Visível da amostra Döhler 1 após teste de adsorção em batelada com diferentes quantidades de matriz adsorvente.....	79
Figura 30 - Adsorção em batelada da amostra Döhler 1 com diferentes quantidades de matriz adsorvente DEAE ⁺ -PV.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições avaliadas para <i>Scale-up</i> da Carboximetilação	38
Tabela 2 - Condições avaliadas para <i>Scale-up</i> da Dietilaminoetilação	39
Tabela 3 - pH dos corantes têxteis em solução aquosa	48
Tabela 4 - Parâmetros analíticos para alguns corantes têxteis	49
Tabela 5 - Isoterma de Langmuir, parâmetros e coeficiente de correlação linear para a adsorção de corantes têxteis, sob as matrizes derivatizadas, em diferentes temperaturas.....	62
Tabela 6 - Parâmetro adimensional R_L calculado a partir da Isoterma de Langmuir, para adsorção de corantes têxteis em diversas condições experimentais	63
Tabela 7 - Isoterma de Freundlich, parâmetros e coeficiente de correlação linear para a adsorção de corantes têxteis, sob as matrizes derivatizadas, em diferentes temperaturas.....	64
Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de corantes têxteis sobre resíduo de algodão modificado quimicamente	66
Tabela 9 - Sólidos totais e pH das amostras de efluente da indústria têxtil.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

a.C	Antes de Cristo
AMCA	Ácido Monocloroacético
AmL	Corante amarelo Levafix
AmR	Corante amarelo Remazol
AzL	Corante azul Levafix
BB 41	<i>Basic Blue 41</i>
BR 18:1	<i>Basic Red 18:1</i>
BY 28	<i>Basic Yellow 28</i>
C.I.	<i>Colour Index</i>
CM⁻-PV	Pó de varredura carboximetilado
DEAE - Cl.HCl	Cloridrato do cloreto de dietilaminoetila
DEAE⁺-PV	Pó de varredura dietilaminoetilado
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
e.g.	<i>exempli gratia</i>
FLT	Faixa Linear de Trabalho
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
pH_{pcz}	pH do ponto de carga zero
PV	Pó de Varredura
RB 5	<i>Reactive Black 5</i>
RB 19	<i>Reactive Blue 19</i>
RR 239	<i>Reactive Red 239</i>
VmL	Corante vermelho Levafix
vs.	<i>Versus</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. OBJETIVO GERAL	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEU EFLUENTE.....	19
3.1.1 Corantes.....	19
3.1.2 Classificação dos corantes.....	20
3.2 TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES TÊXTEIS.....	22
3.3 MATERIAIS LIGNO(HEMI)CELULÓSICOS.....	23
3.4 ADSORÇÃO	24
3.4.1 Troca Iônica.....	25
3.5 TROCADORES IÔNICOS.....	26
3.5.2 Carboximetilcelulose (CMC).....	27
3.5.3 Dietilaminoetilcelulose (DEAE ⁺ -celulose)	28
3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	29
3.6.1 Isoterma de Langmuir.....	31
3.6.2 Isoterma de Freundlich.....	32
3.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	32
3.7.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	33
3.7.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	33
3.7.3 Modelo cinético de Difusão Intrapartícula.....	34
4. METODOLOGIA	36
4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	36
4.1.1 Resíduos de Algodão	36
4.1.2 Corantes.....	36
4.2 DERIVATIZAÇÕES DOS RESÍDUOS LIGNO(HEMI)CELULÓSICOS.....	38
4.2.1 Carboximetilação.....	38
4.2.2 Dietilaminoetilação	39
4.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE CORANTES	39
4.3.1 Determinação do pH do ponto de carga zero (pH _{pcz})	40
4.3.2 Teste de retenção do corante em batelada	41
4.3.3 Cinéticas e Isotermas de Adsorção	41
4.3.4 Estudo Termodinâmico.....	43
4.3.5 Biodegradabilidade acelerada após adsorção em batelada	44
4.3.6 Avaliação da regeneração das matrizes adsorventes e readsorção de corantes.....	45
4.3.7 Avaliação preliminar das matrizes derivatizadas em amostras de efluente industrial têxtil	45
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	46

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1	DETERMINAÇÃO DO ph DO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{pcz})	47
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES	49
5.3	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE CORANTES	50
5.3.1	Estudo da Cinética de Adsorção	52
5.3.2	Estudo do estado de equilíbrio do sistema	61
5.3.3	Estudo Termodinâmico	66
5.4	AUMENTO NA ESCALA DE DERIVATIZAÇÃO “ <i>Scale Up</i> ”	67
5.5	BIODEGRADABILIDADE DAS MATRIZES CARREGADAS	70
5.6	REGENERAÇÃO E READSORÇÃO	71
5.4	AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE ADSORÇÃO EM EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL	73
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICES	92

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de águas é um dos grandes problemas enfrentados pela sociedade atualmente. A expectativa de escassez de água, no futuro, acarreta uma elevação nos custos para sua captação e exige uma legislação cada vez mais rigorosa para a emissão de efluentes domésticos e industriais em corpos hídricos.

A indústria têxtil gera um grande volume de efluente, sendo que o consumo médio de água pode alcançar valores da ordem de 160 m³ por tonelada de fibra processada (ZANELLA et al., 2010), o que tem como características principais a elevada carga orgânica e a forte coloração devido à presença de corantes residuais que não foram fixados às fibras durante o processo. Estes corantes interferem diretamente no ambiente aquático em que são lançados, alterando a penetração da luz no meio, retardando a fotossíntese e inibindo o crescimento da biota aquática (KUNZ et al., 2002).

Devido às implicações ambientais citadas, vários métodos têm sido estudados para a degradação ou sequestro destes compostos em efluentes têxteis. Estes métodos incluem descoloração por foto-catálise ou processos de foto-oxidação, degradação microbiológica, oxidação química, ozonização, coagulação e adsorção em matrizes inorgânicas ou orgânicas (DE SOUZA; BONILLA; DE SOUZA, 2010).

A adsorção é um dos mais eficientes processos utilizados para a remoção de corantes, sendo o carvão ativado o material de maior uso, devido a grande área superficial, estrutura microporosa e elevada capacidade de adsorção (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). Entretanto, seu uso em escala industrial como adsorvente encarece o processo. Este custo pode ser reduzido ao utilizar um material adsorvente de baixo custo para tratamento dos efluentes, como por exemplo, o resíduo de algodão, também conhecido como pó de varredura (PV). O PV é um subproduto inevitável nos processos de fiação e tecelagem que se acumula em torno dos teares e vizinhanças dada a sua baixa densidade e/ou fino grau de pulverização. O destino atual do PV é a queima para geração de vapor e energia de consumo *in loco*, portanto, representa um material vantajoso devido ao fator custo aliado à farta disponibilidade (produção maior que 1 tonelada/dia, no processamento

de fios de algodão na indústria têxtil parceira, a Döhler S/A, de Joinville). Além disso, tal matéria-prima dispensa qualquer pré-etapa de intercruzamento covalente por tratar-se de celulose praticamente pura e, portanto, não solubilizável nem por água nem por álcali, o qual é igualmente necessário nas etapas subsequentes de derivatização/modificação química. Assim, com o PV há a possibilidade de gerar matrizes capazes de reter corantes têxteis iônicos de águas contaminadas, o que representa uma proposta de utilização de um material alternativo e a avaliação de sua aplicabilidade que seja tecnicamente viável e economicamente atrativa no tratamento de efluentes têxteis e/ou águas contaminadas.

O pioneirismo na utilização do PV para fins de remoção ambiental de contaminantes deu-se recentemente pelo grupo de pesquisa Processamento Químico e Biotecnológico de Produtos Naturais/ Laboratório de Químio/Biotecnologia de Biomassas – UTFPR durante uma visita técnica à empresa parceira Döhler S/A. A partir disso iniciou-se o desenvolvimento do projeto de pesquisa gerando entre outros resultados um depósito de patente pela UTFPR na forma de “Patente Verde” (Pedido BR 10 2015 002989-6), uma dissertação de mestrado (BALDO, 2014), apresentação oral em congresso internacional (FONTANA et al., 2014) e publicação de artigo em revista internacional de alto impacto (BALDO et al., 2014). O projeto esteve centrado até então na obtenção de matrizes de PV iônicas através de planejamentos fatoriais, onde para os testes de retenção foram selecionados dois modelos de corantes: C.I. *Basic Blue* 41 (BB 41) e C.I. *Reactive Red* 239 (RR 239), catiônico e aniônico, respectivamente e amplamente empregados no tingimento de tecidos à base algodão, poliésteres e lã.

O intuito desta dissertação foi explorar mais profundamente a capacidade retentora de corantes destas matrizes iônicas a partir do PV, avaliando a adsorção de uma gama de corantes têxteis e também efluentes industriais.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento do processo de adsorção para remoção de corantes têxteis catiônicos e aniônicos de soluções aquosas e efluentes industriais por meio de pó de algodão (*Gossypium* sp.) de varredura têxtil uma vez prévia e quimicamente modificado para formas ionizadas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a derivatização do algodão têxtil residual, pó de varredura (PV), para criar grupos aniônicos ou catiônicos a partir de reagentes AMCA - Ácido monocloroacético e DEAECI.HCl - Cloridrato do cloreto de dietilaminoetila, sob condições determinadas previamente;
- Avaliar as matrizes de troca iônica quanto ao pH do ponto de carga zero e quanto à capacidade de retenção de corantes têxteis através de testes em batelada;
- Definir o perfil cinético e termodinâmico do processo de adsorção a partir das isotermas de adsorção e comparação com modelos teóricos;
- Aumentar a escala laboratorial (*scale up*) das derivatizações a fim de avaliar as condições de retenção dos corantes têxteis em soluções aquosas;
- Avaliar a biodegradabilidade e regeneração das matrizes derivatizadas para fins de reutilização/reciclagem.
- Avaliar a eficiência da limpeza de amostras de efluentes têxteis industriais utilizando as matrizes derivatizadas, através da redução da absorção da luz visível;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEU EFLUENTE

A indústria têxtil produz fibras, fios e tecidos para serem transformados em artigos domésticos, de vestuário e bens industriais. O setor têxtil é um dos mais significativos consumidores de água e de produtos químicos, que são aplicados tanto no processo de fabricação de fibras sintéticas, quanto no seu beneficiamento (HASANBEIGI; PRICE, 2015).

A produção mundial de corantes é estimada em 800 mil toneladas por ano, dividido em diversos segmentos, e pelo menos 10% deste total chega ao meio ambiente através de efluentes industriais (REVANKAR; LELE, 2007). A indústria têxtil consome até 60 L de água para cada kg de tecido tingido, e estima-se que até 50 % dos corantes utilizados não são fixados as fibras. Estes corantes e demais produtos químicos não fixados passam a fazer parte das águas residuárias (KHATRI et al., 2015).

Os corantes são visíveis em soluções em concentrações muito baixas como, por exemplo, 1 mg L⁻¹. A concentração de corante nos efluentes têxteis varia geralmente de 10 a 200 mg L⁻¹, portanto, bastante visíveis (ALI; HAMEED; AHMED, 2009). Os processos de tingimento industrial lançam mundialmente nos corpos hídricos cerca de 100.000 toneladas de corantes por ano, sendo que alguns tipos de corantes são tóxicos e cancerígenos (VANHULLE et al., 2007). Neste contexto, o tratamento de efluentes industriais contaminados com corantes tem sido objeto de grande interesse em estudos ambientais.

3.1.1 Corantes

A utilização de corantes pelo homem é um conhecimento antigo, pois existem relatos do uso de tecidos tingidos no Egito há 3200 a.C e na Índia há 2000 a.C.

Nesta época os corantes eram extraídos de fontes naturais como plantas e animais, sendo o processo de tingimento bastante rústico (CARDOSO, 2012).

Até metade do século XIX só existiam corantes provenientes de fontes naturais. A grande revolução ocorreu em 1856 quando o químico inglês William H. Perkin sintetizou a Mauveína, ou Malva, considerada então o primeiro corante sintético produzido sendo este o passo inicial para produção de corantes sintéticos em larga escala (PINTO, 2012).

Atualmente dadas às exigências do mercado em relação à diversidade de cores e tons, resistência da cor à luz e à lavagem, estima-se que, somente para a indústria têxtil, já estejam catalogados aproximadamente 8.000 corantes sintéticos (CARDOSO, 2012).

3.1.2 Classificação dos corantes

Os corantes apresentam dois grupos principais em sua estrutura: um grupo cromóforo, responsável pela cor e um grupo funcional, que se liga às fibras do substrato.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com a forma de fixação à fibra têxtil, que podem ocorrer de quatro formas: interações de Van der Waals, ligações de hidrogênio, ligações iônicas ou covalentes. Devido à complexidade das estruturas químicas das moléculas de corante a classificação de acordo com o modo de aplicação é a mais utilizada. As principais classes de corantes de acordo com o modo de fixação são: Corantes Ácidos, Básicos, Diretos, Dispersos, Reativos, Pré-metalizados, Sulfurosos e à Cuba (YAGUB et al., 2014).

- Corantes Ácidos

São compostos aniônicos que apresentam até três grupos sulfônicos ou carboxílicos em sua estrutura molecular, o que lhes confere solubilidade em água e afinidade às fibras proteicas e poliamídicas. São facilmente aplicáveis, apresentam grande variedade de cores e relativo brilho (GUARATINI; ZANONI, 2000). A ligação

corante/fibra resulta de ligações iônicas entre corante e substrato, esta interação é moderada e as moléculas que não se fixam as fibras no final do processo não sofrem degradação química podendo ser reaproveitadas (TARELHO, 2011).

- Corantes Básicos

São, usualmente, formados por hidrocloreto ou sais de bases orgânicas, solúveis em água (BALDO, 2014). O processo de tingimento ocorre com a formação de ligações iônicas entre o cátion da molécula do corante e os grupos aniônicos da fibra (TARELHO, 2011).

- Corantes Dispersos

Os corantes dispersos são compostos neutros e hidrofóbicos insolúveis ou pouco solúveis em água. São aplicados sob forma de suspensões de compostos orgânicos finamente divididos (1 a 4 μm) (TARELHO, 2011). O tingimento é feito com auxílio de estabilizadores como o fenol, o cresol ou o ácido benzoico, sendo que o grau de solubilidade do corante, embora muito pequeno, influencia diretamente no processo e na qualidade da tintura (GUARATINI; ZANONI, 2000).

- Corantes Reativos

Os corantes reativos possuem elevada solubilidade em água e contem um ou mais grupos reativos capazes de se ligar covalentemente a substratos como fibras celulósicas, fibras proteicas e poliamidas (GUARATINI; ZANONI, 2000). Esta ligação confere estabilidade à cor do tecido tingido se comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração acontece por meio de ligação de menor intensidade (RUTZ, 2007).

- Corantes Pré-Metalizados

São favoráveis principalmente para tintura de fibras proteicas e poliamidas. Estes corantes são distinguidos pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao grupo cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura aproveita-se a capacidade de interação entre o metal e os grupamentos funcionais portadores de pares de elétrons

livres. A desvantagem ecológica desse tipo de corante está associada ao conteúdo de metal nas águas residuais (GUARATINI; ZANONI, 2000).

- Corantes Sulfurosos

É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, os quais são altamente insolúveis em água. Tem sido utilizada principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo as cores verde oliva, azul marinho, marrom e preto apresentando boa fixação, contudo usualmente apresentem resíduos tóxicos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

- Corantes à Cuba

Esta classe de corantes é baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóis. São insolúveis em água, mas podem ser parcialmente solubilizados, obtendo-se compostos “leuco”, por ação do hidróxido de sódio e um agente redutor, como o hidrossulfito de sódio. No final do processo, o corante é restaurado devido ao processo de oxidação pela exposição ao ar. É mais aplicado a tintura de algodão, embora outros materiais possam ser empregados devido as boas propriedades de fixação destes corantes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

3.2 TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES TÊXTEIS

Atualmente, devido à maior rigidez de legislações ambientais, o desenvolvimento de tecnologias adequadas para tratamento de efluentes tem sido muito estudado, caso da Alemanha, que devido a grande consciência ambiental de seus cidadãos e rigorosa legislação, hoje é líder mundial no mercado de tecnologias ambientais (INSTITUT, 2015). A heterogeneidade de matérias primas e sistemas de produção dificultam na escolha da técnica para tratamento dos efluentes gerados, que possuem características peculiares devido à presença de corantes, aditivos e surfactantes de estruturas sintéticas complexas (FREITAS, 2002).

A estabilidade biológica dos corantes têxteis é um dos problemas observados no tratamento de efluentes dessa indústria. Vários métodos para remoção de coloração de efluentes vêm sendo utilizados, os quais podem ser divididos em: biológicos, químicos e físicos (PINTO, 2012).

O tratamento biológico é, normalmente, a alternativa mais econômica quando comparado aos demais processos. Alguns métodos de biodegradação, como descoloração por fungos, algas e bactérias são, frequentemente, empregados para tratamento de efluentes industriais, pois diversos microrganismos possuem capacidade de acumular e degradar diferentes poluentes. Contudo, o tratamento biológico é limitado pela sensibilidade dos organismos a variações climáticas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e dos resíduos gerados (CRINI, 2006).

Os métodos químicos para tratamento de efluentes incluem processos eletroquímicos, troca iônica, coagulação ou floculação, sendo combinados à flotação ou filtração. Dentre os processos de descoloração, os mais utilizados são os métodos de oxidação por ozonização ou por agentes oxidantes convencionais, principalmente devido a sua facilidade (OLIVEIRA, 2005). Contudo, os métodos químicos são geralmente mais caros e outra limitação é a geração de lodo, que passa a ser um novo resíduo a ser destinado, existindo a possibilidade de poluição secundária devido aos produtos químicos utilizados nestes tratamentos (OGUZ; KESKINLER; ÇELIK, 2005).

Os métodos físicos são amplamente utilizados para remoção de cor, incluem técnicas de filtração por membranas (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise), processos de adsorção por carvão ativado ou outros materiais emergentes, como por exemplo, resíduos ligno(hemi)celulósicos (BALDO, 2014).

3.3 MATERIAIS LIGNO(HEMI)CELULÓSICOS

Os materiais ligno(hemi)celulósicos são uma importante fonte de carbono e de energia renovável (FONSECA, 2009). Os termos “estrutura” ou “material ligno(hemi)celulósico” são usados em referência aos principais constituintes da

parede celular, ou seja, a celulose, a hemicelulose e a lignina (OGEDA; PETRI, 2010). É de interesse global o desenvolvimento de processos que possam aproveitar essa biomassa de forma integral e eficaz, transformando seus constituintes em produtos úteis, seja para produção de produtos químicos, combustíveis alternativos ou mesmo para remediação ambiental (LAN; LIU; SUN, 2011). Na Figura 1 está representado um esquema da estrutura da biomassa ligno(hemi)celulósica.

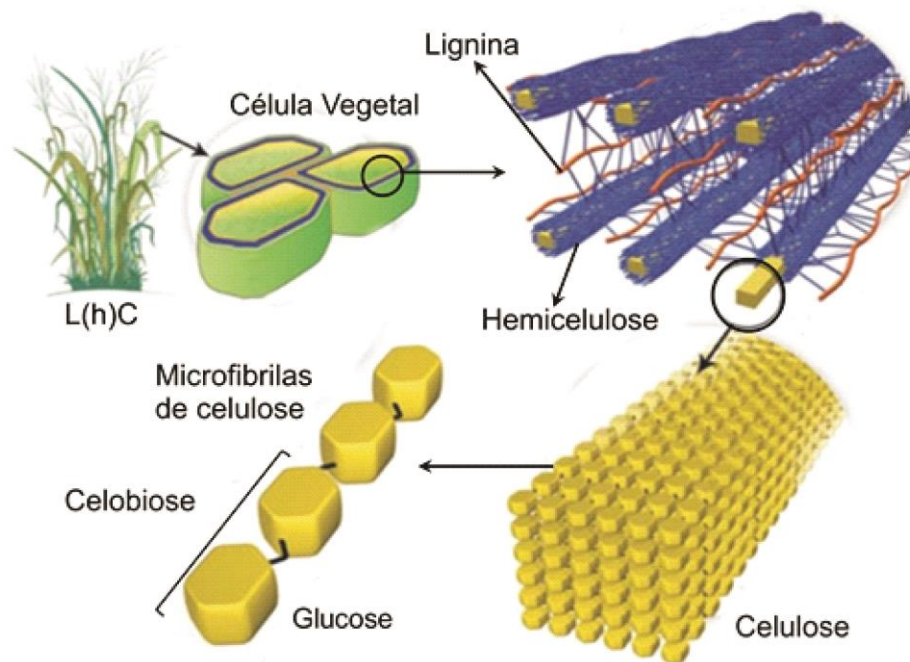


Figura 1 – Esquema da estrutura de uma biomassa ligno(hemi)celulósica
Fonte: (TIBONI, 2015)

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual o componente a ser adsorvido de uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. A substância que é adsorvida é denominada adsorvato e o material sobre o qual ocorre a adsorção é o adsorvente.

O processo de adsorção é uma das formas mais eficientes na remoção de corantes dos efluentes (CARDOSO et al., 2011). Não há formação de intermediários,

dependendo exclusivamente de fatores físicos como interação adsorvente/corante, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, tempo de contato e pH (RUTZ, 2007; YAGUB et al., 2014). A intensidade de adsorção depende também da natureza e da concentração do adsorvato. Portanto, para seleção adequada do adsorvente a ser empregado é necessário o conhecimento dos dados de equilíbrio e da cinética de adsorção.

Devido as diferentes forças envolvidas nos processos de adsorção, estes geralmente recebem duas denominações: física (fisiossorção) ou química (quimiossorção), contudo em condições favoráveis os dois podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente (DAËBROWSKI, 2001). A fisiossorção é o resultado de forças intermoleculares de atração entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Estas interações são relativamente fracas, sendo sempre um processo exotérmico e reversível. A adsorção física corresponde a uma interação de natureza estritamente eletrostática (WON; YUN, 2008). A quimiossorção corresponde a uma interação química na qual os elétrons de enlace entre moléculas a serem adsorvidas e o sólido adsorvente experimentam reordenamento e os respectivos orbitais mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas, nem sempre a alteração é completa no sentido dos enlaces químicos comuns (covalente ou iônico), podendo ocorrer somente uma alteração ou deformação parcial dos orbitais. A entalpia de adsorção química é superior a da adsorção física (SANTOS; VILAR; BOAVENTURA, 2008).

3.4.1 Troca Iônica

Este processo consiste na troca de íons simples de uma resina, ou outro componente polimérico, por íons complexos (e.g., os baseados em grupos ácidos sulfônicos ou bases quaternárias) presentes no efluente. Esta troca ocorre até que os sítios de ligação disponíveis na matriz clarificadora sejam saturados. É eficiente para remoção de corantes catiônicos e aniônicos, no entanto não é muito efetivo para corantes dispersos (BALDO, 2014).

3.5 TROCADORES IÔNICOS

A inserção de grupamentos amino e carboxílicos tem como função originar ou aumentar a capacidade de troca iônica de certos compostos. Nada e Hassan (2006) obtiveram efeitos satisfatórios na troca de cátions através da inclusão de grupos carboxílicos em bagaço de cana de açúcar. Orlando et al. (2002) visando o tratamento de água contaminada com nitrato, obtiveram resultados favoráveis quando introduziram grupos aminas em resíduos agrícolas de bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz. Esta introdução de grupamentos químicos específicos acaba por alterar a carga superficial do material modificando parâmetros como seu ponto de carga zero.

3.5.1 pH do ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero de um material é um parâmetro importante a ser considerado quando se estuda fenômenos de superfície como o processo de adsorção. Visto que, fornece informações úteis sobre o comportamento de cargas na superfície adsorvente, em função do pH do meio.

O pH_{pcz} representa o valor do pH em que o número de cargas positivas se iguala ao número de cargas negativas resultando em um sólido com superfície eletricamente neutra (SARMA; MAHIUDDIN, 2014). Um valor de pH menor que o pH_{pcz} indica que a carga superficial é positiva e, portanto, a adsorção dos ânions é favorecida. Valores de pH maiores que o pH_{pcz} favorecem a adsorção de cátions, pois a superfície estará carregada negativamente (CARDOSO et al., 2011).

Dentre modificações químicas que são realizadas sobre a superfície de materiais, em busca de melhores condições para o processo de adsorção, estão à inserção de grupamentos aniônicos ou catiônicos.

3.5.2 Carboximetilcelulose (CMC)

A carboximetilação é utilizada para modificar a quantidade de íons negativos em determinado material. Alguns autores relatam a técnica de carboximetilação para a introdução de grupos carboxílicos em materiais ligno(hemi)celulósicos. Alguns deles buscam a substituição de todas as hidroxilas da celulose, processo no qual o material derivatizado é transformado em hidrossolúvel ou pelo menos com alta capacidade gelificante (PUSHPAMALAR et al., 2006; YAŞAR; TOĞRUL; ARSLAN, 2007; CHENG; BISWAS, 2011). Outros buscam uma substituição parcial, de tal forma que os ligno(hemi)celulósicos permanecem insolúveis em água, mas com capacidade de retenção de compostos catiônicos (CARVALHO et al., 2011).

Neste processo, a celulose é mercerizada com NaOH, processo que visa o inchamento das fibras e a disponibilização dos grupos OH mais internos. O NaOH funciona também como catalisador da reação, formando estruturas alcóxido (RO^-), que permitem a introdução do ácido monocloroacético na cadeia de celulose, via ligação éter, formando um composto aniônico, conforme apresentado na Figura 2 (ADINUGRAHA; MARSENO; HARYADI, 2005; WANG; WANG, 2008).

