



MOHANA ZORKOT CARVALHO

**APROVEITAMENTO DO RESÍDUO SÓLIDO DE
MAMONA PROVENIENTE DA CADEIA
PRODUTIVA DO BIODIESEL COMO
ADSORVENTE ALTERNATIVO**

LAVRAS - MG

2013

MOHANA ZORKOT CARVALHO

**APROVEITAMENTO DO RESÍDUO SÓLIDO DE MAMONA
PROVENIENTE DA CADEIA PRODUTIVA DO BIODIESEL COMO
ADSORVENTE ALTERNATIVO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

LAVRAS - MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Carvalho, Mohana Zorkot.

Aproveitamento do resíduo sólido de mamona proveniente da
cadeia produtiva do biodiesel como adsorvente alternativo / Mohana
Zorkot Carvalho. – Lavras : UFLA, 2013.

89 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Biosorvente. 2. Tropaeolina. 3. Verde malaquita. 4. Torta de
mamona. 5. Adsorção. 6. Corantes. I. Universidade Federal de
Lavras. II. Título.

CDD – 547.860453

MOHANA ZORKOT CARVALHO

**APROVEITAMENTO DO RESÍDUO SÓLIDO DE MAMONA
PROVENIENTE DA CADEIA PRODUTIVA DO BIODIESEL COMO
ADSORVENTE ALTERNATIVO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 28 de fevereiro de 2013.

Dra. Fabiane de Oliveira Cantão Fonseca UFLA

Dra. Iara do Rosário Guimarães UFLA

Dra. Zuy Maria Magriotis

Orientadora

LAVRAS – MG

2013

A minha família:

À minha mãe e ao meu irmão, Alencar, pelo amor incondicional e por sempre acreditarem nos meus ideais.

Às minhas tias, Fátima e Leila, que tanto oraram e me incentivaram nesta jornada.

Ao meu tio Gibran, por ser meu exemplo de vida.

Aos meus primos, Júnior, Gabriel e Sophia, que fizeram minha caminhada mais doce e feliz.

Ao meu namorado, Daniel, pelo carinho, companheirismo e por ser responsável por mais esta vitória conquistada.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meu caminho, por sempre atender as minhas preces nos momentos difíceis e por permitir mais esta vitória.

A Zuy, pela orientação, paciência, por ter confiado em mim para a realização deste trabalho e por ser meu exemplo de pessoa e profissional.

Aos meninos Fernanda, Ricardo, Priscila e Marco, que se tornaram meus grandes amigos. Obrigada por tudo que fizeram por mim. Sem vocês este trabalho não teria sido possível!

Aos professores dos Departamentos de Química e de Educação, pelos ensinamentos tão necessários para meu crescimento pessoal e profissional.

A minha mãe lavrense, Adelir, pelos bons conselhos e por nunca permitir que eu desistisse.

Ao G-óleo, pelo fornecimento da torta de mamona.

Às minhas companheiras de república, Fran, Mariane e Taty, pelo incentivo e amizade.

A Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pelo financiamento do projeto e a concessão da bolsa de pesquisa.

"Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor,
mas lutamos para que o melhor fosse feito.
Não somos o que deveríamos ser,
não somos o que iremos ser,
mas, Graças a Deus,
não somos o que éramos antes."

Martin Luther King

RESUMO

Neste trabalho, a torta de mamona (*Ricinus communis* L.), biomassa derivada da cadeia produtiva do biodiesel, foi empregada *in natura* (MN) e com tratamento térmico (MT), como adsorvente natural e de baixo custo para a remoção dos corantes verde malaquita (VM), um corante catiônico e tropaeolina (Tr), um azo-corante de natureza aniônica. Os materiais foram caracterizados por análise elementar, microscopia eletrônica de varredura (MEV), potencial zeta e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), verificando-se a natureza lignocelulósica, bem como a diferença entre MN e MT. Os ensaios cinéticos foram realizados a fim de verificar a influência dos parâmetros: concentração inicial do adsorvato, relação massa adsorvente/volume adsorvato e pH. Para o verde malaquita, as porcentagens máximas removidas nas melhores condições foram de 96,03% e de 90,04%, para MN e MT, respectivamente; já para a tropaeolina, foram de 49,43% e 53,46%, para MN e MT, respectivamente. As capacidades máximas de adsorção foram de 37,10; 33,54; 18,60 e 55,98 mg g⁻¹, para os sistemas VM/MN, VM/MT, Tr/MN e Tr/MT, respectivamente. As isotermas de adsorção foram construídas ajustando-se aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, tendo o último apresentado melhor adequação aos dados. A cinética foi de pseudossegunda ordem para todos os sistemas. Os aspectos termodinâmicos foram analisados.