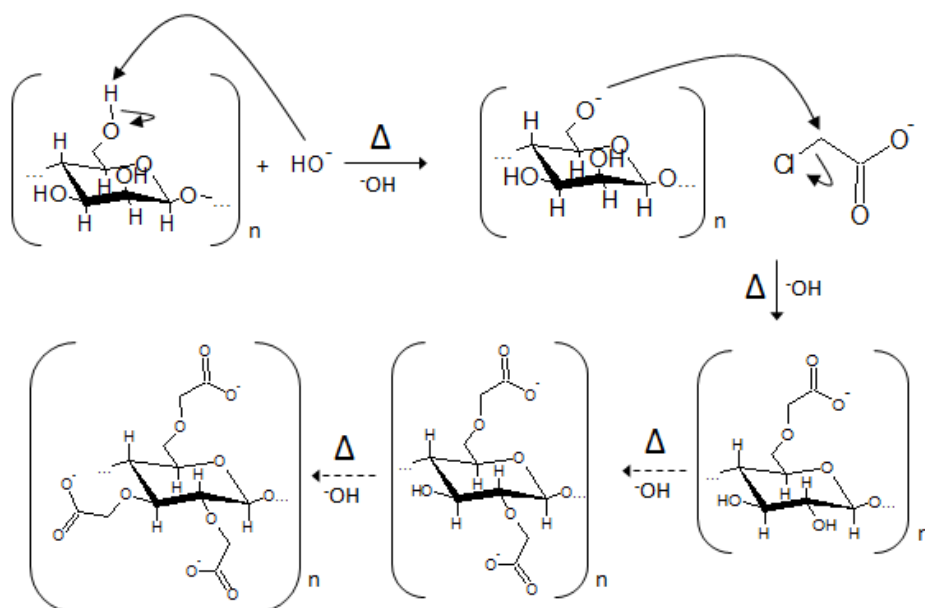


Figura 2 - Reação de carboximetilação
Fonte: BALDO (2014)

3.5.3 Dietilaminoetilcelulose (DEAE⁺-celulose)

A síntese de DEAE⁺-celulose é empregada para modificar a carga positiva de materiais com a inserção de um grupo amino quaternário. Vários trabalhos utilizam esta técnica em materiais ligno(hemi)celulósicos, como bagaço de cana-de-açúcar e tecido de algodão (ROUSSEAU; FERRELL; REARDON, 1984; CLARKE GAREGG; ROBERTS, 1996).

A síntese de DEAE⁺-celulose ocorre em meio alcalino forte, de modo a formar grupos alcóxidos que possibilitam a introdução do DEAE-Cl.HCl nas fibras de celulose, formando um composto catiônico mediante ligação éter. Na Figura 3 é apresentada a reação de síntese de DEAE⁺-celulose (ROUSSEAU; FERRELL; REARDON, 1984).

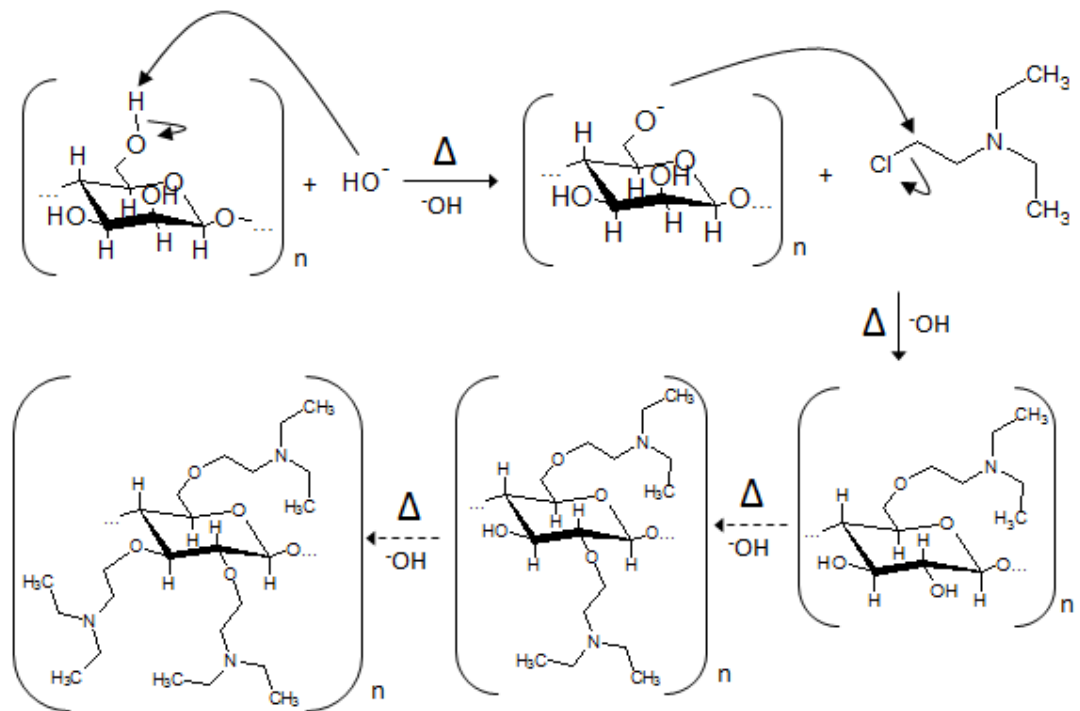


Figura 3 - Reação de síntese de DEAE⁺-celulose
Fonte: BALDO (2014)

3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Em processos adsorptivos, o estudo do estado de equilíbrio fornece informações importantes sobre afinidade e capacidade de adsorção de um adsorvato por um adsorvente. Os modelos de equilíbrios de adsorção podem ser usados para descrever o desempenho do processo em condições específicas (CARPINÉ et al., 2013).

Uma das características fundamentais para um adsorvente é sua capacidade adsorptiva, isto é, a quantidade de substância que possa acumular ou que possa ser retirada de sua superfície. Para obter uma representação do comportamento adsorptivo dinâmico de qualquer substância é necessária uma boa descrição do estado de equilíbrio entre as duas fases que compõe o sistema adsorptivo, papel este desempenhado pelas isotermas de adsorção (ALLEN et al., 2003; YANG; AL-DURI, 2005).

Isotermas de adsorção são equações baseadas em modelos matemáticos usadas para descrever a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes, em termos quantitativos. O estado de equilíbrio é atingido quando a quantidade de soluto adsorvida é igual à quantidade dessorvida e neste estágio as concentrações do soluto na fase líquida e na fase sólida permanecem constantes (ALLEN et al., 2003). Uma isoterma de adsorção, portanto, descreve a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração do adsorvato (C_e) remanescente em solução (CHAKRABORTY et al., 2005).

Segundo classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a maioria das isotermas de fisiossorção podem ser agrupadas em seis grupos (SING, 1985), conforme a Figura 4.

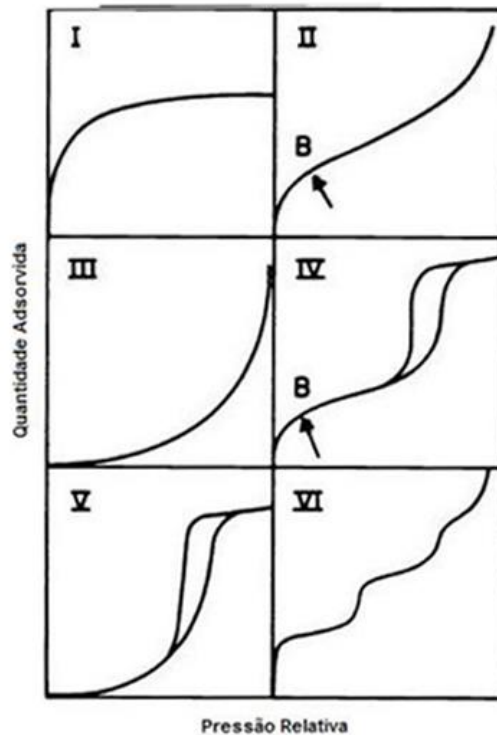


Figura 4 - Tipos de Isothermas de fisiossorção segundo a IUPAC

Fonte: (SING, 1985)

A isoterma reversível do Tipo I ocorre normalmente em sólidos microporosos como carvão ativado, zeólitas e alguns óxidos porosos. É conhecida como isoterma de Langmuir, e baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à cobertura de monocamada. A isoterma reversível do Tipo II é a forma normal obtida em adsorventes não-porosos ou macroporosos, e não apresenta restrição quanto à adsorção em monocamada ou multicamadas. O ponto B representado nesta isoterma, em muitos casos, indica que a superfície da monocamada está saturada, e a adsorção em multicamada está prestes a começar (SING, 1985).

As isothermas reversíveis do tipo III são raras, mas existem em alguns sistemas (e.g. nitrogênio em polietileno) que apresentam curvas graduais e sem distinção de um ponto B. Nestes casos, a interação adsorvato/adsorvente desempenha papel importante. A característica das isothermas de adsorção do tipo IV e V é a condensação capilar, comum em materiais mesoporosos. Na isoterma do Tipo VI a adsorção ocorre em camadas, em superfície homogênea não porosa.

Cada degrau da isoterma representa a saturação de uma monocamada adsorvida (SING, 1985).

Dentre as isotermas frequentemente utilizadas destacam-se as isotermas de Langmuir e de Freundlich. Vários autores têm usado estes modelos para interpretação dos dados de adsorção (CHAN et al., 2012; CARPINÉ et al., 2013; GUSMÃO et al., 2013; YAGUB et al., 2014; MALEKBALA et al., 2015).

3.6.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção proposto por Langmuir (1918), também conhecido como isoterma de Langmuir, considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea, com um número fixo de sítios de adsorção disponíveis na superfície, e com a formação de uma única camada superficial monomolecular. As curvas das isotermas de Langmuir são obtidas de acordo com a Equação 1.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1)$$

Nesta equação, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio na fase líquida, q_e (mg g^{-1}) representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_m (mg g^{-1}) representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para formação de uma monocamada completa e k_L (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de Langmuir.

O fator de separação R_L pode ser utilizado para prever a natureza da adsorção, e é definido de acordo com a Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_L C_e)} \quad (2)$$

Se $R_L > 1$ a isoterma não é favorável, se $R_L = 1$ a isoterma é linear, se $0 < R_L < 1$ a isoterma é favorável e se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível (CARPINÉ et al., 2013).

3.6.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica empregada na descrição de sistemas de adsorção não ideais, tanto em superfícies heterogêneas como para formação de multicamadas. A isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 3 (CHAN et al., 2012).

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Em que, a constante k_F [(mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}] está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido e $1/n$ indica se o processo é ou não favorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 são indicativos de condições favoráveis do processo de adsorção (CARPINÉ et al., 2013).

3.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os estudos cinéticos são importantes para elucidação da interação adsorvente/adsorvato, através da determinação de parâmetros como tempo necessário para se alcançar o equilíbrio, no desenvolvimento de modelos com base na velocidade de adsorção, na viabilidade da utilização do material como adsorvente. Para processos de adsorção em leito fixo, a previsão da cinética é necessária para projeto das colunas de adsorção (CARPINÉ et al., 2013).

3.7.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren é amplamente utilizada para entender o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida. Este modelo admite que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A velocidade de adsorção deste modelo é determinada por uma expressão de pseudo-primeira ordem, para a adsorção em um sistema líquido/sólido baseado na capacidade do sólido (HO; MCKAY, 1998a). De maneira geral é expressa na Equação 4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (4)$$

Em que: q_t é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido no tempo t (mg g^{-1}), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). A integração da Equação 4 com as condições iniciais $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t=q_t$ para $t=t$, resulta na Equação 5.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (5)$$

3.7.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso na forma da Equação 6 (HO; MCKAY, 1998b).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Integrando-se nos mesmos limites da Equação 5, esta pode ser apresentada na forma da Equação 7.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

Podendo ser linearizada para a forma apresentada na Equação 8.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Se a cinética de pseudo-segunda ordem é aplicável, um gráfico (t/q) *versus* t , deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear $[1.(k_2 q_e^2)^{-1}]$ e coeficiente angular $(1/q_e)$. O valor da constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é obtido através do coeficiente linear da reta (YAGUB et al., 2014).

3.7.3 Modelo cinético de Difusão Intrapartícula

Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, geralmente de difusão. A difusão Intrapartícula é derivada da lei de

Fick e assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível, e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (GUSMÃO et al., 2013). Na Equação 9 é apresentada a expressão matemática utilizada para o estudo deste modelo cinético.

$$q_t = k_{in}\sqrt{t} + C \quad (9)$$

Em que k_{in} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e C é o valor da interseção com o eixo q_t .

Se a difusão intrapartícula está envolvida na adsorção então um gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ resulta em uma relação linear que permite a inferência do valor de k_{in} , através da inclinação da reta.

Tais gráficos podem apresentar uma multi-linearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira destas etapas é a adsorção de superfície externa ou fase de adsorção instantânea, a segunda é a fase da adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitante e, a terceira, é a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis (CHEN; WU; CHONG, 2003).

4. METODOLOGIA

4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Resíduos de Algodão

O resíduo têxtil de algodão, também conhecido como pó de varredura (PV), foi fornecido pela Döhler S/A, indústria têxtil situada no município de Joinville - Santa Catarina. Ele é gerado principalmente durante o processo de fiação do algodão, no qual as fibras mais curtas se desprendem e se acumulam pela fábrica. Este material é recolhido durante o processo de varrição, juntamente com outras impurezas como poeira e óleo.

4.1.2 Corantes

Os corantes têxteis da marca DyStar[®] foram doados pela indústria têxtil Döhler S/A, sendo dois catiônicos, C.I. *Basic Red* 18:1 (BR 18:1) e C.I. *Basic Yellow* 28 (BY 28) e seis aniônicos, C.I. *Reactive Black* 5 (RB 5) e C.I. *Reactive Blue* 19 (RB 19), Amarelo Remazol Ultra RGBN (AmR), Amarelo Levafix (AmL), Azul Levafix (AzL) e Vermelho Levafix (VmL), que são a espécie de corantes de maior uso na Döhler S/A.

Os corantes BY 28 e BR 18:1, representados na Figura 5, foram selecionados para os ensaios de retenção de corante em batelada, devido ao seu caráter catiônico e à presença do grupo amina quaternária.

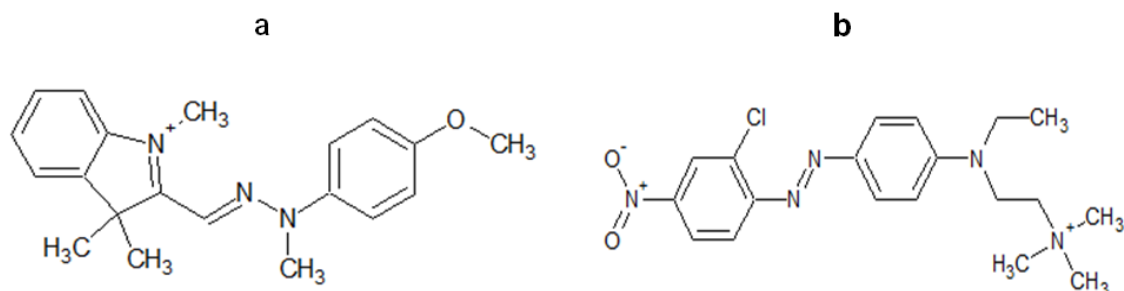


Figura 5 - Estrutura química dos corantes catiônicos a) Basic Yellow 28; b) Basic Red 18:1

Os corantes RB 5 e RB 19, representados na Figura 6, foram selecionados para os ensaios de retenção de corante devido ao caráter aniônico, à presença de grupos sulfona e por ampla utilização na indústria têxtil.

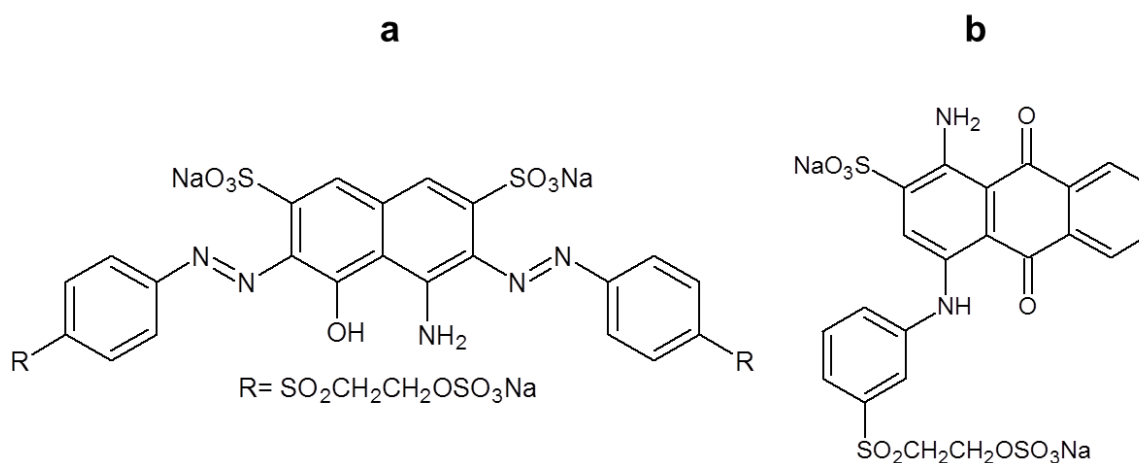


Figura 6 - Estrutura química dos corantes aniônicos a) Reactive Black 5 b) Reactive Blue 19

Os outros corantes cedidos pela indústria, AmR, AmL, AzL e VmL, são de caráter aniônico, mas não tem sua estrutura revelada pela empresa que os produz, tão pouco apresentam registro no *Colour Index*.

4.2 DERIVATIZAÇÕES DOS RESÍDUOS LIGNO(HEMI)CELULÓSICOS

4.2.1 Carboximetilação

A carboximetilação do PV seguiu as melhores condições experimentais anteriormente avaliadas por Baldo et al. (2014).

O experimento foi realizado em erlenmeyers de 125 mL em que 2,00 g da matriz na forma natural, foram mercerizados previamente por uma hora em 80 mL de NaOH 30% (m/v). Após esta etapa foram adicionados 3,00 g de AMCA e a reação de carboximetilação ocorreu pelo período de uma hora. Todo o procedimento foi realizado a 35 °C sob agitação de 200 rpm em agitador incubador (*Gyrotory Water Bath Shaker*, modelo G76). As amostras foram filtradas à vácuo com funil de placa porosa nº 2 (40 a 100 µm), lavadas com água de osmose reversa (*Permuton RO/0410* com filtro de carvão, leito misto de filtro bacteriológico) até a neutralidade do pH e, em seguida, liofilizadas (Labconco, modelo *FreeZone*).

Para a realização do experimento de aumento de escala “*Scale-up*” a carboximetilação foi realizada em outros dois níveis mantendo as condições de temperatura (35 °C), agitação (200 rpm), tempo (1 h para mercerização e 1 h para derivatização) e proporção de reagentes. Os níveis testados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições avaliadas para *Scale-up* da Carboximetilação

Matriz	CM ⁻ -PV 2	CM ⁻ -PV 5	CM ⁻ -PV 10
PV	2 g	5 g	10 g
NaOH 30% (m/v)	80 mL	200 mL	400 mL
AMCA	3,0 g	7,5 g	15,0 g

4.2.2 Dietilaminoetilação

A dietilaminoetilação do PV foi feita de acordo com as melhores condições experimentais anteriormente descritas por Baldo (2014).

O experimento foi conduzido em erlenmeyers (125 mL), com 2,00 g do PV que foram mercerizados durante uma hora em 40 mL de NaOH 20% (m/v) a temperatura ambiente. Decorrido este tempo, a temperatura foi ajustada para 70 °C e foram adicionados 3,45 g de DEAE-Cl.HCl. A reação de dietilaminoetilação ocorreu por uma hora e 30 minutos.

Todo o procedimento foi realizado sob agitação de 200 rpm em agitador incubador (*Gyrotory Water Bath Shaker*, modelo G76). As amostras foram filtradas à vácuo com funil de placa porosa nº 2 (40 a 100 µm), lavadas com água de osmose reversa (*Permuton RO/0410* com filtro de carvão, leite misto de filtro bacteriológico) até a neutralidade do pH e, em seguida, liofilizadas (Labconco, modelo *FreeZone*).

Para a realização do experimento de aumento de escala “*Scale-up*” a dietilaminoetilação foi realizada em outros dois níveis mantendo as condições de temperatura, agitação, tempo e proporção de reagentes. Os níveis testados estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições avaliadas para *Scale-up* da Dietilaminoetilação

Matriz	DEAE ⁺ -PV 2	DEAE ⁺ -PV 5	DEAE ⁺ -PV 10
PV	2 g	5 g	10 g
NaOH 20% (m/v)	40 mL	100 mL	200 mL
DEAE-Cl.HCl	3,45 g	8,63 g	17,25 g

4.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE CORANTES

A análise da eficiência na remoção de corantes foi realizada através da observação da retenção dos corantes em testes de batelada. Este monitoramento se deu pela medida direta em espectrofotômetro (Shimadzu UV-1650 PC) no

comprimento de onda de absorção máxima para cada corante, determinados por varredura (190 a 1000 nm) das soluções.

A determinação das concentrações dos corantes (mg L^{-1}) foi realizada através das respectivas curvas analíticas (Apêndice A) obtidas para cada corante e a quantidade de corante retida pelo material derivatizado quando em equilíbrio (q_e) foi calculada utilizando a Equação 10.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (10)$$

Em que C_0 é a concentração inicial do corante (mg L^{-1}), C_e é concentração do corante após a retenção (mg L^{-1}) quando o sistema está em equilíbrio, V é o volume (L) da solução experimental e m é a massa de adsorvente utilizado (g). O resultado de q_e é expresso em mg.g^{-1} (BALDO et al., 2014). As leituras em espectrofotômetro foram realizadas em cubetas de quartzo com capacidade de 1 mL. As amostras foram diluídas em água de osmose reversa conforme necessidade, de forma que a absorbância se mantivesse abaixo de 2,000, para garantir a confiabilidade dos dados.

4.3.1 Determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{pcz})

Os pontos de carga zero das matrizes adsorventes foram determinados através do método da adição de sólidos adaptado de Cardoso et al.(2011), em que foram adicionados 10 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl a uma série de frascos de vidro do tipo “penicilina” ajustando o pH com soluções de NaOH ou HCl de tal modo a obter-se sequência de valores de pH, em triplicata, no intervalo de 2 a 12. Em seguida adicionaram-se 25 mg do material em cada frasco e deixou-se sob agitação constante a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Após este tempo de contato a solução foi filtrada por lã de vidro e o pH final foi medido. A diferença entre o pH final e o pH inicial ($\Delta\text{pH} =$

$pH_i - pH_f$) foi calculada e obteve-se o gráfico de ΔpH em função do pH_i . A partir da porção linear do gráfico foi traçada uma reta e o ponto em que esta cruza o eixo x ((VANHULLE et al., 2007), ou seja, o ponto em que ΔpH vale zero é chamado pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}).

4.3.2 Teste de retenção do corante em batelada

A determinação de retenção de corante por parte das matrizes aniônicas e catiônicas em batelada foi realizada conforme descrito anteriormente por Baldo (2014).

Os testes foram realizados a temperatura de 25 °C, em triplicata utilizando frascos de vidro do tipo “penicilina” com capacidade para 20 mL, em que uma quantidade fixa da matriz adsorvente (50 mg) foi adicionada à solução aquosa de corante (10 mL) nas diversas condições experimentais (concentração, temperatura e tempo). Estes frascos permaneceram sob agitação constante de 160 rpm (*Gyrotory Water Bath Shaker*, modelo G76). Ao fim do período de 24 horas, alíquotas de um mL do sobrenadante foram recolhidas e analisadas em espectrofotômetro (Shimadzu UV-1650 PC) quanto à concentração residual (não retida) de corante.

4.3.3 Cinéticas e Isotermas de Adsorção

Para determinação da cinética do processo foram recolhidas alíquotas que variaram de 100 a 500 μL de acordo com a coloração remanescente do sobrenadante, em diferentes intervalos de tempo variando de 10 a 1440 min, e diluídas conforme necessidade para determinação da quantidade de corante adsorvida, a partir dos ensaios em batelada. Os ajustes dos resultados obtidos aos principais modelos teóricos de cinéticas de adsorção, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram verificados.

As curvas isotermas de adsorção foram obtidas mediante ensaios em batelada descrito anteriormente (4.3.2) em que as concentrações iniciais do corante variaram de 100 a 500 mg.L⁻¹, e a temperatura de 25 a 45 °C. Foram coletadas alíquotas de 100 a 500 µL em diferentes intervalos de tempo, de 10 a 1440 min, para determinação da quantidade de corante adsorvida. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich.

4.3.3.1 *Isoterma de Langmuir*

A isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em uma superfície homogênea, com a formação de uma única camada superficial de moléculas adsorvidas. A equação da isoterma de Langmuir apresentada anteriormente (Equação 1) pode ser linearizada, na forma apresentada na Equação 11.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (11)$$

A partir do gráfico de C_e/q_e vs. C_e pode-se obter os parâmetros q_m , e k_L , e utilizando a Equação 2 (pág. 31) obtemos o valor de R_L .

4.3.3.2 *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich é utilizada para descrever sistemas heterogêneos, geralmente caracterizados pela adsorção em multicamada. A equação de Freundlich (Equação 3) apresentada anteriormente pode ser linearizada, na forma a seguir.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n}(\ln C_e) \quad (12)$$

A partir da Equação 12 se obtém os valores de k_F [(mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}] relacionado a capacidade de adsorção, e o valor n relacionado a intensidade da adsorção.

4.3.4 Estudo Termodinâmico

Como a temperatura tem uma influência significativa sob a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes e sobre o processo de adsorção, o mecanismo de adsorção pode ser avaliado através de grandezas termodinâmicas tais como energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia de adsorção (ΔH°) e a entropia (ΔS°) (GOUAMID; OUAHRANI; BENSACI, 2013).

A constante de equilíbrio do processo de adsorção, k_a (L g⁻¹), pode ser usada para determinar os parâmetros termodinâmicos em função da temperatura, a partir das equações descritas a seguir.

$$k_a = \frac{q_e}{C_e} \quad (13)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_a \quad (14)$$

$$\ln k_a = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (15)$$

Em que: k_a é a razão entre a quantidade de corante adsorvido e a concentração de corante remanescente em solução no equilíbrio (BACCAR et al., 2010; ZHANG et al., 2013; SUN et al., 2015), R é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) e T é a temperatura absoluta (K). Com o gráfico de Van't Hoff, em que $\ln k_a$ é

relacionado a $1/T$, é possível obter ΔH° e ΔS° dos valores de inclinação e interseção, respectivamente (BACCAR et al., 2010).

4.3.5 Biodegradabilidade acelerada após adsorção em batelada

Após o ensaio em batelada (4.3.2) as matrizes derivatizadas foram lavadas com água de osmose reversa para retirada do excesso de corante livre e, em seguida, foram liofilizadas.

As incubações com celulase – endoglucanases e celobiohidrolases I e II (Cellic CTec 2 – VCNI0008) de *Trichoderma reesei* e β -glucosidade de *Aspergillus niger* (NS 50010 – DCN00213), fornecidas pela empresa *Novozymes Latin America* Ltda, de Araucária/PR, seguiram a metodologia aplicada por Tiboni et al., (2012).

As hidrólises foram realizadas com 100 mg de amostra em solução de citrato sódico (50 mmol L⁻¹ pH 5,0) q.s.p 5 mL em frasco de vidro com tampa (capacidade para 20 mL), em agitador-incubador na velocidade 160 rpm (*Gyrotory Water Bath Shaker* – G76) por até 72 h (conforme tempo recomendado pelo fornecedor das enzimas) utilizando 2 $\mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$ de solução enzimática. Foram acrescentadas de amostras controle (PV-Nativo, CM⁻PV, DEAE⁺-PV e papel filtro Whatman n°1) e das amostras derivatizadas após retenção de corantes contendo apenas o tampão citrato sódico (sem a adição de enzimas), e que foram utilizadas como controle na análise colorimétrica.

Foram analisadas: a liberação do corante e as quantidades de açúcar redutor pelo método de DNS (MILLER, 1959) adaptado por Tiboni (2015) nos intervalos de 2, 8, 24, 48 e 72 h.

As amostras foram preparadas em triplicatas contendo de 0,025 – 0,3 mg de açúcares redutores e foram adicionadas em água destilada q.s.p. 150 μL . A seguir, foram adicionados 100 μL do reagente DNS e a mistura levada a fervura em banho-maria durante 2 minutos. Após este tempo, foram adicionados 700 μL de água destilada e, após o resfriamento, foram realizadas as leituras em espectrofotômetro (Shimadzu UV-1650 PC) em 540 nm. O equipamento foi calibrado com um controle

contendo apenas água e reagente DNS, processado da mesma forma que as demais amostras.

O cálculo da quantidade de açúcar redutor (mg/amostra) foi realizado a partir da equação da reta gerada por curva analítica da correlação entre a absorbância e a concentração de açúcar (mg) presente na amostra ($R^2 > 0,99$), em triplicata, contendo cinco pontos. A curva para glucose foi realizada a partir de solução 200 mg% (m/v).

4.3.6 Avaliação da regeneração das matrizes adsorventes e readsorção de corantes

A regeneração das matrizes foi avaliada após a adsorção dos corantes no ensaio de batelada (item 4.3.2) a 35 °C, até a saturação.

A matriz CM⁻-PV foi lavada com 10 mL de uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ por 3 h, seguida de uma nova lavagem com HCl 0,1 mol L⁻¹ e uma lavagem com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Para a matriz DEAE⁺-PV procedeu-se da mesma maneira, todavia a lavagem sequencial ocorreu em ordem inversa, ou seja, duas lavagens sequenciais com NaOH 0,1 mol L⁻¹, e por fim uma lavagem com HCl 0,1 mol L⁻¹.

Após as lavagens sequenciais em soluções ácidas ou básicas, as matrizes foram lavadas em água de osmose reversa e submetidas a um novo processo de adsorção em batelada de soluções dos corantes RB 5 (DEAE⁺-PV) e BR 18:1 (CM⁻-PV) a 500 mg L⁻¹ e 35 °C por 8 h. O processo de regeneração e readsorção foi repetido por cinco ciclos.

4.3.7 Avaliação preliminar das matrizes derivatizadas em amostras de efluente industrial têxtil

A capacidade adsortiva das matrizes derivatizadas foi avaliada a fim de extrapolar sua aplicação em condições industriais de tratamento. Para isso foi efetuado o teste de retenção de corantes em batelada conforme descrito no item

4.3.2 utilizando-se do efluente industrial têxtil amostrado em diferentes pontos do processo de tratamento. Este material foi cedido pela indústria Döhler S/A. A eficiência do processo foi avaliada conforme redução da área espectral na região do UV-Visível.

As amostras cedidas foram avaliadas preliminarmente quanto à quantidade de sólidos totais (em sua maioria sais) e valor de pH. Para avaliação de sólidos, alíquotas de 10 mL de cada amostra foram congeladas e secas em liofilizador. O valor de pH foi aferido com auxílio de pHmetro digital (Labstore PG 1800).

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os parâmetros estudados foram analisados pelo teste de Kolmogorov-Smirnov para avaliar a normalidade da distribuição dos dados. As diferenças foram testadas pelos testes t de Student bicaudal, e teste de Tukey. A associação linear das variáveis foi avaliada pelo teste de correlação de Pearson. Valores de $p < 0,05$ são considerados estatisticamente significativos. Todos os dados foram analisados utilizando o programa *Statistica* (Statsoft Inc. USA) ou *Microsoft Office Excel* 2010.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DETERMINAÇÃO DO pH DO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{pcz})

Os valores de pH_{pcz} para as matrizes PV-Nativo, CM^- -PV e DEAE^+ -PV podem ser observados pelos gráficos apresentados na Figura 7.

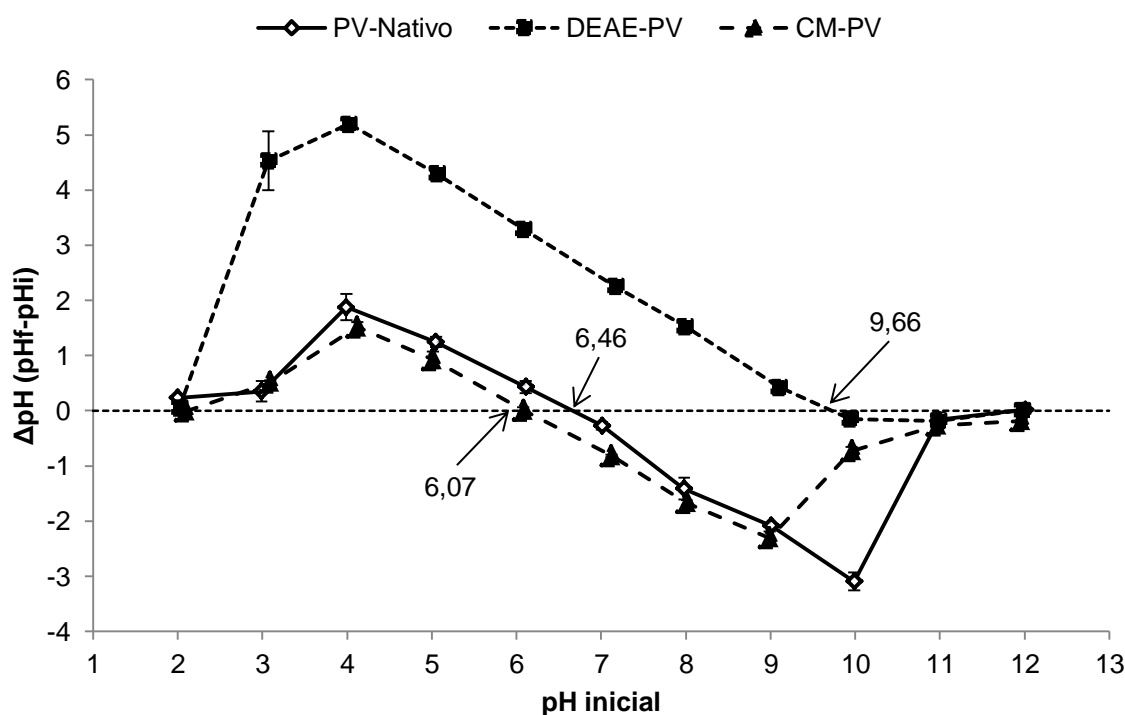


Figura 7 - Ponto de carga zero para os materiais PV-Nativo, DEAE^+ -PV e CM^- -PV

Pode-se observar o deslocamento do pH_{pcz} das matrizes derivatizadas em relação ao material original, de forma destacada para a matriz DEAE^+ -PV, devido sobretudo à modificação da superfície deste material com a inserção dos grupamentos catiônicos (DEAE^+), alteração mais drástica do que a inserção dos grupamentos aniônicos (CM^-). Infere-se, portanto que a adsorção de corantes

aniônicos pela matriz DEAE⁺-PV é favorecida em pH inferiores a 9,66, e que a adsorção dos corantes catiônicos pela matriz CM⁻-PV é favorecido em pH superiores a 6,07.

Outros materiais adsortivos tiveram seu pH_{pcz} avaliados para melhor entendimento do processo de adsorção e da influencia do pH sobre ele. Gusmão et al. (2013) avaliaram o pH_{pcz} do Bagaço de cana-de-açúcar modificado com EDTA, encontrando o valor de 7,5, indicando então que acima desse pH a superfície de seu material estaria negativamente carregado e poderia atrair eficazmente as moléculas dos corantes catiônicos testados. Cardoso et al. (2011) avaliaram a adsorção sobre a casca de cupuaçu e encontraram pH_{pcz} deste material sendo 5,92, como seu interesse era adsorção de corantes aniônicos a melhor condição de pH seria a baixo deste valor. Outra modificação bastante utilizada para aproveitamento da biomassa no processo de adsorção é sua transformação em carvão ativo. Vargas et al. (2011) estudaram a adsorção de azul de metileno sobre o carvão ativo produzido a partir do Pau-Rosa (*Delonix regia*), e identificaram o pH_{pcz} deste material sendo 2,01, consequentemente soluções do corante em pH superior a este valor teriam melhor remoção do corante.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de pH das soluções aquosas dos corantes têxteis na concentração de 500 mg L⁻¹.

Tabela 3 - pH dos corantes têxteis em solução aquosa

Corante	pH original
BR 18:1	5,12 ± 0,05
BY 28	4,23 ± 0,17
RB 5	4,85 ± 0,05
RB 19	4,91 ± 0,04
AmR	4,57 ± 0,02
AmL	4,19 ± 0,02
AzL	4,37 ± 0,03
VmL	4,49 ± 0,04

Todos os corantes aniônicos (RB 5, RB 19, AmR, AmL, AzL e VmL) apresentam seu pH original inferior a 9,66 e consequentemente dentro da faixa favorável a adsorção sobre a matriz DEAE⁺-PV. Já os corantes catiônicos

apresentaram pH inferior a 6,07, e portanto, fora da faixa de pH ideal para sua adsorção sobre a matriz CM-PV. Contudo neste trabalho optou-se por avaliar o processo de adsorção sobre as matrizes ionizadas sem a alteração do pH original dos corantes.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES

Espectros eletrônicos na região UV-Visível foram realizados a fim de identificar o comprimento de onda de maior absorção para cada corante puro, com isso foi possível determinar a concentração de corante em solução a partir das curvas analíticas obtidas. Observa-se que cada corante possui um comprimento de onda de maior intensidade absorviva, que é utilizado como referência para o cálculo da curva analítica (Apêndice A) e da absorvidade molar (Apêndice B).

Na Tabela 4 estão apresentados o comprimento de onda máximo, os coeficientes de absorvidade molar, a faixa linear de trabalho (FLT), a equação da reta e o coeficiente de correlação linear, obtidos para cada corante.

Tabela 4 - Parâmetros analíticos para alguns corantes têxteis

Corante	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Absorvidade (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	FLT (mg L ⁻¹)	Equação da Reta	R ²
BR 18:1	486	11,5x10 ³	0,1 – 40,0	y = 32x	0,9906
BY 28	438	15,1x10 ³	0,5 – 50,0	y = 38,385x	0,9991
RB 5	596	30,5x10 ³	0,1 – 50,0	y = 30,662x	0,9992
RB 19	590	5,7x10 ³	0,1 – 100,0	y = 9,2813x	0,9993
AmR	415	ND	0,1 – 50,0	y = 18,381	0,9998
AmL	414	ND	0,1 – 50,0	y = 15,636x	0,9994
AzL	609	ND	0,1 – 50,0	y = 15,155x	0,9998
VmL	524	ND	0,1 – 50,0	y = 8,2126x	0,9998

NOTA: ND - Não foi possível determinar absorvidade molar por falta de informação quanto à estrutura química dos corantes; FLT – Faixa Linear de Trabalho;

5.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE CORANTES

As matrizes DEAE⁺-PV e CM⁻-PV foram anteriormente avaliadas por Baldo (2014) para remoção dos corantes têxteis *Reactive Red 239* e *Basic Blue 41*, respectivamente. A fim de ampliar a gama de utilização destes materiais foram realizados novos testes de adsorção de corantes por batelada com outros corantes fornecidos pela indústria têxtil Döhler S/A, sendo estes de natureza aniônica (RB 5, RB 19, AmL, AmR, AzL e VmL) e catiônica (BR 18:1 e BY 28) o ensaio foi realizado a 25 °C por 24 h sob agitação constante a 160 rpm, e a concentração inicial da solução de corante foi de 500 mg.L⁻¹. Na Figura 8 está ilustrado o resultado obtido.

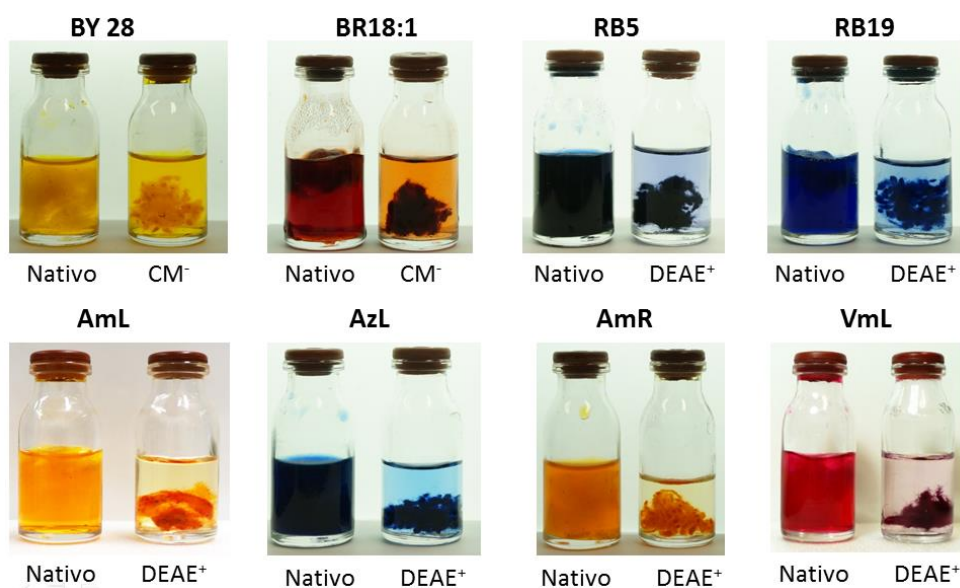


Figura 8 - Ensaio de adsorção em batelada, de 24 h, de corantes têxteis iônicos

Os resultados mostraram que as matrizes são capazes de remover os corantes avaliados em até 40,2% no caso do BY 28 e 97,7% no caso do RB 5. Na Figura 9 é apresentada a quantidade de corante adsorvida após 24 h de contato das soluções aquosas com 50 mg das matrizes PV nativo e DEAE⁺-PV ou CM⁻-PV, conforme a natureza do corante.

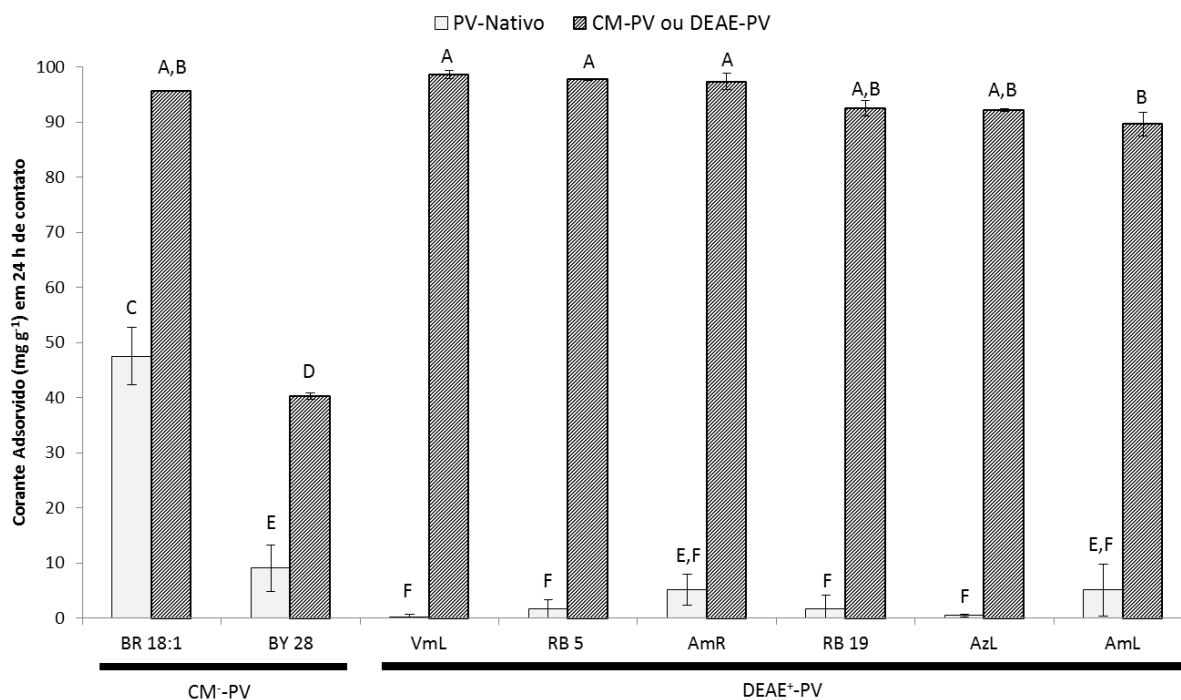


Figura 9 – Teste de retenção em batelada dos corantes têxteis iônicos partindo da concentração inicial de 500 mg L⁻¹, após 24 h de contato a 25 °C
NOTA: As letras representam diferença estatística entre as amostras determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$ e $n=3$ por experimento.

A capacidade de adsorção de corante das matrizes modificadas quimicamente e do PV nativo foram consideradas estatisticamente diferentes.

A quantidade de corante adsorvida em equilíbrio para os corantes catiônicos foi de 40,27 mg.g⁻¹ para o BY 28 e de 95,65 mg.g⁻¹ para o BR 18:1, sendo que a diferença de 2,4 vezes na capacidade de adsorção provavelmente deve-se as particularidades das estruturas químicas de cada corante. O grupamento catiônico do corante BR18:1 encontra-se em sua extremidade, portanto, mais suscetível a interação com a matriz, enquanto o grupo amina quaternária do corante BY 28 está estericamente impedido, dificultando assim a sua adsorção. De outro modo o pH da solução avaliada ($\text{pH} = 4,23 \pm 0,17$) encontra-se fora da faixa ideal para a adsorção de corantes catiônicos sobre a matriz CM⁻-PV, que deveria ser maior que 6,07, fato este que possivelmente está interferindo na adsorção do corante. Assim, sugere-se que sejam realizados novos experimentos com variação de pH. Ademais, o valor obtido para adsorção em equilíbrio para o corante BR 18:1 mostrou-se 1,5 vezes

superior a capacidade desta matriz CM⁻PV relatada por Baldo et al. (2014) para o corante BB 41 (64,50 mg g⁻¹).

A quantidade retida dos corantes aniônicos foi de 97,79 mg g⁻¹ para o RB 5, 92,54 mg g⁻¹ para o RB 19, 89,65 mg g⁻¹ para o AmL, 92,19 mg g⁻¹ para o AzL, 97,35 mg g⁻¹ para o AmR e de 98,65 mg g⁻¹ para o VmL, resultados próximos ao obtido anteriormente com o corante RR 239 (93,4 mg g⁻¹) (BALDO, 2014). Observa-se que para os corantes catiônicos a matriz nativa foi capaz de retirar corante da solução aquosa, o mesmo não acontece com corantes aniônicos.

Trabalhos anteriores utilizaram alguns corantes iguais ou semelhantes ao utilizados neste estudo. Por exemplo, Zhang et al. (2003) avaliaram a biosorção do corante RB 19 sobre *pellets* do micélio do *Penicillium oxalicum* e obtiveram capacidade de adsorção de 160 mg g⁻¹ a 20 °C, Tanyildizi (2011) analisou a adsorção do corante RB 5 sobre cascas de amendoim e obteve capacidade de adsorção de 55,55 mg g⁻¹ a 60 °C. Zhang et al. (2013) estudaram a adsorção de corantes catiônicos sobre o bagaço de cana-de-açúcar e reportaram adsorções de 43,5 mg g⁻¹ para Rodamina B e de 27,8 mg g⁻¹ para o corante *Basic Blue 9*. Já McKay, Porter e Prasad (1999) estudaram a adsorção dos corantes Safranina (*Basic Red 2*) e Azul de metileno (*Basic Blue 9*) sobre resíduo de tecido de algodão e obtiveram capacidade de adsorção de 875,24 mg g⁻¹ e 227,77 mg g⁻¹, respectivamente. Contudo, a comparação entre estes valores de capacidade de adsorção não é simples devido ao fato das avaliações ocorrerem em condições experimentais diversas.

5.3.1 Estudo da Cinética de Adsorção

Com o objetivo de aprofundar o conhecimento sobre o processo de adsorção destes corantes têxteis, e de sua interação com a matriz derivatizada, realizou-se o experimento de adsorção acompanhando-o por 24 horas através da coleta de alíquotas em diferentes tempos. Foi determinada a concentração de corante em solução para cada tempo de coleta e, conseqüentemente, a quantidade de corante adsorvida.

Nas Figuras 10, 11 e 12 observa-se a quantidade de corante adsorvida (q_t) em função do tempo de contato com o adsorvente a temperatura de 35 °C, sendo que estes testes foram realizados a 25 °C e 45 °C, com resultados similares ao mostrados aqui.

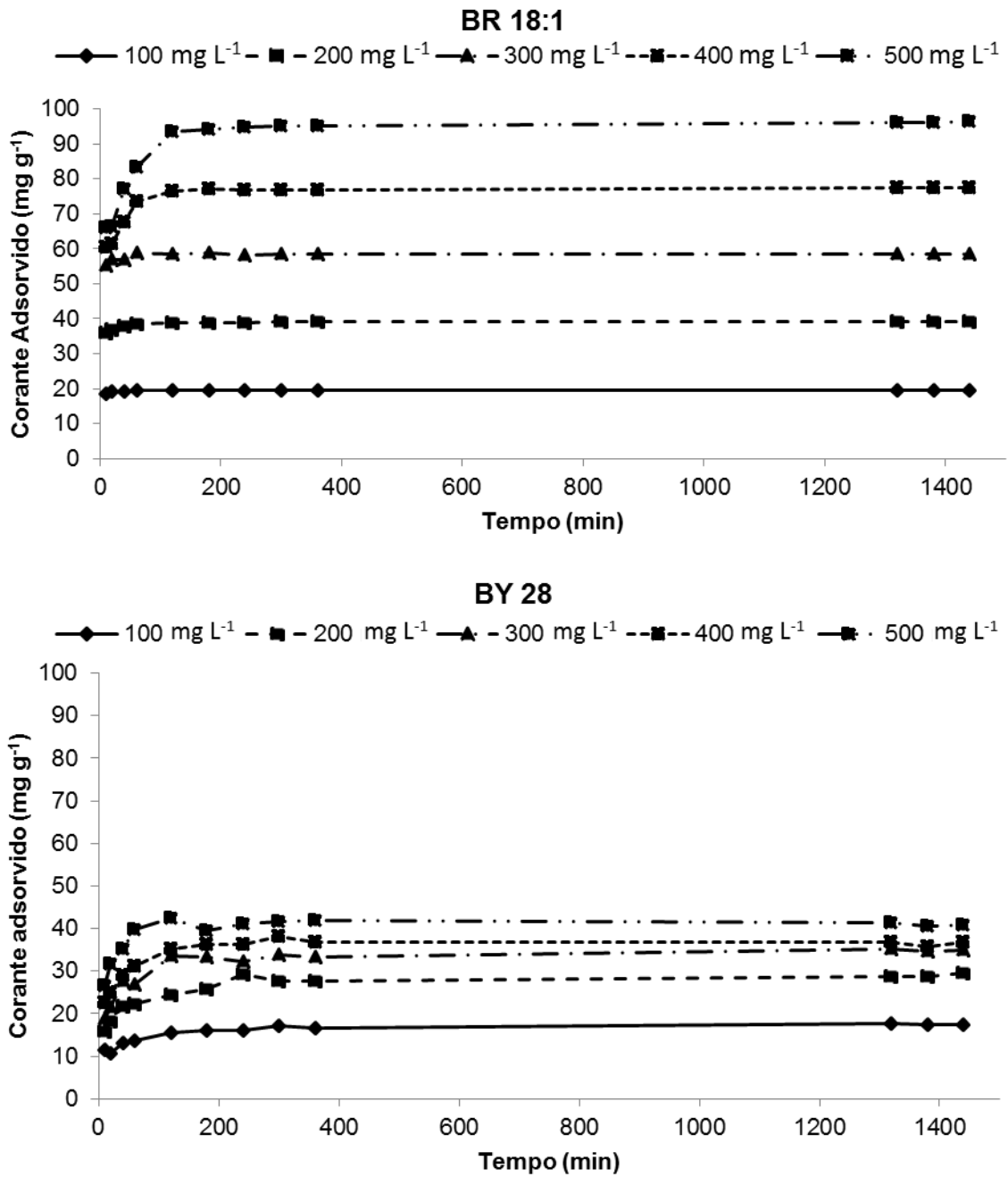


Figura 10 - Adsorção dos corantes BR 18:1 e BY 28 pela matriz CM⁻PV a 35 °C em função do tempo de contato