Palavras-chave: Biosorvente. Corante. Adsorção.

ABSTRACT

In this work the castor bean cake (*Ricinus communis* L.), biomass derived from biodiesel production chain, was used *in natura* (MN) and thermally treated (MT), as an inexpensive natural adsorbent for the removal of dye malachite green (VM), a cationic dye and tropaeolin (Tr), an azo-dye of anionic nature. The materials were characterized by elemental analysis, scanning electron microscopy (SEM), zeta potential and absorption spectroscopy in the Fourier transform infrared region (FTIR), which verified the lignocellulosic nature and the difference among MT and MN. The kinetic experiments were performed in order to check the influence of the parameters: initial concentration of adsorbate, mass ratio adsorbent/volume adsorbate and pH. For malachite green, the maximum percentage removed in the best conditions were 96.03% and 90.04%, for MN and MT, respectively, while for the tropaeolin were 49.43% and 53.46% for MN and MT, respectively. The adsorption maximum capacities were 37.10; 33.54; 18.60 and 55.98 mg g⁻¹ for systems VM/MN, VM/MT, Tr/MN and Tr/MT, respectively. The adsorption isotherms were constructed adjusting to the Langmuir, Freundlich and Sips model, with the latter adjusted better to the data. The kinetics was pseudo-second order for all systems. The thermodynamic aspects were analyzed.