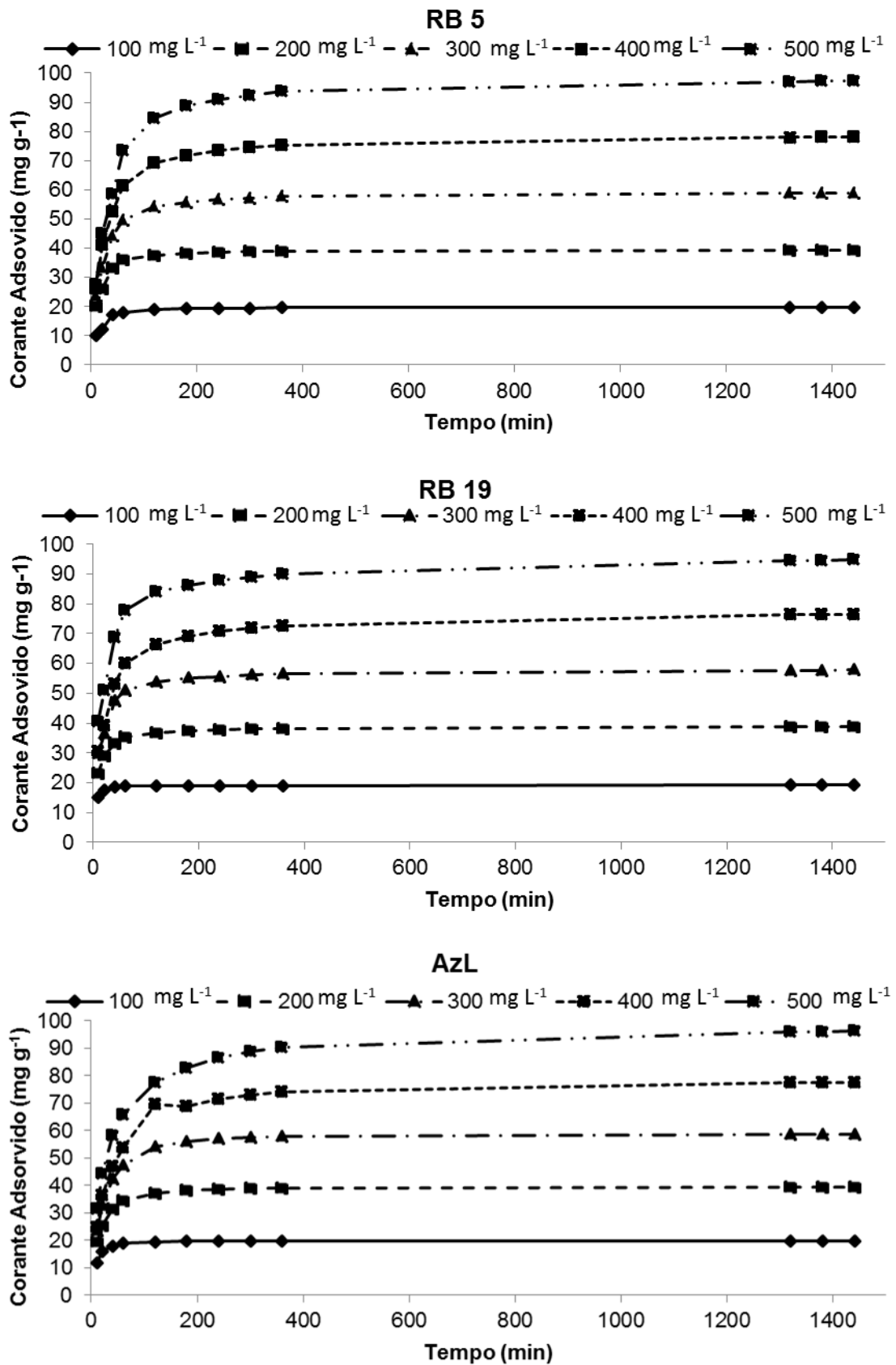


Figura 11 - Adsorção dos corantes RB 5, RB 19 e AzL pela matriz DEAE⁺-PV a 35 °C em função do tempo de contato

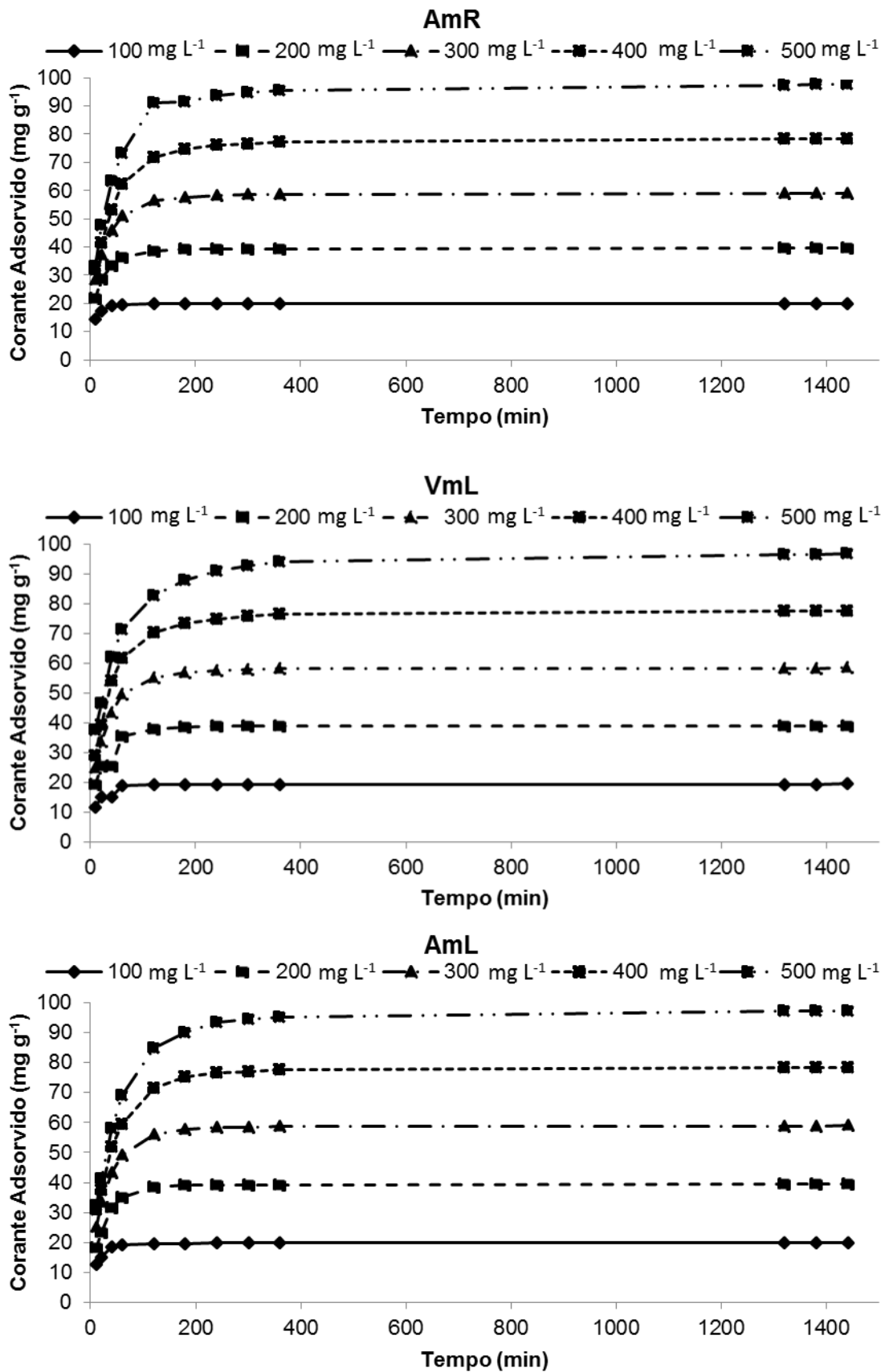


Figura 12 - Adsorção dos corantes AmR, VmL e AmL a 35 °C pela matriz DEAE⁺-PV em função do tempo de contato

É notável que em soluções que partem de concentrações iniciais mais baixas (100 mg L^{-1}) o sistema alcança o equilíbrio mais rapidamente do que soluções de concentrações mais elevadas (500 mg L^{-1}), confirmado por teste estatístico de Tukey. Este comportamento, também, foi observado na adsorção dos corantes nas temperaturas de 25 e 45 °C (dados não apresentados). Inicialmente, o processo é mais veloz devido ao grande número de sítios trocadores disponíveis, tornando-se mais lento quando se aproxima do equilíbrio. Nesta etapa, os sítios disponíveis são de mais difícil acesso sendo limitado pela difusão intrapartícula e transferência de fase (MALEKBALA et al., 2015).

Tendo como base as soluções de corante na concentração de 200 mg L^{-1} por apresentarem condições semelhantes as encontradas no efluente industrial têxtil (ALI; HAMEED; AHMED, 2009) observamos que o tempo necessário para o equilíbrio foi de 180 min (3 horas) e que foram atingidas remoções superiores a 95% da carga de corante neste tempo. As soluções mais concentradas (500 mg L^{-1}) também apresentaram remoção de corantes superiores a 90%, exceto BY 28, indicando que a matriz utilizada para adsorção dos corantes a 200 mg L^{-1} não se encontra saturada e poderia ser reutilizada, o estudo de regeneração e reutilização da matriz adsorvente será realizado posteriormente. O tempo gasto para remoção dos corantes pelo método de adsorção seria uma enorme vantagem em relação às 72 h utilizadas atualmente pela indústria em seu tratamento biológico.

Neste trabalho o processo de adsorção dos corantes atingiu o equilíbrio no período de 1 a 6 h, conforme a concentração inicial do corante. Tempo este semelhante ao encontrado por Gouamid, Ouahrani e Bensaci (2013) para a adsorção de *Basic Blue 9* sobre a folha de tamareira (160 min ou 2,6 h) e o tempo obtido por Sadaf et al. (2015) para a adsorção do corante *Direct Yellow 50* sobre bagaço de cana-de-açúcar (2 h). Contudo outros trabalhos apresentam tempos superiores a estes, como por exemplo, a adsorção de violeta de genciana sobre bagaço de cana-de-açúcar modificado com EDTA que atingiu o equilíbrio em 15 h (GUSMÃO et al., 2013), ou a adsorção de *Lanaset Grey G* sobre carvão ativado proveniente de resíduo de oliveiras que atinge o equilíbrio após 50 h (BACCAR et al., 2010).

Os resultados obtidos neste experimento foram ajustados para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

5.3.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem não obteve bons ajustes lineares aos resultados obtidos, além da grande discrepância entre o q_e calculado e o q_e obtido experimentalmente em cada um dos casos, considerados diferentes segundo teste t de *student*, ($p < 0,05$). Portanto os resultados sugerem que o sistema adsorvivo não obedece a este modelo cinético.

Em muitos casos o modelo de pseudo-primeira ordem não possui bons ajustes para todo o período de adsorção, a equação é, geralmente, aplicada aos minutos iniciais do processo de adsorção (AKSU, 2001). Ao reduzir a aplicação do modelo às 6 h iniciais do processo a correlação linear dos dados melhora, contudo a diferença entre q_e calculado e experimental permanece grande. Na Figura 13 é ilustrada essa situação.

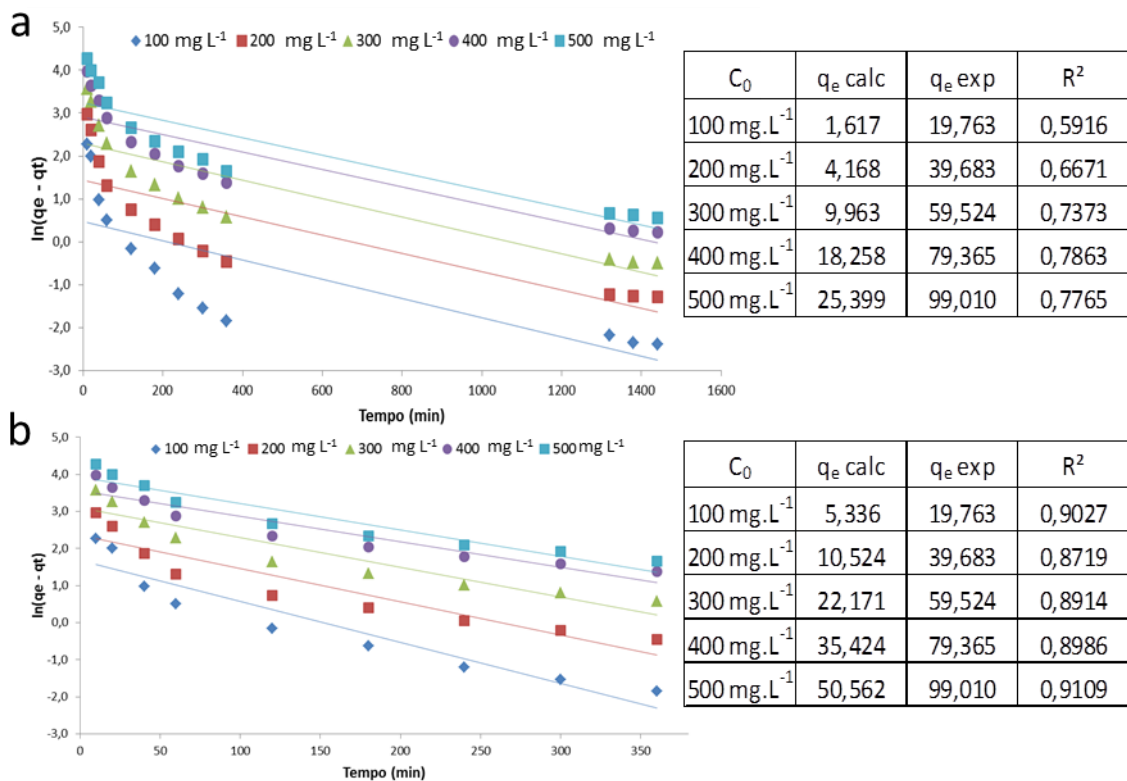


Figura 13 - Cinética de pseudo-primeira ordem para o corante RB 5 a 35 °C: a) 0 a 1440 min b) 0 a 360 min

Os parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão obtidos a partir da Equação 5 (pag. 33), para diferentes temperaturas e diferentes concentrações iniciais de cada corante, estão apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3 do Apêndice C.

5.3.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Os parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão obtidos para diferentes temperaturas e concentrações iniciais de cada corante foram calculados conforme a Equação 8 (pág. 34), e estão apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6 do Apêndice C.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é citado na literatura por diversos autores, e se aplicou bem aos modelos obtidos para os corantes têxteis em diferentes temperaturas e concentrações iniciais. Na Figura 14 está representado o ajuste deste modelo aos dados obtidos com o corante RB 5 a 35 °C, a sua aplicabilidade sugere um processo de quimiossorção (MALEKBALA et al., 2015).

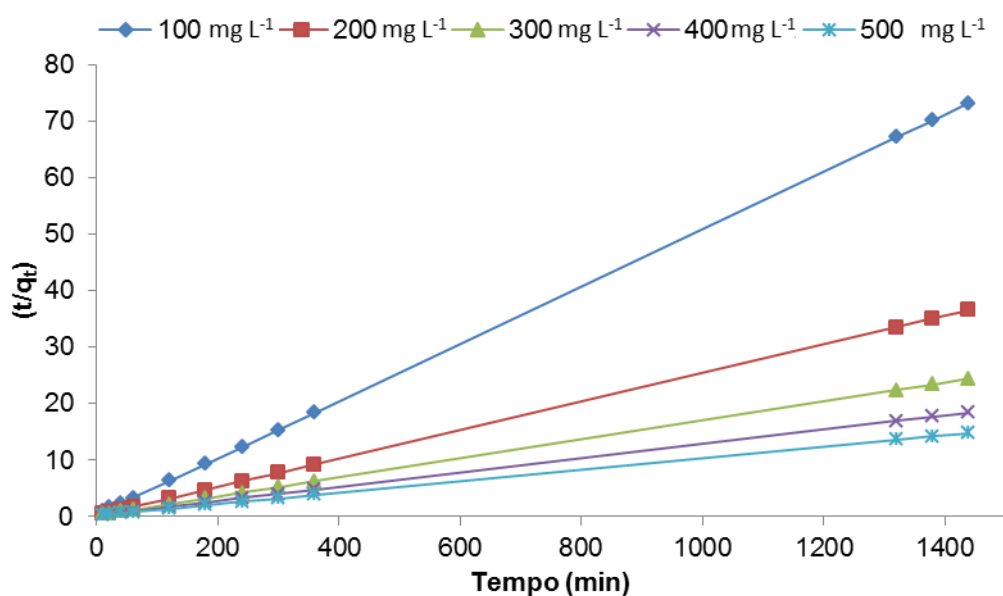


Figura 14 – Ajuste dos dados obtidos a partir da adsorção do corante RB 5 sobre a matriz DEAE⁺-PV, a 35 °C, ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem

É possível observar a excelente correlação linear dos dados experimentais com o modelo cinético para todas as condições testadas (R^2 de 0,9895 à 1,0000), bem como a proximidade entre o parâmetro q_e calculado e experimental (Apêndice C), considerados iguais segundo teste t de student, ($p > 0,05$), sendo este o modelo cinético que melhor descreve o comportamento da adsorção dos corantes sobre as matrizes avaliadas.

Observa-se que a constante de velocidade k_2 diminui seu valor com o aumento da concentração inicial do corante, indicando que em maiores concentrações a velocidade do processo de adsorção é menor, levando um tempo maior para alcançar o equilíbrio, como observado anteriormente nas Figuras 10, 11 e 12. Ao se comparar os valores de k_2 obtidos para cada corante em temperaturas diferentes observa-se que, para os corantes AmL e VmL, os valores são maiores a 25 °C e menores em temperaturas mais elevadas. Sendo que os outros corantes apresentaram um comportamento contrário, ou seja, aumentaram o valor do parâmetro k_2 com o avanço da temperatura, indicando que para estes corantes o equilíbrio é atingido mais rapidamente em temperaturas maiores, característica de um processo endotérmico.

Diversos trabalhos de adsorção de corantes têm o modelo cinético de pseudo-segunda ordem como o que melhor os descreve, como exemplo a adsorção dos corantes *Basic Blue 9* e *Violeta de Genciana* sobre o bagaço de cana-de-açúcar avaliado por Gusmão et al. (2013), a adsorção de Azul de Metileno sobre carvão de monolita avaliado por Malekbala et al. (2015), e a adsorção de Vermelho de Metila sobre bagaço de cana-de-açúcar tratado com ácido fosfórico avaliado por Saad, Isa e Bahari (2010), entre outros.

5.3.1.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula

Os parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão obtidos a partir da Equação 9 (pág. 35), para diferentes temperaturas e diferentes concentrações iniciais de cada corante, estão apresentados nas Tabelas 7, 8 e 9 do Apêndice C.

Como os modelos cinéticos de pseudo-primeira ou pseudo-segunda ordem não são capazes de identificar a ocorrência do processo de difusão (MALEKBALA et al., 2015) diversos autores têm utilizado o modelo de difusão intrapartícula (CARDOSO et al., 2011; VARGAS et al., 2012; GOUAMID; OUAHRANI; BENSACI, 2013; GUSMÃO et al., 2013). De acordo com essa teoria a quantidade adsorvida q_t , varia proporcionalmente a raiz quadrada do tempo de contato, $t^{1/2}$. Se a difusão intrapartícula ocorre então o gráfico de q_t vs. $t^{1/2}$ será linear, e se o gráfico cruzar a origem dos eixos então a adsorção é controlada apenas por este mecanismo. Caso contrário, algum outro mecanismo está envolvido simultaneamente à difusão (BACCAR et al., 2010).

Na Figura 15 está representado a ajuste do modelo de difusão intrapartícula para o corante RB 5 a 35 °C. Os gráficos obtidos a partir da quantidade de corante adsorvido pela raiz quadrada do tempo apresentam multi-linearidade em que o primeiro estágio linear corresponde à adsorção instantânea ou de superfície externa, e o segundo corresponde à adsorção gradual, ou a difusão intrapartícula, a inclinação da reta neste estágio corresponde a parâmetro de difusão intrapartícula ($k_{in,2}$),

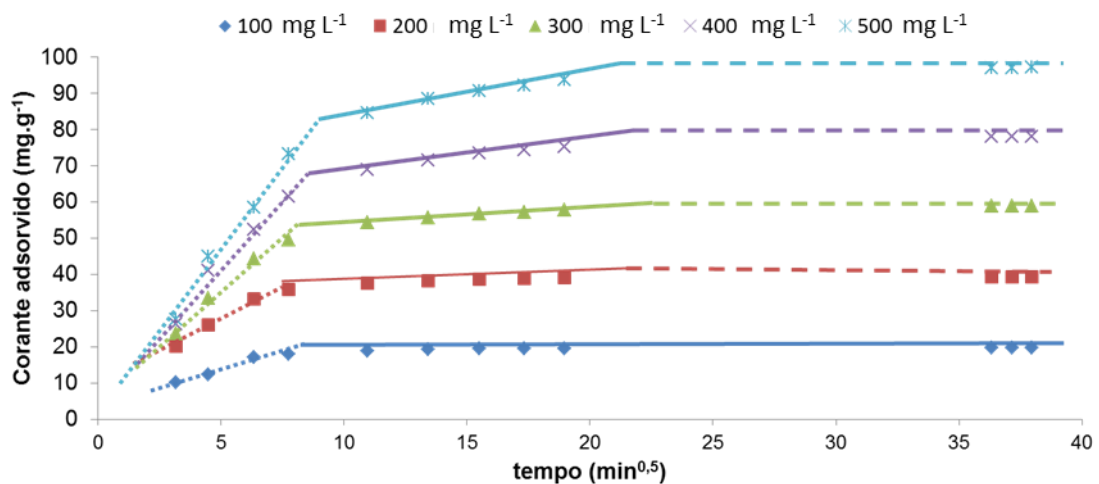


Figura 15 - Ajuste dos dados obtidos a partir da adsorção do corante RB 5 sobre a matriz DEAE⁺-PV, a 35 °C, ao modelo de Difusão Intrapartícula

A primeira etapa foi completada em uma hora para todos os corantes testados e, então, o segundo estágio foi alcançado. A adsorção aumenta rapidamente no primeiro estágio e diminui após isso, indicando que o equilíbrio está sendo alcançado. Esse comportamento pode explicar a grande diferença entre $k_{in,1}$ (primeiro estágio) e $k_{in,2}$ (segundo estágio) (VARGAS et al., 2012). Observa-se que os valores de $k_{in,2}$ crescem conforme as concentração iniciais de corante também aumentam, indicando que em concentrações maiores o tempo para se atingir o equilíbrio é maior.

5.3.2 Estudo do estado de equilíbrio do sistema

Em processos adsorptivos o estudo do estado de equilíbrio é fundamental e fornece importantes informações sobre o mecanismo do processo. Para a interpretação do estado de equilíbrio atingido entre as matrizes adsorventes e os corantes têxteis foram aplicadas as teorias da isoterma de Langmuir e da isoterma de Freundlich aos dados experimentais.

5.3.2.1 *Isoterma de Langmuir*

Os valores dos parâmetros capacidade máxima de adsorção (q_m) e constante de Langmuir (k_L) obtidos a partir da equação de Langmuir linearizada (Equação 11) estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Isotherma de Langmuir, parâmetros e coeficiente de correlação linear para a adsorção de corantes têxteis, sob as matrizes derivatizadas, em diferentes temperaturas

Corante	25°C			35°C			45°C		
	q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2
BR 18:1	120,48	0,102	0,9939	163,93	0,065	0,9919	243,90	0,037	0,9006
BY 28	43,67	0,033	0,9981	43,10	0,042	0,9925	38,76	0,044	0,9976
RB 5	112,54	0,967	0,9956	102,04	0,269	0,9641	102,04	0,760	0,9860
RB 19	119,05	0,063	0,9822	126,58	0,045	0,9587	109,89	0,160	0,9795
AzL	86,96	0,535	0,9921	94,34	0,328	0,9899	95,24	1,117	0,9994
AmR	101,01	3,300	0,9921	104,17	0,623	0,9891	86,21	2,148	0,8877
AmL	270,27	0,374	0,9306	101,01	0,868	0,9953	106,38	1,221	0,9962
VmL	163,93	0,266	0,7696	117,65	0,195	0,9875	108,70	0,292	0,9740

NOTA: q_m = capacidade máxima de adsorção; K_L = Constante de Langmuir;

O processo adsorptivo sobre a matriz CM⁻PV foi avaliado com dois diferentes corantes, BR 18:1 e o BY 28. Os dados obtidos tiveram uma boa correlação com o modelo de Langmuir ($R^2 \geq 0,9$) na maioria das condições experimentais avaliadas, contudo ao comparar o comportamento destes corantes observamos características peculiares. Enquanto o corante BR 18:1 apresentou uma capacidade de adsorção máxima (q_m) a 25 °C de 120,48 mg g⁻¹ e essa capacidade aumentou com a elevação da temperatura atingindo 243,90 mg g⁻¹ a 45 °C, o corante BY 28 obteve um q_m de apenas 43,67 mg g⁻¹ a 25°C e esta capacidade diminuiu com o aumento da temperatura, sendo de 38,76 mg g⁻¹ a 45 °C. Isso mostra o quanto o processo de adsorção depende das condições experimentais e, principalmente, da interação entre adsorvato e adsorvente. Apesar das características iônicas (quantidade de cargas) e massa (BR 18:1 = 426,34 g mol⁻¹; BY 28 = 433,52 g mol⁻¹) similares, a estrutura da molécula exerceu grande influência sob o processo de adsorção.

Do mesmo modo, o processo de adsorção dos corantes têxteis sobre a matriz DEAE⁺-PV obteve boa correlação com o modelo de Langmuir. Novamente observou-se grande diferença conforme o corante utilizado. Enquanto o corante AzL obteve q_m de 86,96 mg g⁻¹ a 25 °C e o q_m foi aumentando progressivamente acompanhando a temperatura até o valor de 95,24 mg g⁻¹ a 45 °C, característica de um processo endotérmico, o corante VmL por exemplo teve um desempenho inverso em que o q_m a 25 °C foi de 163,93 mg g⁻¹ e este parâmetro teve seu valor reduzido progressivamente até 108,70 mg g⁻¹ a 45 °C, o que caracteriza um processo exotérmico.

Outros corantes como o RB 5, RB 19, AmR ou AmL não apresentaram uma variação linear da sua capacidade máxima de adsorção, portanto não é possível afirmar a condição ideal para adsorção destes corantes sob a matriz testada.

Diversos resíduos ligno(hemi)celulósicos tem sido testados para remoção de corantes iônicos pelo processo de adsorção, alguns desses materiais também se ajustam ao modelo da isoterma de Langmuir e tem q_m que podem ser comparados aos materiais testados neste trabalho. Por exemplo, Baccar et al. (2010) obtiveram q_m de 108,7 mg g⁻¹ a 25 °C para a adsorção do complexo corante *Lanaset Grey G* sob carvão ativado proveniente de resíduo de oliveiras. Gusmão et al. (2013) realizaram o estudo da adsorção de azul de metileno e violeta de genciana sobre uma matriz de bagaço de cana-de-açúcar modificado com EDTA e obtiveram q_m de 202,43 e 327,83 mg g⁻¹, respectivamente. Cardoso et al. (2011) em seu trabalho com casca de cupuaçu para a remoção dos corantes *Reactive Red 194* e *Direct Blue 53* obtiveram q_m de 64,1 e 37,5 mg g⁻¹, respectivamente.