Keywords: Biosorbent. Dye. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | Estrutura química do corante azul índigo..... | 18 |
| Figura 2 | Utilização de corantes no Brasil | 23 |
| Figura 3 | Interação iônica entre o corante (D) e os grupos da fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000) | 24 |
| Figura 4 | Interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã (GUARATINI; ZANONI, 2000)..... | 24 |
| Figura 5 | Interação covalente entre um corante que contém grupos reativos (trazina) e grupos hidroxilas (celulose) na fibra de algodão (GUARATINI; ZANONI, 2000) | 25 |
| Figura 6 | Estrutura química do corante verde malaquita..... | 27 |
| Figura 7 | Tropaeolina (alaranjado II)..... | 28 |
| Figura 8 | Representação do processo de adsorção..... | 33 |
| Figura 9 | Mamona (<i>Ricinus communis</i> L.) | 44 |
| Figura 10 | Microscopia eletrônica de varredura para torta de mamona in natura (MN)..... | 53 |
| Figura 11 | Microscopia eletrônica de varredura para torta de mamona submetida ao tratamento térmico (MT)..... | 53 |
| Figura 12 | Material após o tratamento térmico (MT) e in natura (MN)..... | 59 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | | |
|------------|---|----|
| Gráfico 1 | Espectro de infravermelho de MN e MT..... | 54 |
| Gráfico 2 | Varição do potencial zeta da torta de mamona in natura (MN) e após tratamento térmico (MT)..... | 56 |
| Tabela 5 | Parâmetros utilizados no tempo de equilíbrio..... | 57 |
| Gráfico 3 | Cinética de adsorção de verde malaquita em MN e MT..... | 58 |
| Gráfico 4 | Cinética de adsorção de tropaeolina em MN e MT..... | 58 |
| Gráfico 5 | Influência da concentração inicial de verde malaquita em MN e MT..... | 61 |
| Gráfico 6 | Influência da concentração inicial de tropaeolina em MN e MT.. | 61 |
| Gráfico 7 | Influência da quantidade de massa de MN e MT na adsorção de verde malaquita..... | 63 |
| Gráfico 8 | Influência da quantidade de massa de MN e MT na adsorção de tropaeolina..... | 63 |
| Gráfico 9 | Influência do pH na remoção de verde malaquita por MN e MT . | 65 |
| Gráfico 10 | Influência do pH na remoção de tropaeolina por MN e MT..... | 66 |
| Gráfico 11 | Modelos de isotermas aplicados aos sistemas VM/MN, VM/MT, Tr/MN e Tr/MT..... | 68 |
| Gráfico 12 | Modelos cinéticos ajustados aos sistemas VM/MN, VM/MT, Tr/MN e Tr/M..... | 72 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabela 1 | Principais processos existentes para a remoção de corantes | 30 |
| Tabela 2 | Informações médias da produção de óleo vegetal e de tortas de oleaginosas com potencial para a produção de biodiesel | 43 |
| Tabela 3 | Produção de mamona em bagas pelas regiões brasileiras | 45 |
| Tabela 4 | Análise elementar da torta de mamona <i>in natura</i> (MN) | 52 |
| Tabela 6 | Parâmetros utilizados para a determinação da concentração inicial | 60 |
| Tabela 7 | Parâmetros utilizados para a determinação da massa de adsorvente | 62 |
| Tabela 8 | Parâmetros utilizados para a determinação do pH..... | 65 |
| Tabela 9 | Parâmetros utilizados para a construção das isotermas de adsorção | 67 |
| Tabela 10 | Parâmetros das isotermas de adsorção | 69 |
| Tabela 11 | Capacidade máxima de adsorção (Q _m) de alguns biosorventes descritos na literatura | 71 |
| Tabela 12 | Parâmetros cinéticos | 73 |
| Tabela 13 | Parâmetros termodinâmicos para adsorção de VM e Tr em MN e MT | 75 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO | 16 |
| 2.1 | A contaminação das águas e os riscos para o meio ambiente | 16 |
| 2.2 | Corantes naturais x corantes sintéticos | 17 |
| 2.3 | História dos corantes | 18 |
| 2.4 | Indústrias têxteis e seus efluentes | 19 |
| 2.5 | Estrutura dos corantes | 20 |
| 2.5.1 | Fixação dos corantes às fibras | 21 |
| 2.5.2 | Tipos de interação | 23 |
| 2.6 | Toxicidade dos corantes | 25 |
| 2.7 | Verde malaquita | 26 |
| 2.8 | Tropaeolina | 27 |
| 2.9 | Métodos de tratamentos em efluentes têxteis | 28 |
| 2.9.1 | Tratamento químico | 31 |
| 2.9.2 | Tratamento biológico | 31 |
| 2.9.3 | Tratamento físico | 32 |
| 2.10 | Adsorção | 32 |
| 2.10.1 | Isotermas de adsorção | 34 |
| 2.10.2 | Isoterma de Langmuir | 34 |
| 2.10.3 | Isoterma de Freundlich | 35 |
| 2.10.4 | Isoterma de Sips | 36 |
| 2.11 | Cinética de adsorção | 36 |
| 2.11.1 | Modelo de pseudoprimeira ordem | 37 |
| 2.11.2 | Modelo de pseudossegunda ordem | 37 |
| 2.11.3 | Modelo de difusão intrapartícula | 38 |
| 2.12 | Aspectos termodinâmicos | 38 |
| 2.13 | Adsorventes | 39 |
| 2.14 | Resíduos agrícolas e sua utilização como adsorvente | 40 |
| 2.14.1 | Biossorventes | 41 |
| 2.15 | Produção de biodiesel x produção de tortas | 41 |
| 2.15.1 | Torta de mamona (<i>Ricinus communis</i> L.) | 44 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODOS | 46 |
| 3.1 | Adsorvatos | 46 |
| 3.2 | Preparação do biossorvente | 46 |
| 3.3 | Tratamento térmico | 46 |
| 3.4 | Caracterização do biossorvente | 47 |
| 3.4.1 | Análise elementar | 47 |
| 3.4.2 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 47 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.4.3 | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier- FTIR..... | 48 |
| 3.4.4 | Potencial zeta | 48 |
| 3.5 | Ensaio de adsorção | 49 |
| 3.5.1 | Cinética de adsorção | 49 |
| 3.5.2 | Determinação do tempo de equilíbrio | 49 |
| 3.5.3 | Influência da concentração inicial..... | 50 |
| 3.5.4 | Influência da relação massa adsorvente/volume adsorvato..... | 50 |
| 3.5.5 | Influência do pH | 50 |
| 3.5.6 | Isoterma de adsorção..... | 51 |
| 3.5.7 | Estudo termodinâmico..... | 51 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 52 |
| 4.1 | Caracterizações dos biosorventes MN e MT | 52 |
| 4.1.1 | Análise elementar | 52 |
| 4.1.2 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 52 |
| 4.1.3 | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier | 54 |
| 4.1.4 | Potencial zeta | 56 |
| 4.2 | Ensaio de adsorção | 57 |
| 4.2.1 | Curva analítica | 57 |
| 4.2.2 | Tempo de equilíbrio..... | 57 |
| 4.2.3 | Influência da concentração inicial do adsorvato..... | 60 |
| 4.2.4 | Influência da relação massa do adsorvente/volume de adsorvato .. | 62 |
| 4.2.5 | Influência do pH | 64 |
| 4.3 | Isoterma de adsorção..... | 67 |
| 4.3.1 | Parâmetros cinéticos..... | 72 |
| 4.4 | Aspectos termodinâmicos | 74 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 77 |
| | REFERÊNCIAS | 79 |