A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser descrita pela constante adimensional R_L , o valor desta constante indica se a adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), ou irreversível ($R_L = 0$) (CARPINÉ et al., 2013). Os valores de R_L obtidos para a adsorção dos corantes têxteis em diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetro adimensional R_L calculado a partir da Isoterma de Langmuir, para adsorção de corantes têxteis em diversas condições experimentais

Temperatura (°C)	Concentração (mg L ⁻¹)	R_L							
		BR18:1	BY28	RB5	RB19	AzL	AmR	AmL	VmL
25	100	0,090	0,233	0,010	0,137	0,018	0,003	0,026	0,036
	200	0,047	0,132	0,005	0,074	0,009	0,002	0,013	0,018
	300	0,032	0,092	0,003	0,050	0,006	0,001	0,009	0,012
	400	0,024	0,070	0,003	0,038	0,005	0,001	0,007	0,009
	500	0,019	0,057	0,002	0,031	0,004	0,001	0,005	0,007
35	100	0,133	0,194	0,036	0,182	0,030	0,016	0,011	0,049
	200	0,071	0,107	0,018	0,100	0,015	0,008	0,006	0,025
	300	0,049	0,074	0,012	0,069	0,010	0,005	0,004	0,017
	400	0,037	0,057	0,009	0,053	0,008	0,004	0,003	0,013
	500	0,030	0,046	0,007	0,043	0,006	0,003	0,002	0,010
45	100	0,214	0,187	0,013	0,059	0,009	0,005	0,008	0,033
	200	0,120	0,103	0,007	0,030	0,004	0,002	0,004	0,017
	300	0,083	0,071	0,004	0,020	0,003	0,002	0,003	0,011
	400	0,064	0,054	0,003	0,015	0,002	0,001	0,002	0,008
	500	0,052	0,044	0,003	0,012	0,002	0,001	0,002	0,007

Observa-se que, para todas as condições, o valor do parâmetro R_L encontra-se na faixa de 0 a 1, indicando que o processo adsorptivo ocorre de maneira favorável, resultados semelhantes foram obtidos por Malekbala et al. (2015), Baccar et al. (2010), Vargas et al. (2011) e Vargas et al. (2012).

5.3.2.2 Isoterma de Freundlich

Os resultados obtidos para o ajuste ao modelo de isoterma de Freundlich estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 - Isoterma de Freundlich, parâmetros e coeficiente de correlação linear para a adsorção de corantes têxteis, sob as matrizes derivatizadas, em diferentes temperaturas

Corante	25 °C			35 °C			45 °C		
	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2
BR 18:1	15,25	1,794	0,9464	12,46	1,447	0,9773	10,17	1,257	0,9864
BY 28	7,15	3,175	0,9501	10,11	4,006	0,9851	9,41	4,095	0,9503
RB 5	48,26	2,123	0,9656	26,28	2,471	0,9932	40,04	2,745	0,9771
RB 19	12,36	1,581	0,9972	9,19	1,662	0,9322	21,28	2,227	0,9976
AzL	32,67	2,800	0,9175	28,35	2,972	0,9631	42,48	3,542	0,9238
AmR	64,52	3,737	0,7476	37,32	2,527	0,9218	48,53	2,972	0,8923
AmL	52,87	2,566	0,7578	41,53	2,845	0,9704	49,22	2,572	0,8236
VmL	34,82	1,607	0,9770	22,19	1,917	0,8953	29,88	2,535	0,9827

NOTA: K_F = Constante de Freundlich; n = intensidade de adsorção

Observava-se uma boa correlação dos dados experimentais ao modelo de Freundlich ($R^2 > 0,9$) na maior parte dos pontos testados. Os valores da constante n entre 1 e 10 indicam que a condição é favorável ao processo de adsorção para todos os corantes testados (CARPINÉ et al., 2013).

A boa correlação dos dados aos dois modelos testados torna difícil a identificação do comportamento do sistema em seu estado de equilíbrio. Yagub et al. (2014) nos trazem em seu trabalho diversos relatos de adsorção de corantes têxteis em matrizes agrícolas e em alguns desses também não foi possível identificar diferença entre os dois modelos (YAGUB; SEN; ANG, 2012; YAGUB; SEN; ANG,

2013). A Figura 16 mostra o ajuste dos dados obtidos para a adsorção do corante RB 5 aos modelos de Langmuir e de Freundlich.

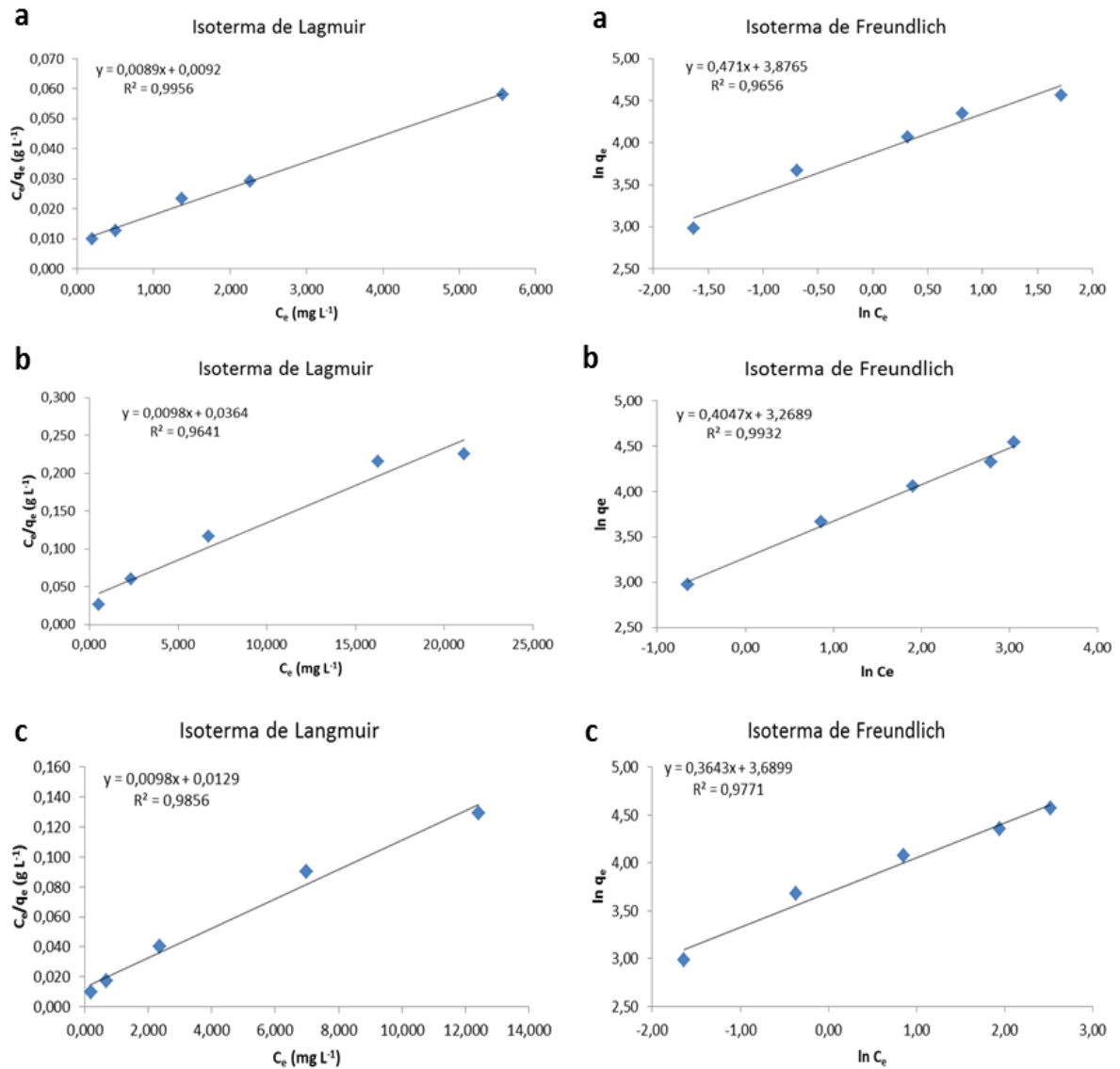


Figura 16 - Isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante RB 5 a temperatura de 25 (a), 35 (b) e 45 °C (c).

5.3.3 Estudo Termodinâmico

Para determinação dos parâmetros termodinâmicos foram analisados os dados obtidos no experimento de adsorção de corantes a partir da concentração inicial de 500 mg L⁻¹.

Os valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° obtidos estão apresentados na Tabela 8. Apenas foram calculados os valores de entalpia e entropia para aqueles corantes cuja correlação linear (R^2) de $\ln k_a$ e $1/T$ foi superior a 0,7.

Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de corantes têxteis sobre resíduo de algodão modificado quimicamente

Corantes	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)
	298,15 K	308,15 K	318,15 K		
BR 18:1	-2,697	-3,771	-4,604	25,76	95,58
BY 28	5,058	5,007	5,711	---	---
RB 5	-7,058	-3,820	-5,413	---	---
RB 19	-1,835	-1,603	-3,063	---	---
AzL	-7,582	-5,173	-8,241	34,94	119,69
AmR	-5,911	-4,857	-6,430	---	---
AmL	-0,607	-2,234	-2,982	---	---
VmL	-7,494	-3,856	-4,032	-59,74	-177,22

Poucos corantes apresentaram um comportamento linear nas temperaturas avaliadas e puderam ter seu comportamento termodinâmico calculado. Dentre os corantes que puderam ser avaliados um deles está relacionado à matriz CM⁻-PV (BR 18:1) e outros dois relacionam-se a matriz DEAE⁺-PV (AzL e VmL).

Os valores negativos de ΔG° obtidos indicam que o processo de adsorção destes corantes sobre sua respectiva matriz adsorvente acontece de forma espontânea, um único corante apresentou valores positivos para este parâmetro sugerindo que o processo se deu de forma não espontânea.

O valor positivo de ΔH° obtido para os corantes BR 18:1 e AzL sugerem que o processo de adsorção destes sobre a matriz adsorvente é de natureza endotérmica (BACCAR et al., 2010; SUN et al., 2015), confirmando o que havia sido constatado anteriormente pelo modelo de Langmuir. Já, o processo de adsorção do

corante VmL sobre a matriz DEAE⁺-PV é de natureza exotérmica, devido ao valor negativo de ΔH° obtido, afirmação reforçada pela diminuição do q_m com a elevação da temperatura de acordo com o modelo da isoterma de Langmuir. A magnitude da entalpia padrão ΔH° para o processo de adsorção física é menor que 20 kJ mol^{-1} , enquanto o processo de quimiossorção está na faixa de $20 - 200 \text{ kJ mol}^{-1}$ (MORADI et al., 2015), portanto as entalpias calculadas neste estudo sugerem o processo de quimiossorção.

Quanto ao parâmetro ΔS° podemos inferir que valores positivos indicam afinidade entre a matriz adsorvente e o corante adsorvido (MALEKBALA et al., 2015). Além disso, valores positivos de ΔS° significam um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução durante a adsorção do corante sobre a matriz. Tal valor positivo pode ser explicado da seguinte maneira: na adsorção do corante, o adsorvato desloca moléculas de solvente que se encontravam adsorvidas, estas obtêm maior entropia translacional do que foi perdido pelo adsorvato, permitindo, assim, a variação positiva na entropia do sistema (BACCAR et al., 2010).

5.4 AUMENTO NA ESCALA DE DERIVATIZAÇÃO “*Scale Up*”

O ensaio de aumento na escala de derivatização foi realizado mantendo-se a proporção entre material a ser derivatizado, volume de solução alcalina e quantidade de reagente utilizado, contudo partindo de três bateladas distintas. A primeira de 2 g de PV, a segunda com 5 g e a terceira com 10 g do material nativo.

O objetivo deste experimento foi avaliar se o aumento da quantidade de material derivatizado em uma única batelada traria algum prejuízo à capacidade de adsorção do material resultante. Para isso foram realizadas avaliações da cinética de adsorção a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ do corante RB 5 para as matrizes DEAE⁺-PV e do corante BR 18:1 para as matrizes CM⁻-PV.

O resultado do ensaio cinético de adsorção do corante RB 5 sobre as matrizes DEAE⁺-PV 2, 5 e 10 está apresentado na Figura 17.

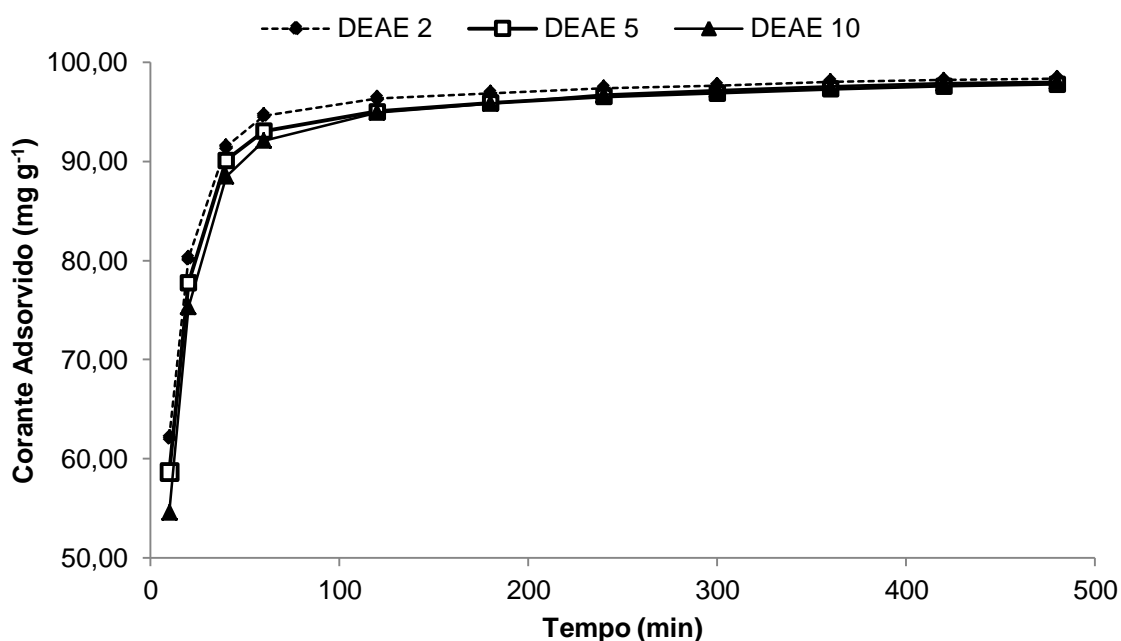


Figura 17 - Ensaio de cinética de adsorção do corante RB 5 sobre matrizes DEAE⁺-PV a 35 °C

A cinética de adsorção do corante aniônico não apresentou diferença significativa entre as matrizes adsorventes utilizadas, de acordo com pós-teste estatístico de Tukey, podendo concluir que as três bateladas de derivatização obtiveram um material semelhante como produto. Então a produção de matriz adsorvente catiônica, DEAE⁺-PV, possivelmente poderá ser realizada em maior escala sem redução da capacidade de remoção de corante do produto gerado, embora testes adicionais em escala piloto deverão ser realizado para que se confirme este resultado.

O resultado do ensaio cinético de adsorção do corante BR 18:1 sobre as matrizes CM⁻-PV 2, 5 e 10 está apresentado na Figura 18.

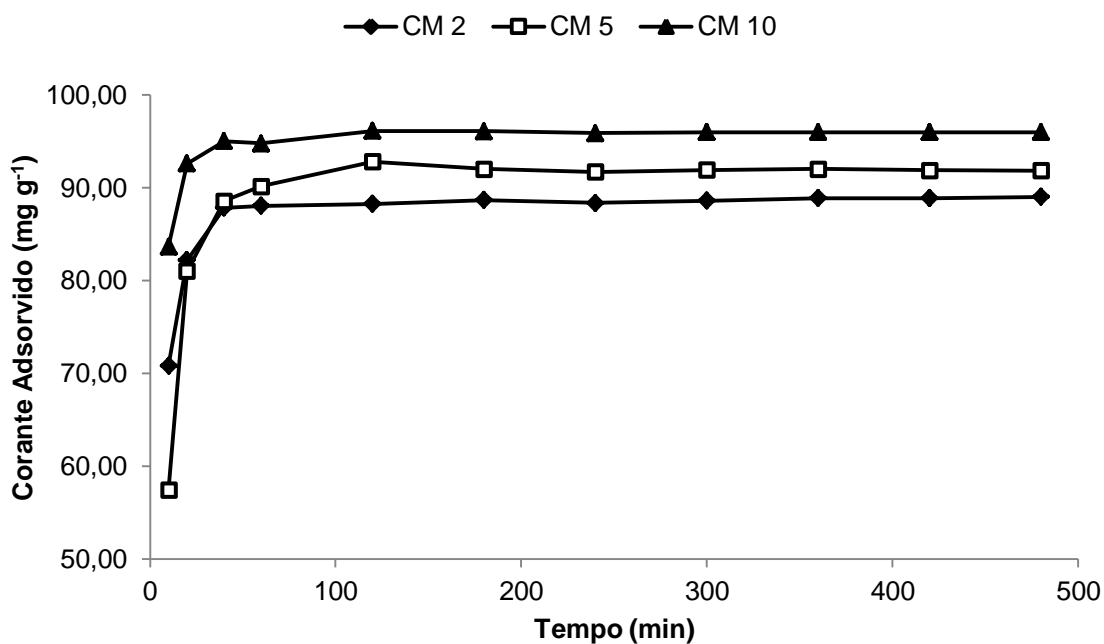


Figura 18 - Ensaio de cinética de adsorção do corante BR 18:1 sobre matrizes CM⁻PV a 35 °C

A cinética de adsorção apresentou diferença, confirmada pelo pós-teste estatístico de Tukey, entre as matrizes CM⁻PV 2 e 10 utilizadas. Analisando os resultados observa-se que o tempo para se atingir o equilíbrio foi semelhante, contudo a quantidade de corante adsorvido foi superior para a matriz CM⁻PV 10; o resultado sugere que a carboximetilação foi mais efetiva nesta matriz. A quantidade de AMCA utilizado para a carboximetilação seguiu a mesma proporção em relação à quantidade de PV nas três condições testadas, bem como o volume de solução reacional (NaOH) e demais parâmetros como tempo, temperatura e agitação. A única diferença durante o processo de derivatização foi o volume do frasco reacional, sendo esses erlenmeyers de 125, 250 e 500 mL para as bateladas CM⁻PV 2, CM⁻PV 5 e CM⁻PV 10, respectivamente. Esta diferença no volume dos frascos pode ter permitido melhor agitação e contato entre os reagentes, justificando a maior capacidade de adsorção de seu produto.

5.5 BIODEGRADABILIDADE DAS MATRIZES CARREGADAS

Para o ensaio de biodegradabilidade acelerada das matrizes adsorventes carregadas de corante utilizando enzimas celulolíticas foram realizadas coletas das amostras em 2, 8, 24, 48 e 72h de hidrólise. A partir da determinação da porcentagem de sacarificação, apresentada na Figura 19, foi avaliada a capacidade de biodegradabilidade das matrizes adsorventes, antes e após a retenção dos corantes têxteis.

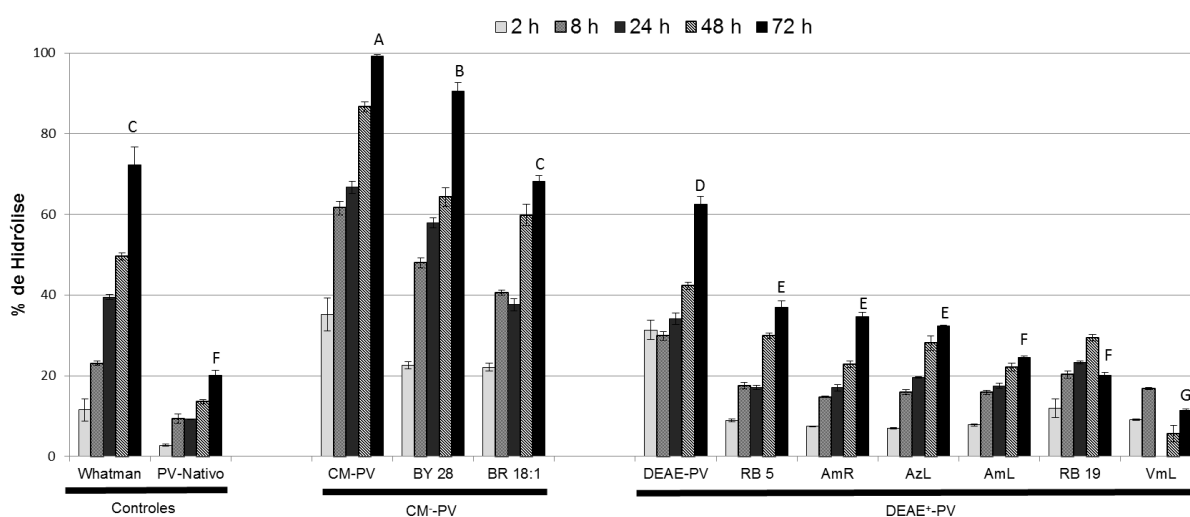


Figura 19 - Ensaio de biodegradabilidade acelerada

Nota: As letras representam diferença estatística entre as amostras de 72 h de hidrólise determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$ e $n=3$ por experimento.

O resultado de hidrólise, após 72 h, foi utilizado para classificação e análise do experimento. Observa-se que a derivatização do resíduo de algodão aumentou sua capacidade de depolimerização enzimática quando comparados ao material nativo, da mesma forma que Baldo (2014) havia descrito. Após 72 h de experimento, o pó de varredura obteve uma hidrólise de 20,17 %, já a matriz CM⁻-PV obteve uma hidrólise de 99,29 % e a matriz DEAE⁺-PV de 62,49 %. A adsorção de corantes sob a superfície do material derivatizado diminuiu a capacidade da matriz ser degradada pelas enzimas celulolíticas. A matriz DEAE⁺-PV, por exemplo, teve sua capacidade

de hidrólise em 72 h reduzida para valores entre 11,39 e 36,98 % quando carregada com os corantes aniônicos, já a matriz CM⁻-PV teve sua capacidade de hidrólise reduzida para valores de 68,26 e 90,53 % quando carregada com os corantes catiônicos.

Esta redução provavelmente deve-se a maior dificuldade das enzimas alcançarem a estrutura celulósica do adsorvente, uma vez que estas estão superficialmente cobertas com moléculas de corantes causando um impedimento estérico que pode ser elevado ou reduzido conforme o tamanho da molécula adsorvida. Yamada et al. (2005) observaram que o tecido de algodão tingido com o corante *Reactive Blue* 19 foi hidrolisado com maior dificuldade do que o algodão nativo, de acordo com o resultado observado da biodegradabilidade do CM⁻-PV e DEAE⁺-PV após a retenção de corante.

5.6 REGENERAÇÃO E READSORÇÃO

As matrizes derivatizadas CM⁻-PV e DEAE⁺-PV foram submetidas ao processo de adsorção saturante de corante e regeneração por lavagens sequenciais em soluções de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e HCl 0,1 mol.L⁻¹ por cinco ciclos, conforme descrito no item 4.3.6.

Verificou-se a mudança no comprimento de onda máximo de absorção para o corante RB 5 em solução básica (de 596 para 617 nm) e do corante BR 18:1 em solução ácida (de 486 para 497 nm), portanto, foram realizadas novas curvas analíticas para determinação da concentração dos corantes em solução. As novas curvas estão apresentadas no Apêndice D.

O resultado para remoção de corantes em soluções aquosas e sua posterior recuperação durante o processo de lavagem estão apresentados nas Figuras 20 e 21.

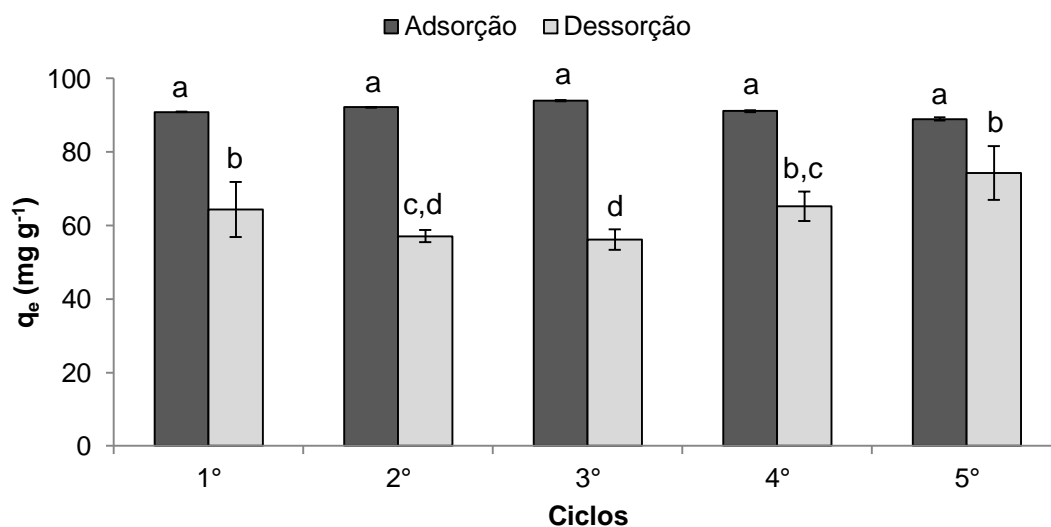


Figura 20 - Adsorção e Dessorção do corante BR 18:1 sobre a matriz CM⁻-PV a 35 °C
NOTA: As letras representam diferença estatística entre as amostras determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$ e $n=3$ por experimento.

A adsorção do corante catiônico BR 18:1 sobre a matriz CM⁻-PV foi superior a 90,91 mg g⁻¹ em todos os ciclos avaliados, o que significa a remoção de até 97 % do corante presente em solução. Todavia, a recuperação deste corante adsorvido pelo processo de lavagem em soluções ácidas e básicas não ultrapassou 83 %.

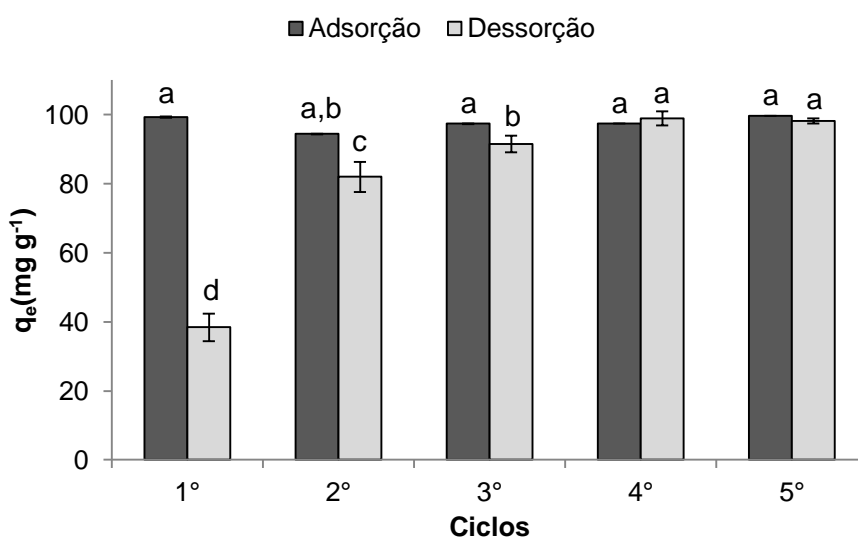


Figura 21 - Adsorção e Dessorção do corante RB 5 sobre a matriz DEAE⁺-PV a 35 °C
NOTA: As letras representam diferença estatística entre as amostras determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$ e $n=3$ por experimento.