1 INTRODUÇÃO

A água é essencial à vida, entretanto, sua disponibilidade e qualidade têm sido afetadas pela maneira incorreta de utilização, principalmente devido às grandes quantidades de resíduos agrícolas e industriais despejados, que levam à contaminação destes corpos hídricos.

Um dos problemas enfrentados pelas indústrias se refere à inexistência de um método adequado e eficiente de tratamento dos resíduos gerados. Sem alternativas apropriadas, os rejeitos são despejados nas águas, sem tratamento prévio, causando sérios problemas ambientais. Dentre os setores que contribuem nesse sentido, as indústrias têxteis são destacadas, sendo responsáveis por lançar rejeitos contendo compostos coloridos e de difícil degradação, que acabam reduzindo a taxa fotossintética e a disponibilidade de oxigênio, interferindo na biota aquática, além de estarem relacionados a problemas de toxicidade e apresentarem riscos à saúde humana.

Uma das mais importantes classes de corantes é a que contém a função azo, amplamente utilizada pelas indústrias, devido, principalmente, à sua estabilidade e variedade de cores. Porém, o grande problema é a geração de subprodutos de caráter carcinogênico.

Têm surgido, então, neste contexto, vários processos destinados a tratar as águas residuais, tais como a degradação fotocatalítica, a degradação eletroquímica, o processo Fenton, a floculação-coagulação, além de diversos tratamentos físicos, químicos e biológicos. Contudo, a adsorção é considerada o caminho alternativo mais adequado e viável para a recuperação das águas contidas em polpas de rejeito.

Mediante a vasta quantidade de adsorventes que têm sido estudados, os biossorventes têm recebido destaque, devido ao seu bom desempenho na remoção de compostos orgânicos e metais, além de seu baixo custo.

Dentre os resíduos provenientes da produção agrícola, se enquadram os coprodutos de oleaginosas que são gerados durante a produção do biodiesel, também denominados tortas. Com a alta demanda nacional por biocombustíveis, há também um aumento considerável na quantidade desse “lixo”, tornando necessária a agregação de valor desses materiais com novos produtos tecnológicos.