A adsorção do corante RB 5 sobre a matriz DEAE⁺-PV atingiu índices superiores a 94,36 mg g⁻¹ em todos os ensaios adsorptivos, alcançando remoção do corante em solução superior a 99 % nos cinco ciclos avaliados. Percebe-se o aumento progressivo na recuperação do corante adsorvido conforme as lavagens são efetuadas chegando a uma recuperação superior a 98 % no quarto e quinto ciclos.

Os resultados obtidos neste ensaio indicam que as matrizes iônicas podem ser reutilizadas pelo menos até cinco vezes, sem perda significativa em sua capacidade de retenção de corantes, Malekbala et al. (2015), por exemplo, obtiveram uma redução de até 31 % na capacidade adsorptiva do carvão ativo estudado, após o terceiro ciclo de adsorção e recuperação.

A possibilidade de reutilização do material é de extrema importância para a redução dos custos do tratamento de efluente industrial via adsorção, além da perspectiva de reutilização do corante desorvido na lavagem.

Tendo em vista o resultado obtido com o ensaio de adsorção em efluente cedido pela empresa e considerando que todo o efluente gerado tenha característica semelhante quanto à quantidade de corante e sais em solução, serão necessários 15 g da matriz adsorvente para cada litro de efluente (redução de 92,73 % da área espectral). Uma vez que o volume de efluente gerado pela empresa pode chegar a 140.000 L h⁻¹, seriam necessários 2,1 ton da matriz ionizada por hora, como a empresa apresenta um volume de produção do rejeito pó de varredura de 1,5 ton/dia, a possibilidade de reutilizar a matriz é importante para a viabilidade do processo.

5.4 AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE ADSORÇÃO EM EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil Döhler S/A enviou ao laboratório amostras de três pontos diferentes de seu processo de tratamento, sendo eles identificados como: Döhler 1 – amostra retirada logo após o banho de tingimento; Döhler 2 – amostra retirada no

tanque de aeração-decantador do tratamento biológico; Döhler 3 – amostra retirada no tanque de flotação após tratamento físico-químico.

As amostras de efluente estão apresentadas na Figura 22.



Figura 22 - Amostras de diferentes pontos do processo de tratamento do efluente de uma indústria têxtil

Os resultados da caracterização em termos de pH e sólidos totais são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Sólidos totais e pH das amostras de efluente da indústria têxtil

Amostra	pH	Sólidos Totais (g L⁻¹)
Döhler 1	10,23 ± 0,01	48,52 ± 0,12
Döhler 2	8,44 ± 0,01	3,45 ± 0,10
Döhler 3	7,92 ± 0,01	2,18 ± 0,01

Observa-se maior quantidade de sólidos totais na amostra Döhler 1, devido principalmente aos sais mordentes adicionados durante o tingimento do algodão para melhoria do processo. As amostras 2 e 3 foram retiradas em pontos posteriores do processo de tratamento em que a quantidade de sólido já é bastante reduzida.

De acordo com a empresa, para esse banho de tingimento especificamente foram adicionados 50,00 g L⁻¹ de sulfato de sódio calcinado, 1,25 g L⁻¹ de Albatex E3-DCC (dispersante), 5,00 g L⁻¹ de barrilha leve e 1,70 g.L⁻¹ de NaOH 50%. Também foram adicionados 1,125 g L⁻¹ do corante Amarelo Corazol X-RFT e 1,750 g L⁻¹ do corante Marinho Corazol RFT, ambos corantes reativos do tipo vinilsulfônico (aniônicos). De acordo com a empresa estima-se que, aproximadamente, 80%

destes corantes tenham se fixado as fibras, restando portanto uma concentração aproximada de 224 e 350 mg L⁻¹ respectivamente de cada corante no efluente gerado.

Por se tratarem de corantes não fornecidos anteriormente pela empresa, foram realizados testes de adsorção em batelada de soluções aquosas destes corantes de acordo com metodologia descrita no item 4.3.2. Após o tempo de contato entre as soluções corantes e as matrizes adsorventes foram coletadas alíquotas dos sobrenadantes de 100 a 1000 µL, diluídas conforme a necessidade, para aquisição dos espectros de absorção na faixa UV-Visível (300 a 800 nm). Na Figura 23, se observa a adsorção dos corantes em soluções aquosas e a Figura 24 apresenta a redução na área espectral avaliada após a adsorção, os valores obtidos foram multiplicados pela devida diluição.

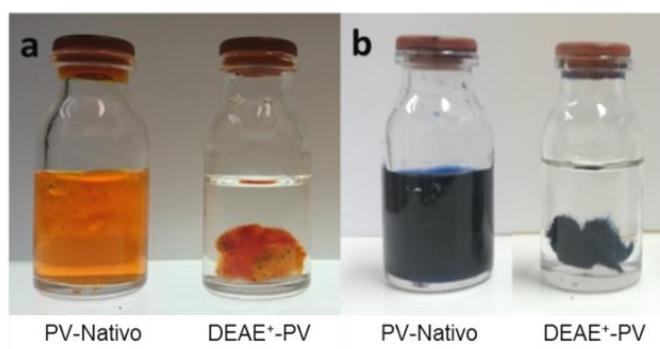


Figura 23 - Adsorção de corantes em batelada de 24h, a) corante amarelo corazol b) corante marinho corazol

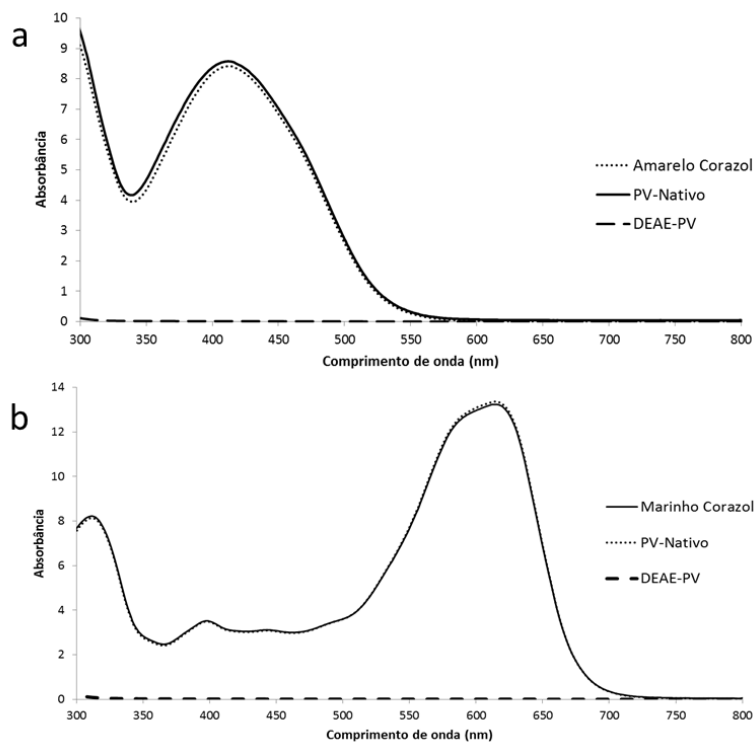


Figura 24 - Espectros de absorção UV-Visível após ensaio de adsorção em batelada a) corante amarelo corazol b) corante marinho corazol

Comprovada a eficiência da matriz DEAE⁺-PV para remoção dos corantes em soluções aquosa, foram efetuados testes de adsorção em batelada nos moldes anteriormente descritos com alíquotas de 10 mL das amostras de efluente Döhler 1 e Döhler 2.

Optou-se por avaliar primeiramente a amostra de efluente Döhler 2 já que esta apresenta coloração visível e menor conteúdo de sais, possíveis interferentes para o processo. Os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras 25 e 26.

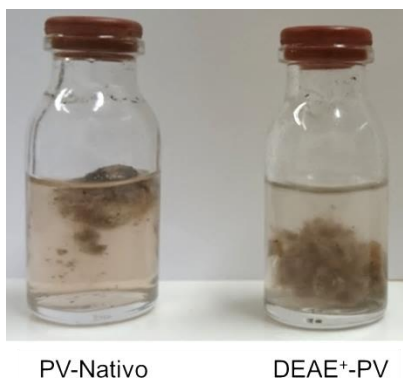


Figura 25 - Adsorção em batelada da amostra Döhler 2

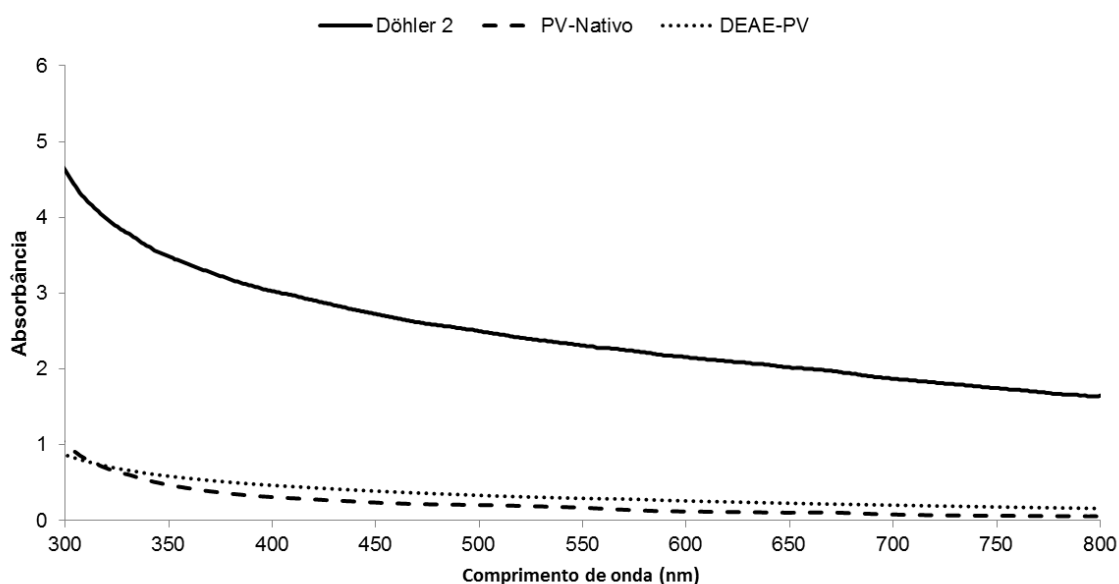


Figura 26 - Espectro de absorção UV-Visível dos sobrenadantes da amostra Döhler 2 após teste de adsorção em batelada

A amostra Döhler 2 foi retirada do tanque de aeração do processo de tratamento biológico da indústria, percebe-se que o efluente nesta etapa do tratamento apresenta absorção na faixa espectral estudada, contudo já não apresenta os picos característicos dos corantes empregados. O processo de adsorção foi eficaz na redução da área espectral, alcançando redução de 91,12% para efluente tratado com PV-Nativo e de 86,26% para o tratamento com DEAE⁺-PV.

Uma vez que o ensaio de adsorção dos corantes isoladamente e o tratamento da amostra Döhler 2 apresentaram resultados satisfatórios, optou-se por testar as

matrizes também com a amostra Döhler 1, retirada logo após o banho de tingimento, sob as condições de pH alcalino (10,22), mistura de corantes e maior concentração de sais. Após o ensaio de adsorção alíquotas de 100 a 1000 μL foram coletadas dos sobrenadantes e diluídas conforme necessidade para aquisição do espectro de absorção UV-Visível. Nas Figuras 27 e 28 são apresentados os resultados obtidos. Os valores obtidos pela varredura espectral foram multiplicados pela devida diluição.

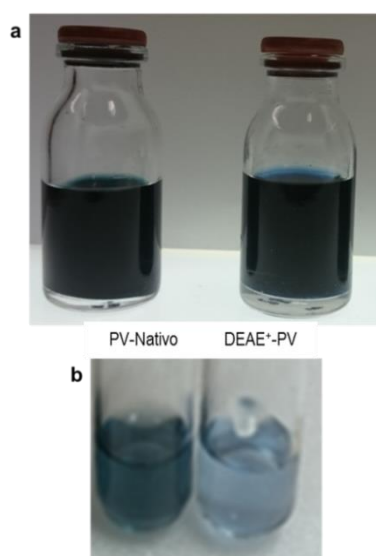


Figura 27 - Adsorção em batelada da amostra Döhler 1 sobre a matriz DEAE⁺-PV: a) frascos após 24 h de ensaio b) sobrenadantes diluídos 1:10 com água de osmose reversa

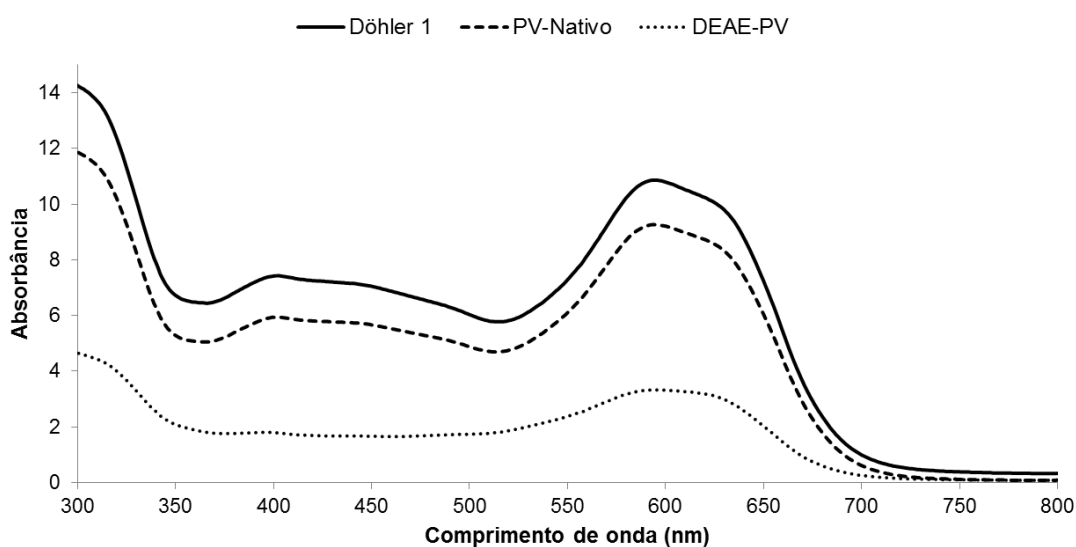


Figura 28 - Espectros de absorção UV-Visível dos sobrenadantes da amostra Döhler 1 após teste de adsorção em batelada

Diferentemente da amostra Döhler 2, a amostra de efluente Döhler 1 apresenta os picos de absorção característicos dos corantes empregados no tingimento. As fotos e os espectros obtidos mostram de forma clara a diferença de comportamento e da interação das matrizes com o efluente. Mesmo com a grande quantidade de sólidos presentes no efluente bruto, a matriz DEAE⁺-PV mostrou-se eficiente para remoção de corantes atingindo redução de área espectral de 71,01%, e a matriz PV-Nativo de 18,62%.

Contudo, a clarificação do efluente não foi tão eficiente quanto em soluções de corantes isolados, em que se obtém o sobrenadante límpido. A maior quantidade de corante em solução e a presença de sais podem ter influência neste resultado.

Um novo teste de adsorção em batelada, modificando a relação entre massa de matriz adsorvente e volume de amostra foi realizado. Neste novo teste realizou-se o experimento com 50, 100 e 150 mg da matriz DEAE⁺-PV para 10 mL de amostra Döhler 1. Os resultados obtidos neste experimento estão apresentados na Figura 29.

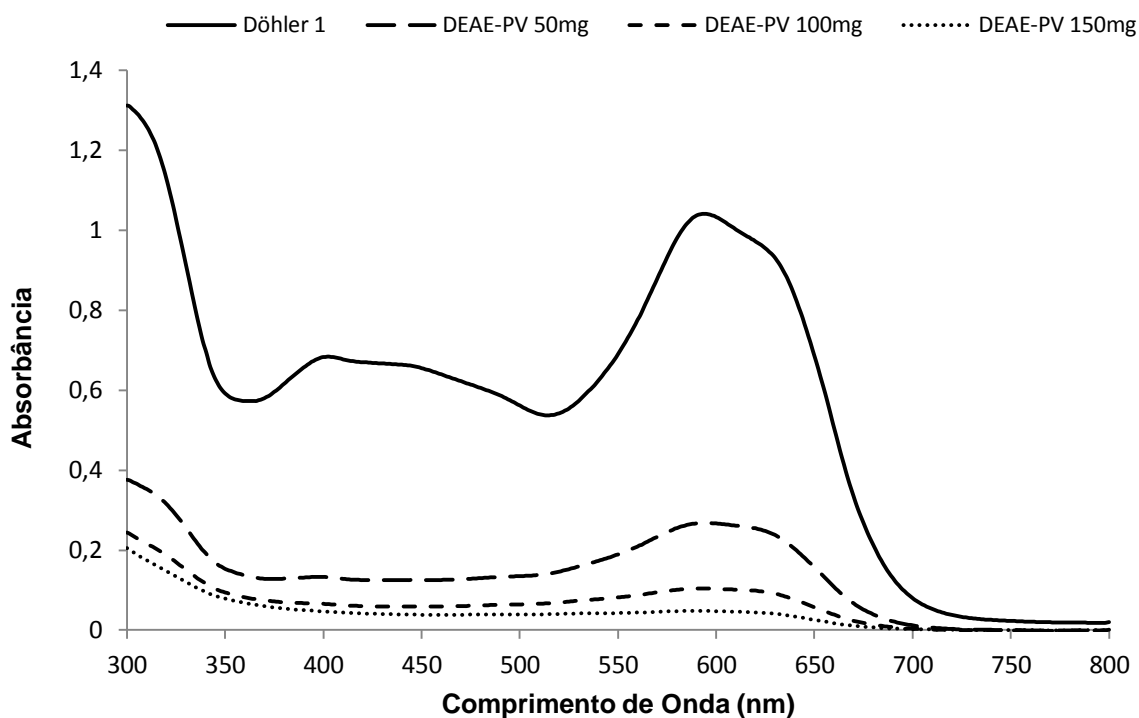


Figura 29 - Espectros de absorção UV-Visível da amostra Döhler 1 após teste de adsorção em batelada com diferentes quantidades de matriz adsorvente

A matriz DEAE⁺-PV mostrou-se eficaz para clarificação do efluente têxtil e conforme esperado o incremento da proporção adsorvente/adsorvato de 5 g L⁻¹ para 15 g L⁻¹ proporcionou melhor resultado para redução da área espectral de 76 para 93 %, respectivamente. Na Figura 30 está apresentado o resultado do tratamento do efluente Döhler 1 com a matriz DEAE⁺-PV sem diluição do sobrenadante.

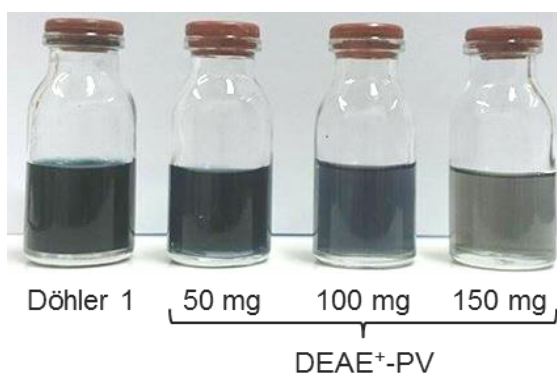


Figura 30 - Adsorção em batelada da amostra Döhler 1 com diferentes quantidades de matriz adsorvente DEAE⁺-PV

A figura acima evidencia a diferença na aparência dos sobrenadantes, após a adsorção em batelada de 24 h com massas variadas de matriz adsorvente.

O efluente têxtil é uma mistura de corantes, compostos orgânicos, metais pesados, sólidos dissolvidos, surfactantes, sais, compostos clorados e alta taxa de DBO e DQO (SALLEH et al., 2011), portanto o comportamento do processo de adsorção é mais complexo do que o trabalho com soluções aquosas de corantes em condições controladas. Contudo a matriz catiônica DEAE⁺-PV mostrou-se eficaz para a remoção de coloração do efluente bruto em um intervalo de tempo inferior as 72 h despendidas pela indústria em seu tratamento biológico usual.

O tratamento de adsorção foi realizado em batelada de 24 h para garantir que o sistema estivesse em equilíbrio, no entanto com base nas avaliações cinéticas anteriormente discutidas sabe-se que o sistema tende a alcançar o equilíbrio no intervalo de 3 a 6 h dependendo da concentração de corante em solução, portanto esse tempo de tratamento poderia ser ainda reduzido em pelo menos três vezes. Outra vantagem deste processo é a possibilidade de reciclagem e reuso da matriz adsorvente e do corante recuperado durante a lavagem destas matrizes.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos estudos e investigações experimentais realizados neste trabalho pode-se concluir que:

- As matrizes de troca iônica CM^- -PV (carboximetilada) e DEAE^+ -PV (dietilaminoetilada) se mostraram eficientes para a remoção de uma ampla variedade de corantes iônicos em soluções aquosas nos intervalos de concentração e de temperatura testado. Verificou o pH_{pcz} das matrizes derivatizadas e conseqüentemente o pH que favorece a adsorção dos corantes iônicos sobre cada material. As matrizes apresentaram capacidade de retenção de corantes de até $95,65 \text{ mg g}^{-1}$ para o CM^- -PV e de até $98,65 \text{ mg g}^{-1}$ para o DEAE^+ -PV.
- O processo de adsorção dos corantes têxteis sobre as matrizes CM^- -PV e DEAE^+ -PV foi mais bem descrito pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, onde foi possível inferir que o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio aumenta conforme o aumento da concentração de corante em solução. O ajuste obtido pelo modelo de difusão intrapartícula sugere que o processo de adsorção ocorre em mais de uma etapa.
- O estado de equilíbrio do sistema de adsorção dos corantes têxteis foi bem descrito pelos modelos teóricos das isotermas de Langmuir e de Freundlich. As matrizes CM^- -PV e DEAE^+ -PV obtiveram valores de q_m de até 243,90 e 270,27 mg g^{-1} , respectivamente.
- Verificou-se que o comportamento do sistema de adsorção é intimamente relacionado à interação que ocorre entre a molécula do corante e a matriz adsorvente, sendo esta interação influenciada pela estrutura da molécula, concentração da solução e temperatura do processo.

- A biodegradabilidade das matrizes CM^- -PV e DEAE^+ -PV foram reduzidas em até 31,0 e 51,1%, respectivamente, após a adsorção saturante de corantes têxteis, indicando a necessidade do processo de dessorção e limpeza da matriz, prévios ao descarte ou reciclagem.
- Com a matriz DEAE^+ -PV se obteve bons resultados para remoção de corantes do efluente têxtil. Com esta foi verificada redução da área espectral de até 93 % quando aplicado na proporção de 15 g L^{-1} ao efluente têxtil bruto, com concentração salina $\geq 50 \text{ g L}^{-1}$, além da contaminação com um ou mais produtos ainda coloridos e da degradação dos corantes originais amarelo corazol e marinho corazol.
- O aumento de escala na reação de derivatização não significou perda ou redução da capacidade de retenção dos produtos gerados, no caso da matriz CM^- -PV este parâmetro foi inclusive melhorado.
- As matrizes trocadoras iônicas CM^- -PV e DEAE^+ -PV permaneceram apresentando níveis de remoção de corantes superiores a 96% mesmo após cinco ciclos sucessivos de adsorção e regeneração, o que indica potencial capacidade de reutilização e reciclagem deste material.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o prosseguimento desta linha de pesquisa em parceria com a Indústria Têxtil sugerem-se algumas frentes de trabalho:

- Ensaio de adsorção em colunas sequenciais de fluxo ascendente para determinação de parâmetros como: Zona de transferência de massa, fluxo de aplicação ideal, altura da coluna, capacidade de adsorção e tempo necessário para tratamento por meio da curva de ruptura, número de colunas necessárias para tratamento eficaz.
- Comparativo do tratamento do efluente têxtil por adsorção sobre as matrizes CM^-PV , $DEAE^+PV$ e outros materiais adsorventes ou processos usualmente utilizados pela indústria têxtil.
- Avaliação da toxicidade do efluente têxtil antes e após o tratamento de adsorção e comparação a parâmetros legislativos de lançamentos de efluente industrial.
- Estudo de destinação das matrizes iônicas após sua saturação: Incorporação do material ao concreto ou outros materiais para construção civil.

REFERÊNCIAS

ADINUGRAHA, M. P.; MARSENO, D. W.; HARYADI. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*musa cavendishii* lambert). **Carbohydrate Polymers**. v.62, n.2, p.164-169, 2005.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(ii) biosorption by *c. Vulgaris* in a batch system: Effect of temperature. **Separation and Purification Technology**. v.21, n.3, p.285-294, 2001.

ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S. Physicochemical characterization and bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous bacteria. **Journal of Hazardous Materials**. v.164, n.1, p.322-328, 2009.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**. v.88, n.2, p.143-152, 2003.

BACCAR, R.; BLÁNQUEZ, P.; BOUZID, J.; FEKI, M.; SARRÀ, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. **Chemical Engineering Journal**. v.165, n.2, p.457-464, 2010.

BALDO, G.; DÖHLER, L.; GRZYBOWSKI, A.; TIBONI, M.; SCREMIN, L.; KOOP, H.; SANTANA, M.; LIÃO, L.; FONTANA, J. Partially carboxymethylated cotton dust waste for sorption of textile wastewater coloured with the cationic dye basic blue 41 as a model: Synthesis, regeneration and biodegradability. **Cellulose**. v.21, n.4, p.3041-3053, 2014.

BALDO, G. R. **Derivatização aniônica e catiônica de resíduos do processamento dos fios de algodão para remoção de corantes têxteis**. 2014. 113f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.

CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. 2012. 52f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Química, 2012.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S.; PEREIRA, S. F. P. Application of cupuassu shell as

biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**. v.92, n.4, p.1237-1247, 2011.

CARPINÉ, D.; DAGOSTIN, J. L. A.; DA SILVA, V. R.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. Adsorption of volatile aroma compound 2-phenylethanol from synthetic solution onto granular activated carbon in batch and continuous modes. **Journal of Food Engineering**. v.117, n.3, p.370-377, 2013.

CARVALHO, W. S.; MARTINS, D. F.; GOMES, F. R.; LEITE, I. R.; GUSTAVO DA SILVA, L.; RUGGIERO, R.; RICHTER, E. M. Phosphate adsorption on chemically modified sugarcane bagasse fibres. **Biomass and Bioenergy**. v.35, n.9, p.3913-3919, 2011.

CHAKRABORTY, S.; DE, S.; DASGUPTA, S.; BASU, J. K. Adsorption study for the removal of a basic dye: Experimental and modeling. **Chemosphere**. v.58, n.8, p.1079-1086, 2005.

CHAN, L. S.; CHEUNG, W. H.; ALLEN, S. J.; MCKAY, G. Error analysis of adsorption isotherm models for acid dyes onto bamboo derived activated carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v.20, n.3, p.535-542, 2012.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K.-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**. v.41, n.10, p.1979-1986, 2003.

CHENG, H. N.; BISWAS, A. Chemical modification of cotton-based natural materials: Products from carboxymethylation. **Carbohydrate Polymers**. v.84, n.3, p.1004-1010, 2011.

CLARKE GAREGG, M. A.; ROBERTS, E. J. **Removal of color, polysaccharides, phenolics and turbidity from sugar-containing solutions and derived fibrous residues therefore**. Pedido de patente no sob nº US5504196 A, em 1996.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**. v.97, n.9, p.1061-1085, 2006.

DĄBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.93, n.1–3, p.135-224, 2001.

DE SOUZA, S. M. D. A. G. U.; BONILLA, K. A. S.; DE SOUZA, A. A. U. Removal of cod and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**. v.179, n.1–3, p.35-42, 2010.

FONSECA, B. G. **Destoxificação biológica de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar empregando as leveduras *issatchenkia occidentalis* e *issatchenkia orientalis***. 2009. 110f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2009.

FREITAS, K. R. D. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

GOUAMID, M.; OUAHRANI, M. R.; BENSACI, M. B. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using date palm leaves. **Energy Procedia**. v.36, p.898-907, 2013.

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

GUSMÃO, K. A. G.; GURGEL, L. V. A.; MELO, T. M. S.; GIL, L. F. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with edta dianhydride (edtad) in aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects. **Journal of Environmental Management**. v.118, n.0, p.135-143, 2013.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L. A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**. v.95, p.30-44, 2015.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**. v.76, n.4, p.332-340, 1998a.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**. v.76, n.2, p.183-191, 1998b.

INSTITUT, G. **Umweltschutz - proteção ao meio ambiente**. Disponível em: <<http://www.goethe.de/ins/br/lp/lrn/dfa/pt10773925.htm>>. Acesso em 17 de Nov, 2015.

KHATRI, A.; PEERZADA, M. H.; MOHSIN, M.; WHITE, M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**. v.87, p.50-57, 2015.

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

LAN, W.; LIU, C.-F.; SUN, R.-C. Fraction of bagasse into cellulose, hemicelluloses, and lignin with ionic liquid treatment followed by alkaline extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.59, n.16, 2011.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**. v.40, n.9, p.1361-1403, 1918.

MALEKBALA, M. R.; KHAN, M. A.; HOSSEINI, S.; ABDULLAH, L. C.; CHOONG, T. S. Y. Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.21, n.0, p.369-377, 2015.

MCKAY, G.; PORTER, J. F.; PRASAD, G. R. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. **Water, Air, and Soil Pollution**. v.114, n.3-4, p.423-438, 1999.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**. v.31, n.3, p.426-428, 1959.

MORADI, O.; GUPTA, V. K.; AGARWAL, S.; TYAGI, I.; ASIF, M.; MAKHLOUF, A. S. H.; SADEGH, H.; SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, R. Characteristics and electrical conductivity of graphene and graphene oxide for adsorption of cationic dyes from liquids: Kinetic and thermodynamic study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.28, p.294-301, 2015.

NADA, A.-A. M. A.; HASSAN, M. L. Ion exchange properties of carboxylated bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**. v.102, n.2, p.1399-1404, 2006.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**. v.33, p.1549-1558, 2010.

OGUZ, E.; KESKINLER, B.; ÇELIK, Z. Ozonation of aqueous bomaplex red cr-I dye in a semi-batch reactor. **Dyes and Pigments**. v.64, n.2, p.101-108, 2005.

OLIVEIRA, D. P. D. **Corante como importante classe de contaminantes ambientais - um estudo de caso**. 2005. 121f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

ORLANDO, U. S.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. **Bioresource Technology**. v.83, n.3, p.195-198, 2002.

PINTO, R. B. **Remoção do corante têxtil preto de remazol b de soluções aquosas usando adsorventes a base de casca de pinhão**. 2012. 82f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Química, 2012.

PUSHPAMALAR, V.; LANGFORD, S. J.; AHMAD, M.; LIM, Y. Y. Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste. **Carbohydrate Polymers**. v.64, n.2, p.312-318, 2006.

REVANKAR, M. S.; LELE, S. S. Synthetic dye decolorization by white rot fungus, ganoderma sp. Wr-1. **Bioresource Technology**. v.98, n.4, p.775-780, 2007.

ROUSSEAU, R. W.; FERRELL, J. K.; REARDON, R. F. Synthesis of diethylaminoethyl cellulose on cotton fabric. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**. v.23, n.2, p.250-252, 1984.

RUTZ, E. G. **Estudo da adsorção de corantes da indústria têxtil usando carvão ativado e o pó retido no filtro eletrostático da fabricação da alumina como adsorventes**. 2007. 120f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, 2007.

SAAD, S. A.; ISA, K. M.; BAHARI, R. Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal. **Desalination**. v.264, n.1-2, p.123-128, 2010.

SADAF, S.; BHATTI, H. N.; NAUSHEEN, S.; AMIN, M. Application of a novel lignocellulosic biomaterial for the removal of direct yellow 50 dye from aqueous solution: Batch and column study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.47, p.160-170, 2015.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**. v.280, n.1-3, p.1-13, 2011.

SANTOS, S. C. R.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. **Journal of Hazardous Materials**. v.153, n.3, p.999-1008, 2008.

SARMA, J.; MAHIUDDIN, S. Specific ion effect on the point of zero charge of α -alumina and on the adsorption of 3,4-dihydroxybenzoic acid onto α -alumina surface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.457, n.0, p.419-424, 2014.

SING, K. S. W. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984)**. 57: p. 603, 1985.

SUN, X.; OU, H.; MIAO, C.; CHEN, L. Removal of sudan dyes from aqueous solution by magnetic carbon nanotubes: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.22, p.373-377, 2015.

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

TARELHO, J. P. G. **Atividade fotocatalítica de camadas de tio₂ otimizadas**. 2011. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.

TIBONI, M. **Produção de oligossacarídeos prebióticos a partir de diferentes pré-tratamentos de fitobiomassas**. 2015. 175 f. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Setor de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Paraná, 2015.

TIBONI, M.; GRZYBOWSKI, A.; PASSOS, M.; BARISON, A.; LIÃO, L.; CAMPOS, F.; PONTAROLO, R.; FONTANA, J. The use of dyed bacterial cellulose to monitor cellulase complex activity. **Cellulose**. v.19, n.6, p.1867-1877, 2012.

VANHULLE, S.; TROVASLET, M.; ENAUD, E.; LUCAS, M.; TAGHAVI, S.; VAN DER LELIE, D.; VAN AKEN, B.; FORET, M.; ONDERWATER, R. C. A.; WESENBERG, D.; AGATHOS, S. N.; SCHNEIDER, Y.-J.; CORBISIER, A.-M. Decolorization, cytotoxicity, and genotoxicity reduction during a combined ozonation/fungal treatment of dye-contaminated wastewater. **Environmental Science & Technology**. v.42, n.2, p.584-589, 2007.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; KUNITA, M. H.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**. v.168, n.2, p.722-730, 2011.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; MORAES, J. C. G.; GARCIA, E. E.; GAUZE, G. F.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes acid yellow 6, acid yellow 23, and acid red 18 on activated carbon from flamboyant pods. **Chemical Engineering Journal**. v.181–182, p.243-250, 2012.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**. v.83, n.4, p.1446-1456, 2011.

WANG, L.; WANG, A. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto n,o-carboxymethyl-chitosan. **Bioresource Technology**. v.99, n.5, p.1403-1408, 2008.

WON, S. W.; YUN, Y.-S. Biosorptive removal of reactive yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process. **Dyes and Pigments**. v.76, n.2, p.502-507, 2008.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.209, n.0, p.172-184, 2014.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. **Water, Air, and Soil Pollution**. v.223, n.8, p.5267-5282, 2012.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; ANG, M. Removal of cationic dye methylene blue (mb) from aqueous solution by ground raw and base modified pine cone powder. **Environmental Earth Sciences**. v.71, n.4, p.1507-1519, 2013.

YAMADA, M.; AMANO, Y.; HORIKAWA, E.; NOZAKI, K.; KANDA, T. Mode of action of cellulases on dyed cotton with a reactive dye. **Biosci Biotechnol Biochem**. v.69, n.1, p.45-50, 2005.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.287, n.1, p.25-34, 2005.

YAŞAR, F.; TOĞRUL, H.; ARSLAN, N. Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel. **Journal of Food Engineering**. v.81, n.1, p.187-199, 2007.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A.; PERALTA-ZAMORA, P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**. v.33, n.5, p.1039-1043, 2010.

ZHANG, S. J.; YANG, M.; YANG, Q. X.; ZHANG, Y.; XIN, B. P.; PAN, F. Biosorption of reactive dyes by the mycelium pellets of a new isolate of penicillium oxalicum. **Biotechnology Letters**. v.25, n.17, p.1479-1482, 2003.

ZHANG, Z.; O'HARA, I. M.; KENT, G. A.; DOHERTY, W. O. S. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**. v.42, p.41-49, 2013.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Curvas Analíticas

A seguir serão apresentadas as curvas analíticas utilizadas para determinação da concentração de corante em solução para cada um dos corantes utilizados neste trabalho.

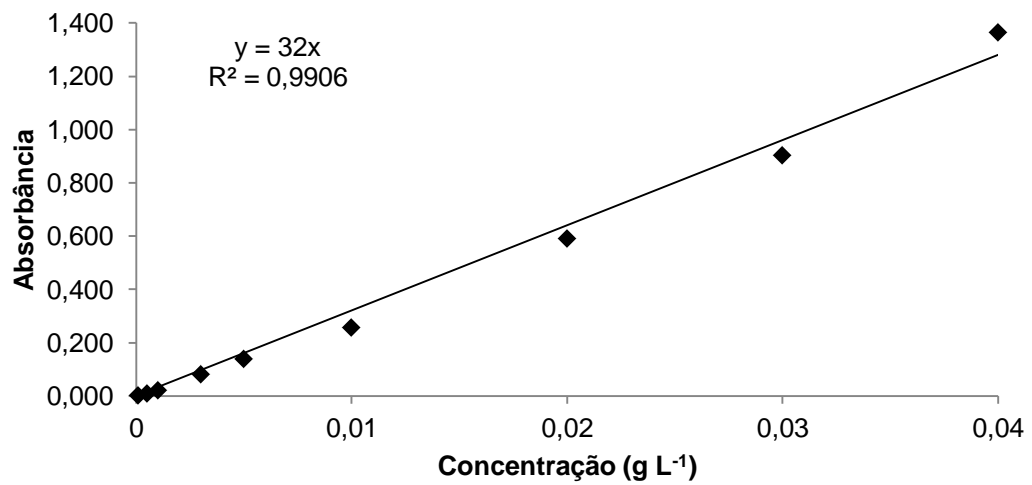


Figura 1 – Curva Analítica para o corante BR 18:1 em meio aquoso, $\lambda = 486$ nm

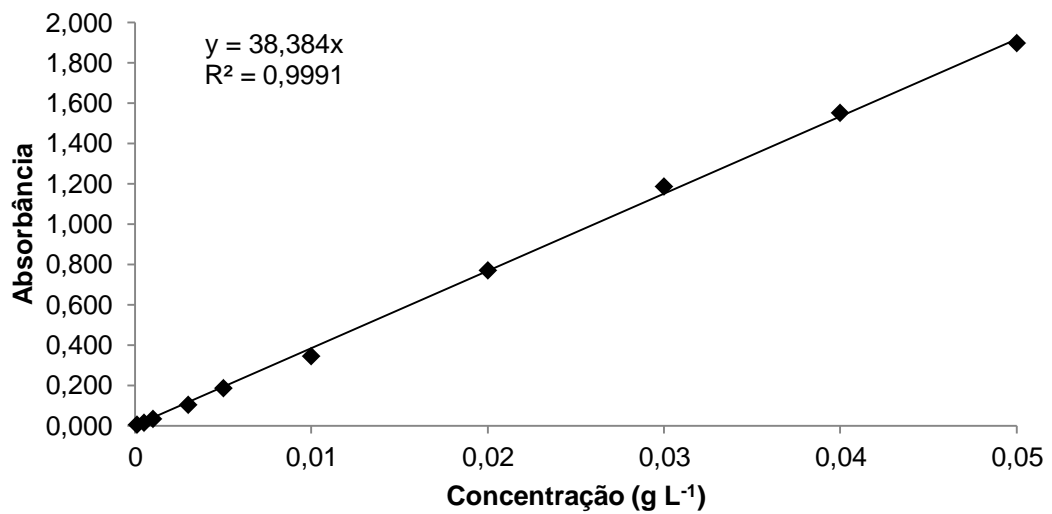


Figura 2 - Curva Analítica para o corante BY 28 em meio aquoso, $\lambda = 438$ nm

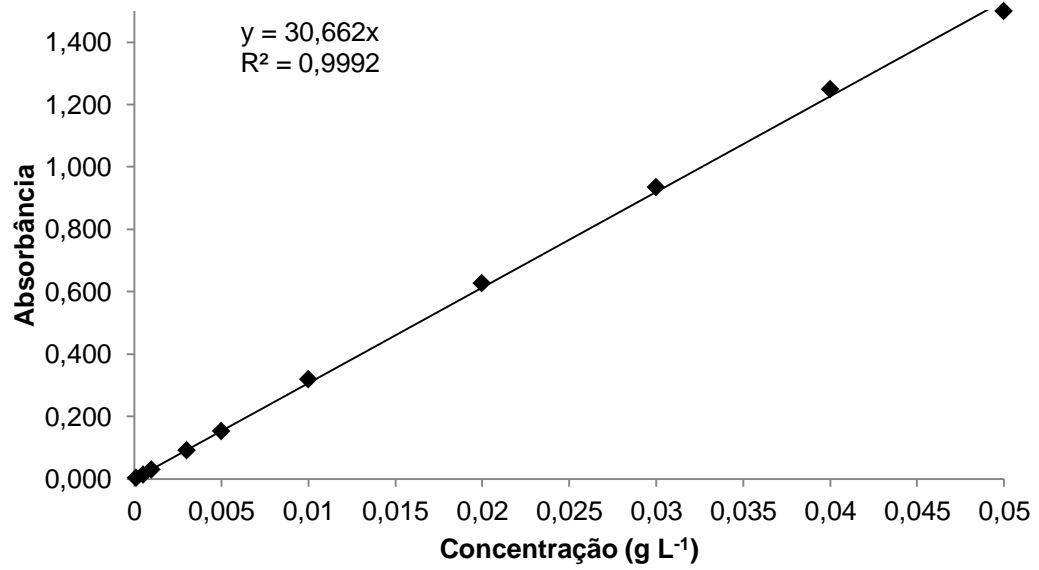


Figura 3 - Curva Analítica para o corante RB 5 em meio aquoso, $\lambda = 596 \text{ nm}$

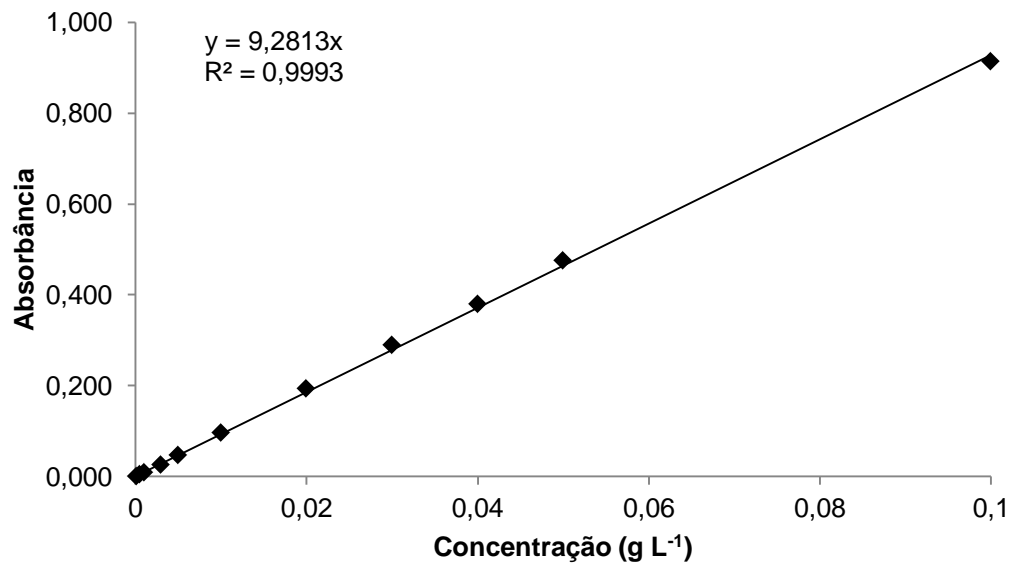


Figura 4 - Curva Analítica para o corante RB 19 em meio aquoso, $\lambda = 590 \text{ nm}$

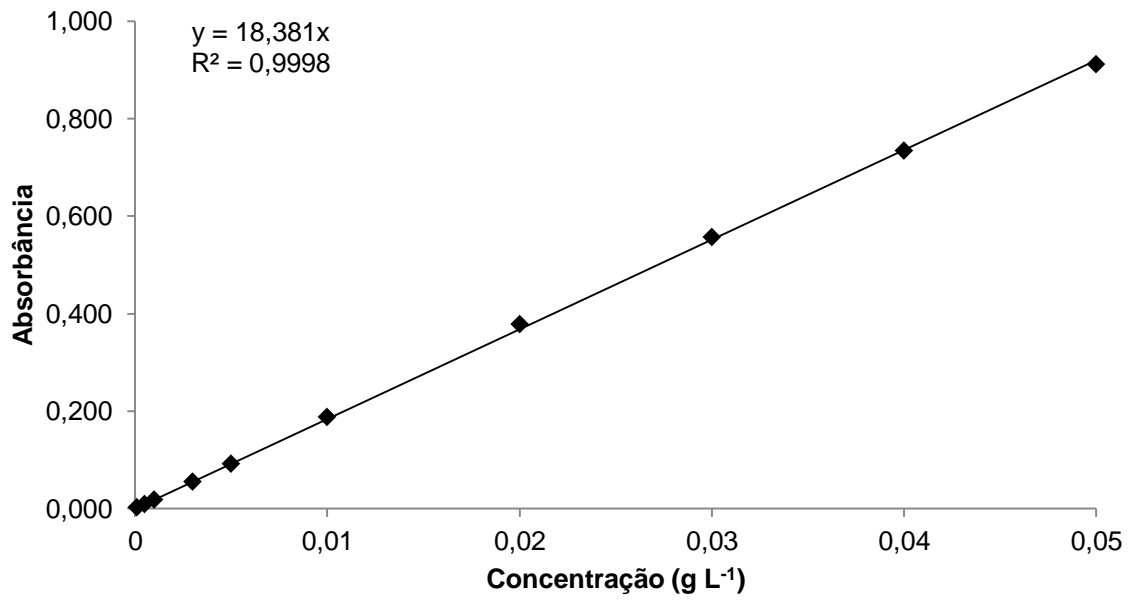


Figura 5 - Curva Analítica para o corante AmR em meio aquoso, $\lambda = 415$ nm

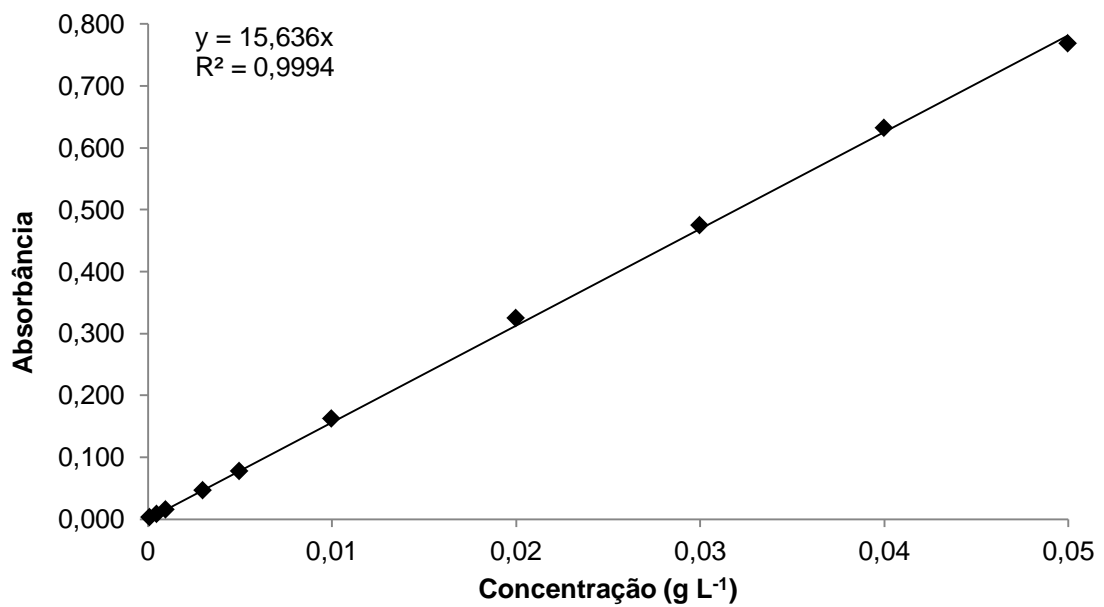


Figura 6 - Curva Analítica para o corante AmL em meio aquoso, $\lambda = 414$ nm

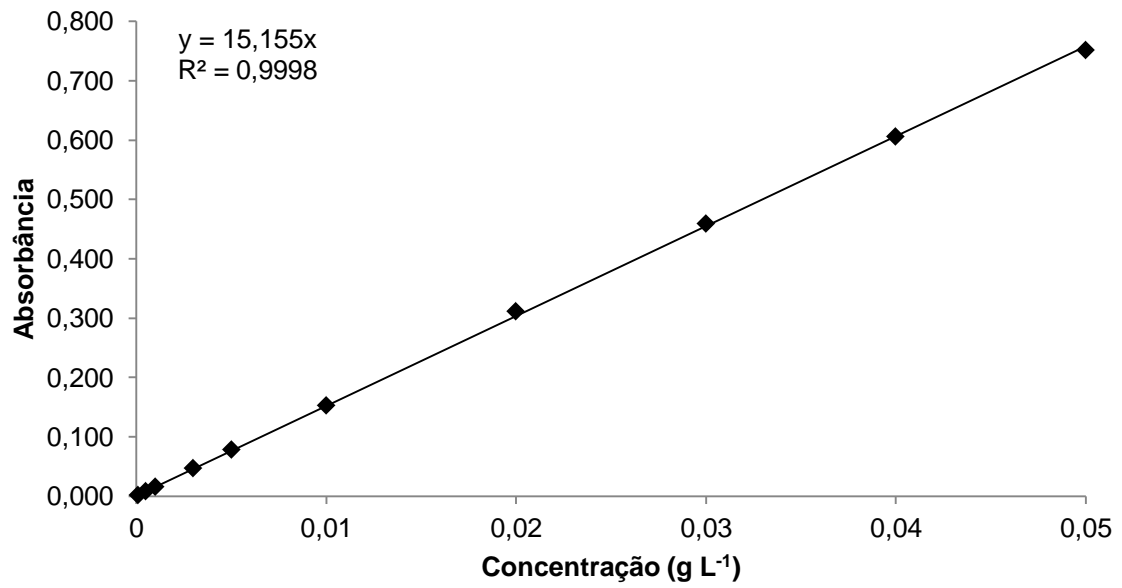


Figura 7 - Curva Analítica para o corante AzL em meio aquoso, $\lambda = 609 \text{ nm}$

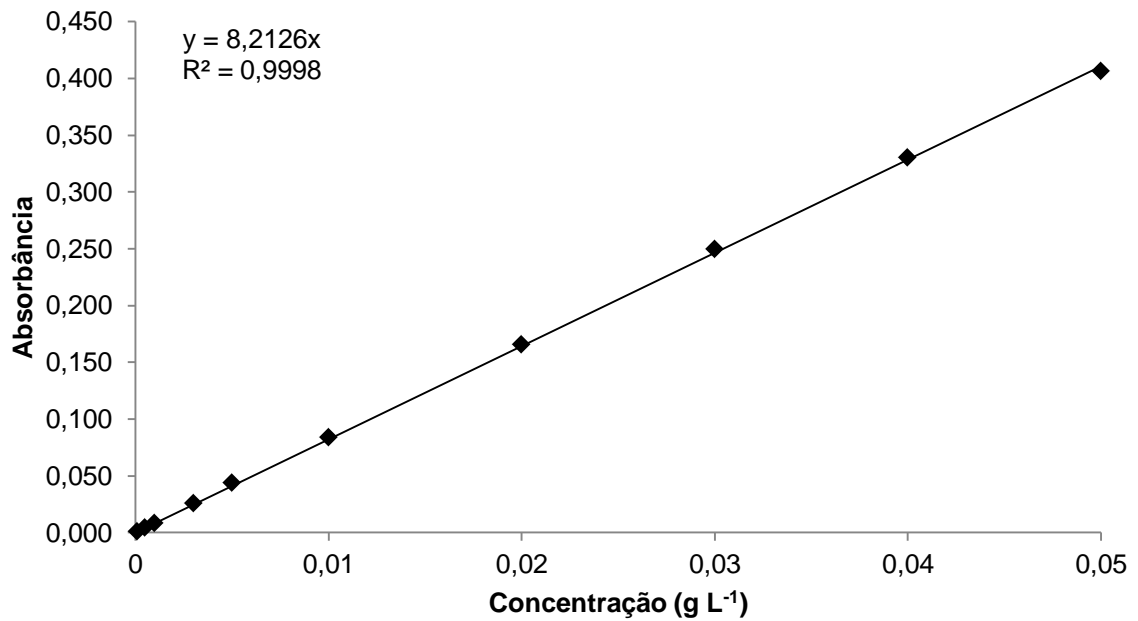


Figura 8 - Curva Analítica para o corante VmL em meio aquoso, $\lambda = 524 \text{ nm}$

APÊNDICE B – Absortividade Molar

O parâmetro de Absortividade Molar (ϵ) também conhecido como coeficiente de extinção molar é a capacidade de um mol de substância em absorver luz a um dado comprimento de onda, ou seja, o quão fortemente uma substância absorve radiação a uma determinada frequência desta. É uma propriedade intrínseca da substância e pode variar conforme sua natureza, o comprimento de onda analisado, o solvente utilizado e o pH da solução.

Para a determinação deste parâmetro utilizamos a Lei de Lambert-Beer, apresentada a seguir.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot b$$

Em que A é a absorção da radiação, ϵ é a absortividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), c é a concentração da solução (mol L^{-1}) e b o caminho óptico (cm) percorrido. Alguns dos corantes avaliados neste trabalho não puderam ter sua absortividade molar calculada devido a falta de informação quanto sua estrutura e massa molecular.

APÊNDICE C – Tabelas de Parâmetros cinéticos calculados a partir de diversos modelos teóricos

Tabela 1 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem, parâmetros calculados para diferentes concentrações iniciais de corante a temperatura de 25 °C

Corante	Concentração (mg L ⁻¹)	25 °C			R ²
		k ₁ (min ⁻¹)	q _{e exp} (mg g ⁻¹)	q _{e calc} (mg g ⁻¹)	
BR 18.1	100	0,0019	19,608	0,417	0,5176
	200	0,0030	39,063	2,445	0,7270
	300	0,0021	58,140	6,278	0,5491
	400	0,0023	76,923	11,044	0,6522
	500	0,0022	95,238	14,235	0,6965
BY 28	100	0,0021	17,575	2,607	0,8590
	200	0,0020	29,940	4,046	0,8106
	300	0,0019	37,313	7,352	0,8589
	400	0,0020	43,478	8,662	0,9273
	500	0,0020	43,478	8,366	0,8554
RB 5	100	0,0027	19,763	1,032	0,6199
	200	0,0022	39,526	5,176	0,6317
	300	0,0022	59,172	10,633	0,6714
	400	0,0021	78,740	21,424	0,7270
	500	0,0021	98,039	27,941	0,7328
RB 19	100	0,0022	19,531	0,756	0,7107
	200	0,0021	38,760	3,810	0,6221
	300	0,0022	58,480	6,143	0,6812
	400	0,0020	78,125	13,917	0,6881
	500	0,0020	96,154	19,290	0,7057
AzL	100	0,0020	19,646	1,676	0,3780
	200	0,0020	39,526	5,353	0,4567
	300	0,0021	59,172	15,597	0,6805
	400	0,0020	78,125	28,571	0,8201
	500	0,0021	94,340	35,720	0,8716
AmR	100	0,0019	19,763	1,053	0,3323
	200	0,0021	39,683	3,637	0,4104
	300	0,0020	59,524	8,694	0,5158
	400	0,0020	79,365	17,502	0,6338
	500	0,0022	98,039	29,023	0,7635
AmL	100	0,0014	19,960	0,088	0,4599
	200	0,0010	40,000	0,254	0,3318
	300	0,0014	59,880	0,620	0,2789
	400	0,0460	79,365	24,378	0,9712
	500	0,0029	99,010	4,973	0,5745
VmL	100	0,0015	19,841	5,021	0,7243
	200	0,0021	39,526	2,321	0,5696
	300	0,0026	59,172	1,089	0,5957
	400	0,1770	78,740	6,514	0,9715
	500	0,0030	98,039	6,066	0,7066

Tabela 2 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem, parâmetros calculados para diferentes concentrações iniciais de corante a temperatura de 35 °C

Corante	Concentração (mg L ⁻¹)	35 °C			R ²
		k ₁ (min ⁻¹)	q _{e exp} (mg g ⁻¹)	q _{e calc} (mg g ⁻¹)	
BR 18.1	100	0,0016	19,531	0,096	0,1300
	200	0,0026	39,063	0,431	0,5372
	300	0,0168	58,480	2,722	0,8553
	400	0,0025	77,519	3,518	0,6411
	500	0,0020	97,087	9,542	0,6344
BY 28	100	0,0025	17,668	3,430	0,7663
	200	0,0014	29,326	4,301	0,3190
	300	0,0022	35,211	6,000	0,7583
	400	0,0014	36,496	3,059	0,1435
	500	0,0023	40,984	3,567	0,7575
RB 5	100	0,0023	19,763	1,917	0,5916
	200	0,0021	39,683	4,168	0,6671
	300	0,0021	59,524	9,963	0,7373
	400	0,0020	79,365	18,258	0,7863
	500	0,0020	99,010	25,399	0,7765
RB 19	100	0,0022	19,194	0,546	0,6266
	200	0,0022	39,063	4,389	0,7856
	300	0,0025	58,140	8,471	0,8209
	400	0,0021	77,519	19,231	0,8540
	500	0,0021	96,154	22,125	0,8520
AzL	100	0,0021	19,802	1,135	0,4965
	200	0,0023	39,526	4,187	0,6368
	300	0,0023	59,172	9,279	0,7015
	400	0,0022	78,740	21,325	0,8249
	500	0,0020	98,039	31,246	0,8721
AmR	100	0,0023	19,881	2,337	0,5139
	200	0,0022	39,683	2,474	0,5160
	300	0,0021	59,524	6,554	0,5928
	400	0,0021	79,365	13,763	0,6727
	500	0,0020	99,010	19,572	0,6905
AmL	100	0,0019	19,841	0,523	0,3386
	200	0,0020	39,683	3,050	0,4412
	300	0,0025	59,172	6,397	0,5960
	400	0,0020	79,365	13,580	0,6142
	500	0,0020	99,010	22,883	0,6944
VmL	100	0,0020	19,455	0,775	0,3920
	200	0,0021	39,216	3,121	0,4683
	300	0,0022	58,824	6,831	0,5836
	400	0,0020	78,740	14,475	0,6798
	500	0,0021	98,039	23,653	0,7881

Tabela 3 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem, parâmetros calculados para diferentes concentrações iniciais de corante a temperatura de 45 °C

Corante	Concentração (mg L ⁻¹)	45 °C			
		k ₁ (min ⁻¹)	q _{e exp} (mg g ⁻¹)	q _{e calc} (mg g ⁻¹)	R ²
BR 18.1	100	NC	NC	NC	NC
	200	NC	NC	NC	NC
	300	NC	NC	NC	NC
	400	NC	NC	NC	NC
	500	NC	NC	NC	NC
BY 28	100	NC	NC	NC	NC
	200	NC	NC	NC	NC
	300	NC	NC	NC	NC
	400	NC	NC	NC	NC
	500	NC	NC	NC	NC
RB 5	100	0,0025	19,841	2,018	0,5698
	200	0,0028	39,683	1,827	0,6029
	300	0,0022	59,524	4,850	0,6556
	400	0,0022	79,365	10,202	0,7237
	500	0,0023	99,010	16,361	0,7880
RB 19	100	0,0026	19,724	0,983	0,7523
	200	0,0022	39,216	2,494	0,7496
	300	0,0029	58,480	4,901	0,8600
	400	0,0022	78,125	9,304	0,8036
	500	0,0021	97,087	15,221	0,8206
AzL	100	0,0020	19,802	1,569	0,4328
	200	0,0035	39,370	1,125	0,6114
	300	0,0026	59,172	4,781	0,5974
	400	0,0021	79,365	9,455	0,6837
	500	0,0025	98,039	20,279	0,9359
AmR	100	0,0020	19,920	4,220	0,3862
	200	0,0192	39,683	3,105	0,8374
	300	0,0020	59,524	3,126	0,5541
	400	0,0020	79,365	7,327	0,5545
	500	0,0026	99,010	6,848	0,6624
AmL	100	0,0027	19,881	0,221	0,4705
	200	0,0023	39,841	0,269	0,4175
	300	0,0020	59,524	2,244	0,4544
	400	0,0021	79,365	9,465	0,5943
	500	0,0022	99,010	13,594	0,6914
VmL	100	0,0021	19,802	1,982	0,6074
	200	0,0024	39,216	3,633	0,6248
	300	0,0022	58,824	5,649	0,6447
	400	0,0022	78,740	8,697	0,7332
	500	0,0027	98,039	13,193	0,9197

NOTA: NC - valores não puderam ser calculados por falta de ajuste ao modelo

Tabela 4 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem, parâmetros calculados para diferentes concentrações iniciais de corante a temperatura de 25 °C

Corante	Concentração (mg L ⁻¹)	25 °C			
		k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{e exp} (mg g ⁻¹)	q _{e calc} (mg g ⁻¹)	R ²
BR 18.1	100	0,0365	19,517	19,608	1,0000
	200	0,0069	38,754	39,063	1,0000
	300	0,0023	57,558	58,140	1,0000
	400	0,0012	75,144	76,9223	1,0000
	500	0,0010	92,313	95,238	1,0000
BY 28	100	0,0039	16,411	17,575	1,0000
	200	0,0026	28,312	29,940	1,0000
	300	0,0013	34,256	37,313	1,0000
	400	0,0011	39,328	43,478	0,9998
	500	0,0011	39,313	43,478	0,9895
RB 5	100	0,0144	19,727	19,763	1,0000
	200	0,0027	39,178	39,526	1,0000
	300	0,0012	58,412	59,172	0,9999
	400	0,0005	77,257	78,740	0,9999
	500	0,0004	95,969	98,039	0,9999
RB 19	100	0,0145	19,202	19,531	1,0000
	200	0,0026	37,650	38,760	1,0000
	300	0,0016	56,165	58,480	1,0000
	400	0,0007	73,932	78,125	0,9999
	500	0,0005	90,567	96,154	0,9999
AzL	100	0,0053	19,470	19,646	0,9998
	200	0,0018	38,871	39,526	0,9998
	300	0,0006	56,729	59,172	0,9998
	400	0,0003	71,252	78,125	1,0000
	500	0,0003	84,695	94,340	0,9999
AmR	100	0,0081	19,650	19,763	0,9998
	200	0,0024	39,340	39,683	0,9998
	300	0,0012	58,741	59,524	0,9998
	400	0,0006	77,824	79,365	0,9998
	500	0,0003	96,153	98,039	0,9999
AmL	100	0,1976	19,930	19,960	1,0000
	200	0,0962	39,872	40,000	1,0000
	300	0,0268	59,682	59,880	1,0000
	400	0,0092	79,400	79,365	1,0000
	500	0,0022	97,452	99,010	1,0000
VmL	100	0,0643	19,801	19,841	1,0000
	200	0,0364	39,495	39,526	1,0000
	300	0,0155	59,128	59,172	1,0000
	400	0,0095	78,831	78,740	1,0000
	500	0,0023	97,863	98,039	1,0000

Tabela 5 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem, parâmetros calculados para diferentes concentrações iniciais de corante a temperatura de 35 °C

Corante	Concentração (mg L ⁻¹)	35 °C			R ²
		k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{e exp} (mg g ⁻¹)	q _{e calc} (mg g ⁻¹)	
BR 18.1	100	0,1214	19,517	19,531	1,0000
	200	0,0379	39,001	39,063	1,0000
	300	0,0254	58,289	58,480	1,0000
	400	0,0041	76,882	77,519	1,0000
	500	0,0015	94,739	97,087	1,0000
BY 28	100	0,0039	17,632	17,668	0,9998
	200	0,0021	28,605	29,326	0,9995
	300	0,0021	35,055	35,211	0,9999
	400	0,0068	36,803	36,496	0,9995
	500	0,0164	41,323	40,984	0,9999
RB 5	100	0,0082	19,604	19,763	1,0000
	200	0,0035	39,047	39,683	1,0000
	300	0,0013	57,758	59,524	1,0000
	400	0,0007	75,369	79,365	1,0000
	500	0,0004	93,803	99,010	1,0000
RB 19	100	0,0265	19,004	19,194	1,0000
	200	0,0035	37,968	39,063	1,0000
	300	0,0017	56,149	58,140	1,0000
	400	0,0007	71,881	77,519	1,0000
	500	0,0006	89,144	96,154	1,0000
AzL	100	0,0160	19,697	19,802	1,0000
	200	0,0032	39,065	39,526	1,0000
	300	0,0014	57,972	59,172	1,0000
	400	0,0005	74,264	78,740	1,0000
	500	0,0004	90,467	98,039	1,0000
AmR	100	0,0320	19,820	19,881	1,0000
	200	0,0053	39,443	39,683	1,0000
	300	0,0020	58,717	59,524	1,0000
	400	0,0009	77,267	79,365	1,0000
	500	0,0006	95,626	99,010	0,9999
AmL	100	0,0214	19,791	19,841	1,0000
	200	0,0038	39,334	39,683	1,0000
	300	0,0018	58,666	59,172	0,9999
	400	0,0009	77,460	79,365	0,9999
	500	0,0005	95,088	99,010	0,9999
VmL	100	0,0138	19,338	19,455	1,0000
	200	0,0034	38,927	39,216	0,9999
	300	0,0018	58,137	58,824	1,0000
	400	0,0009	76,580	78,740	1,0000
	500	0,0005	93,945	98,039	1,0000

Tabela 6 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem, parâmetros calculados para diferentes concentrações iniciais de corante a temperatura de 45 °C

Corante	Concentração (mg L ⁻¹)	45 °C			
		k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{e exp} (mg g ⁻¹)	q _{e calc} (mg g ⁻¹)	R ²
BR 18.1	100	0,3556	19,485	19,493	1,0000
	200	0,0291	38,892	38,911	1,0000
	300	0,0214	58,061	58,140	1,0000
	400	0,0483	77,156	76,923	1,0000
	500	0,0190	96,460	96,154	1,0000
BY 28	100	0,0123	16,989	17,361	1,0000
	200	0,0178	28,341	27,933	0,9997
	300	0,0109	31,458	30,769	0,9991
	400	0,1728	35,212	34,722	0,9986
	500	0,0992	36,628	36,900	0,9989
RB 5	100	0,0303	19,794	19,841	1,0000
	200	0,0083	39,534	39,683	1,0000
	300	0,0031	58,879	59,524	1,0000
	400	0,0014	77,618	79,365	1,0000
	500	0,0008	96,126	99,010	1,0000
RB 19	100	0,0166	19,595	19,724	1,0000
	200	0,0065	38,793	39,216	1,0000
	300	0,0032	57,646	58,480	1,0000
	400	0,0016	76,099	78,125	1,0000
	500	0,0009	93,108	97,087	1,0000
AzL	100	0,0206	19,737	19,802	1,0000
	200	0,0094	39,346	39,370	1,0000
	300	0,0024	58,819	59,172	1,0000
	400	0,0015	77,879	79,365	1,0000
	500	0,0007	92,861	98,039	0,9999
AmR	100	0,0542	19,885	19,920	1,0000
	200	0,0179	39,674	39,683	1,0000
	300	0,0036	58,712	59,524	1,0000
	400	0,0018	78,167	79,365	1,0000
	500	0,0020	98,180	99,010	1,0000
AmL	100	0,0438	19,852	19,881	1,0000
	200	0,0339	39,797	39,841	1,0000
	300	0,0060	59,247	59,524	1,0000
	400	0,0014	78,317	79,365	1,0000
	500	0,0010	96,911	99,010	1,0000
VmL	100	0,0311	19,732	19,802	1,0000
	200	0,0036	38,872	39,216	1,0000
	300	0,0026	58,101	58,824	1,0000
	400	0,0017	77,471	78,740	1,0000
	500	0,0011	95,049	98,039	1,0000

Tabela 7 - Modelo cinético de difusão intrapartícula, parâmetros calculados para diferentes concentrações iniciais de corante a temperatura de 25°C

Corante	Concentração (mg L ⁻¹)	25 °C			
		k _{in,1}	R ² ₁	k _{in,2}	R ² ₂
BR 18.1	100	0,343	0,5263	0,005	0,6571
	200	2,647	0,9204	0,021	0,8132
	300	5,255	0,9753	0,314	0,9536
	400	7,700	0,9922	0,279	0,9922
	500	7,379	0,9880	0,457	0,9283
BY 28	100	0,559	1,0000	0,045	0,9156
	200	1,100	0,9935	0,065	0,9815
	300	1,381	0,9995	0,127	0,9791
	400	1,448	0,9975	0,173	0,9990
	500	1,923	0,9893	0,163	0,8170
RB 5	100	1,348	0,9436	0,033	0,9080
	200	3,461	0,9850	0,137	0,9383
	300	4,915	0,9895	0,370	0,9489
	400	5,640	0,9295	0,959	0,8840
	500	7,241	0,9693	1,312	0,8773
RB 19	100	0,285	0,7102	0,010	0,7430
	200	1,370	0,9658	0,035	0,9190
	300	2,184	0,9425	0,082	0,9391
	400	3,277	0,9766	0,128	0,9407
	500	4,237	0,9722	0,178	0,9691
AzL	100	2,278	0,9978	0,048	0,8959
	200	4,068	0,9897	0,266	0,8364
	300	5,690	0,9953	1,020	0,9274
	400	6,315	0,9970	1,591	0,9665
	500	7,435	0,9978	1,851	0,9683
AmR	100	2,585	0,9706	0,003	0,6747
	200	5,097	0,9881	0,134	0,7718
	300	6,829	0,9951	0,471	0,8589
	400	8,459	0,9996	1,035	0,9189
	500	10,224	0,9984	1,783	0,9557
AmL	100	0,029	0,1400	0,001	0,6879
	200	0,275	0,7602	0,001	0,7147
	300	1,516	0,8957	0,008	0,6689
	400	3,406	0,7806	0,029	0,9273
	500	7,288	0,9652	0,150	0,7843
VmL	100	0,148	0,7046	0,004	0,9839
	200	0,550	0,9021	0,020	0,9595
	300	1,088	0,9376	0,042	0,7985
	400	2,302	0,8716	0,074	0,7754
	500	5,028	0,9576	0,368	0,8602

Tabela 8 - Modelo cinético de difusão intrapartícula, parâmetros calculados para diferentes concentrações iniciais de corante a temperatura de 35°C

Corante	Concentração (mg L ⁻¹)	35 °C			
		k _{in,1}	R ² ₁	k _{in,2}	R ² ₂
BR 18.1	100	0,196	0,7976	0,003	0,4370
	200	0,598	0,9977	0,022	0,9165
	300	0,666	0,8596	0,007	0,3694
	400	2,938	0,9538	0,025	0,8117
	500	4,059	0,9401	0,226	0,9615
BY 28	100	0,581	0,7125	0,047	0,6997
	200	1,467	0,9389	0,102	0,8115
	300	1,976	0,8726	0,083	0,7751
	400	1,923	0,9957	0,022	0,6851
	500	2,729	0,9837	0,415	0,8759
RB 5	100	1,861	0,9666	0,088	0,9404
	200	3,479	0,9782	0,184	0,9747
	300	5,689	0,9835	0,425	0,9731
	400	7,452	0,9786	0,782	0,9760
	500	9,600	0,9880	1,109	0,9752
RB 19	100	0,846	0,8837	0,007	0,7685
	200	2,561	0,9473	0,166	0,9603
	300	4,820	0,9814	0,332	0,9375
	400	6,578	0,9937	0,761	0,9607
	500	8,330	0,9950	0,728	0,9934
AzL	100	1,497	0,9102	0,023	0,8751
	200	3,278	0,9724	0,221	0,9213
	300	5,203	0,9850	0,478	0,9204
	400	6,267	0,9821	0,658	0,8526
	500	7,527	0,9866	1,634	0,9728
AmR	100	1,051	0,8815	0,003	0,6702
	200	3,086	0,9593	0,099	0,8527
	300	4,881	0,9840	0,293	0,9443
	400	6,551	0,9992	0,681	0,9206
	500	8,696	0,9922	0,627	0,9589
AmL	100	1,465	0,9639	0,017	0,7135
	200	3,739	0,9872	0,104	0,7876
	300	5,248	0,9938	0,326	0,8865
	400	6,470	0,9919	0,723	0,8770
	500	8,133	0,9969	1,305	0,9189
VmL	100	1,361	0,8596	0,003	0,7972
	200	3,067	0,8434	0,120	0,8655
	300	5,389	0,9927	0,355	0,9013
	400	7,259	0,9925	0,773	0,9431
	500	7,526	0,9979	1,380	0,9568

Tabela 9 - Modelo cinético de difusão intrapartícula, parâmetros calculados para diferentes concentrações iniciais de corante a temperatura de 45°C

Corante	Concentração (mg L ⁻¹)	45 °C			
		k _{in,1}	R ² ₁	k _{in,2}	R ² ₂
BR 18.1	100	0,233	0,7371	0,053	0,3938
	200	2,143	0,7069	0,051	0,4694
	300	3,579	0,7749	0,031	0,4682
	400	2,845	0,8240	0,027	0,7894
	500	4,951	0,8324	0,010	0,4653
BY 28	100	NC	NC	NC	NC
	200	NC	NC	NC	NC
	300	NC	NC	NC	NC
	400	NC	NC	NC	NC
	500	NC	NC	NC	NC
RB 5	100	0,836	0,9055	0,023	0,8758
	200	2,313	0,9187	0,094	0,9250
	300	4,489	0,9433	0,230	0,9677
	400	6,552	0,9763	0,454	0,9575
	500	7,994	0,9921	0,692	0,9778
RB 19	100	0,846	0,8837	0,007	0,7685
	200	2,561	0,9473	0,166	0,9603
	300	4,820	0,9814	0,332	0,9375
	400	6,578	0,9937	0,761	0,9607
	500	8,330	0,9950	0,728	0,9934
AzL	100	1,493	0,8735	0,015	0,9333
	200	2,785	0,9209	0,046	0,8887
	300	5,174	0,8286	0,191	0,9112
	400	6,230	0,9490	0,468	0,9450
	500	6,370	0,9548	1,008	0,9811
AmR	100	0,878	0,7910	0,006	0,3344
	200	2,712	0,8118	0,013	0,8265
	300	4,876	0,8968	0,136	0,7465
	400	7,977	0,9030	0,585	0,9983
	500	8,950	0,9194	0,267	0,9301
AmL	100	0,993	0,9295	0,001	0,8530
	200	1,898	0,7222	0,002	0,8956
	300	4,435	0,9047	0,064	0,7930
	400	6,781	0,9603	0,525	0,9412
	500	7,973	0,9904	0,610	0,8723
VmL	100	0,933	0,7751	0,014	0,7736
	200	2,926	0,9315	0,199	0,8241
	300	4,400	0,9359	0,299	0,9100
	400	4,918	0,9041	0,455	0,9570
	500	4,555	0,8759	0,569	0,9708

NOTA: NC – Valores não puderam ser calculados por falta de ajuste ao modelo

APÊNDICE D – Curvas analíticas para teste de regeneração das matrizes adsorventes

A seguir serão apresentadas as curvas analíticas utilizadas para determinação da concentração do corante BR 18:1 em solução aquosa e ácida e do corante RB 5 em solução aquosa e básica.

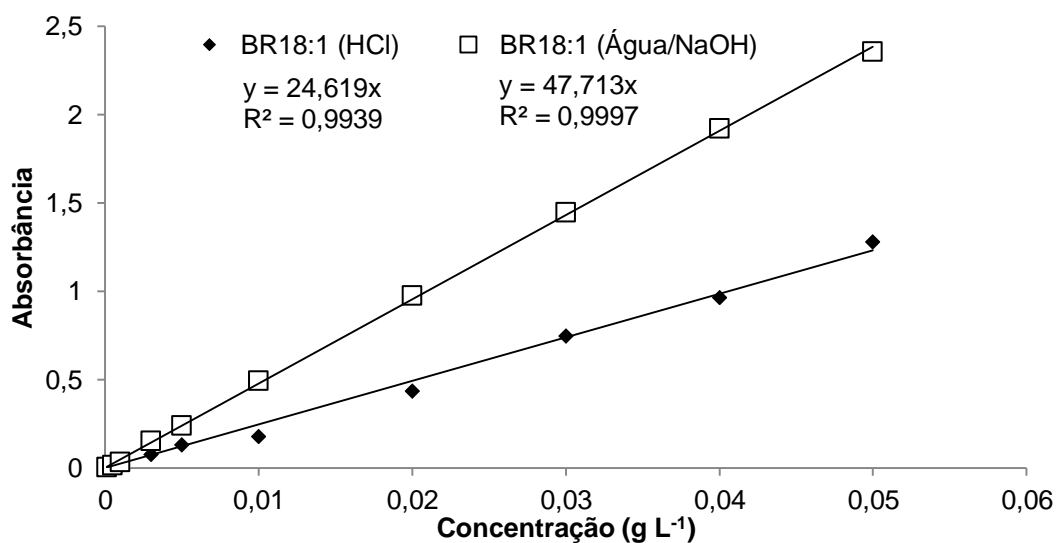


Figura 9 - Curvas Analíticas para o corante BR 18:1 em meio aquoso ($\lambda_{\text{máx}}=486$ nm) e ácido ($\lambda_{\text{máx}}=497$ nm)

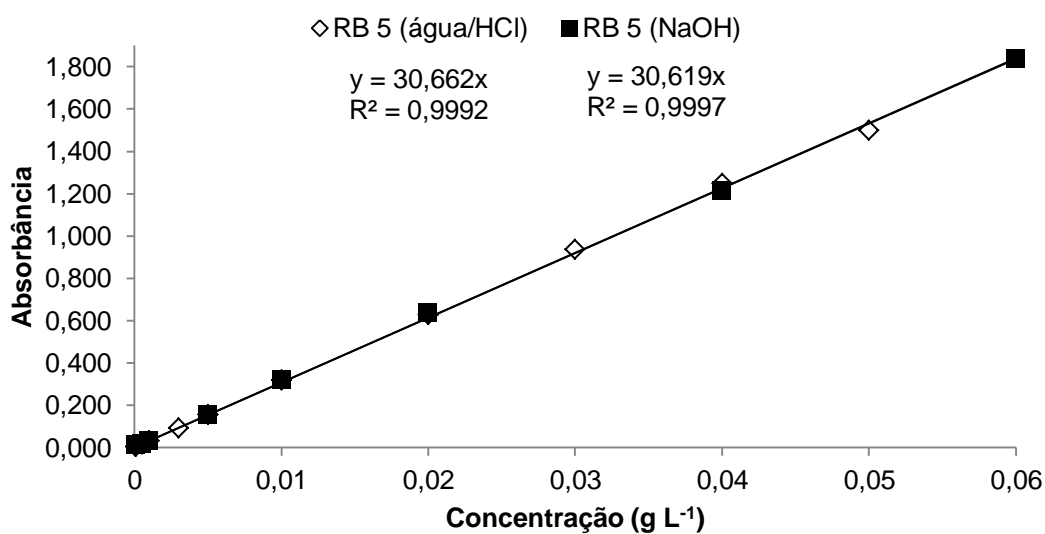


Figura 10 - Curvas Analíticas para o corante RB 5 em meio aquoso ($\lambda_{\text{máx}}=596$ nm) e básico ($\lambda_{\text{máx}}=617$ nm)