Uma possibilidade promissora é o emprego dessas tortas no processo de adsorção, em que as mesmas atuam na minimização dos impactos ambientais, além de tornarem a rota da produção de biodiesel ambientalmente sustentável. O resíduo sólido da mamona, coproduto da produção de biodiesel, é um material sem valor agregado, tóxico ao gado (sendo sua desintoxicação um processo caro), disponível em grande quantidade e sem aplicação viável. O seu aproveitamento como biossorvente apresenta vantagens no tratamento de águas residuais, bem como na preservação ambiental, no que diz respeito a dar destino às sobras da produção do biodiesel e, ainda, à economia com adsorventes sintéticos.

Diante do exposto, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a aplicação da torta de mamona (*Ricinus communis* L.), biomassa derivada da cadeia produtiva do biodiesel, como biossorvente alternativo e de baixo custo para a remoção do corante catiônico verde malaquita e do azo corante de natureza aniônica tropaeolina, como modelos de contaminantes presentes em efluentes têxteis.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A contaminação das águas e os riscos para o meio ambiente

O aumento da população mundial e, conseqüentemente, do consumo desenfreado dos recursos naturais acabou ocasionando os altos níveis de poluição. Dentre os efeitos causados podem-se citar o declínio da qualidade do ar e, principalmente, das águas, a extinção de espécies animais e vegetais e outros sérios problemas ambientais que podem ameaçar até mesmo a continuidade da vida humana (SIBEL, 2012).

A contaminação das águas vem se tornando cada vez mais frequente, seja devido a acidentes ocorridos ou, simplesmente, pelo descaso de indústrias com relação ao tratamento de seus efluentes. Assim, estes poluentes podem permanecer no meio ambiente durante longos períodos e causar danos aos animais e vegetais, além de sérios problemas de saúde pública.

O artigo 24 da Resolução do CONAMA N° 357/2005 dispõe que

os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nessa Resolução e em outras normas aplicáveis (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2005).

Assim, cabe ao setor produtivo o gerenciamento e o tratamento dos resíduos, além da busca de novas alternativas que sejam eficientes e tenham baixo custo para o tratamento destes rejeitos.

Dentre os principais vilões que contribuem para a poluição das águas enquadram-se os metais pesados, o esgoto doméstico, os efluentes rurais (agrotóxicos, pesticidas) e industriais, o petróleo e seus derivados e os corantes.

2.2 Corantes naturais X corantes sintéticos

Desde os tempos primitivos, os seres humanos exploram os recursos naturais da flora e da fauna para a extração de tintas, utilizadas, principalmente, na coloração de fibras têxteis e na decoração de suas cavernas e habitações, marcando, assim, o início de um estilo de vida colorido (SINGH; ARORA, 2011; SINHA et al., 2013).

Porém, com o passar do tempo, ocorreu a substituição dos corantes naturais pelos sintéticos, devido à facilidade de manipulação, ao maior brilho e durabilidade, à grande variedade de cores e aos custos bem menores que os naturais (LEITNER et al., 2012).

Atualmente, estão disponíveis, comercialmente, mais de 100.000 corantes, sendo os sintéticos os mais amplamente utilizados nas mais diversificadas indústrias, como têxtil, couro, papel, celulose e plásticos (SINGH; ARORA, 2011). São produzidas, anualmente, cerca de 1 milhão de toneladas de corantes sintéticos e a estimativa é a de que este valor deverá aumentar 3,9%, até o fim de 2013, e a indústria têxtil permanecerá como a maior consumidora de corantes e pigmentos orgânicos, seguida de outros mercados, como os de tintas, de impressão, de pintura e revestimentos, e de plásticos (FRIDONIA GROUP, 2012).

Cabe ressaltar que cerca de 10% a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante a produção e se agregam às águas residuárias que atingem os corpos d'água e podem contribuir para o agravamento dos problemas ambientais (CARDOSO et al., 2011).

Dessa forma, os corantes sintéticos são considerados uma das classes mais importantes de poluentes e merecem atenção especial. Estes compostos orgânicos possuem uma complexa estrutura molecular aromática, que permite que estes se tornem mais estáveis e difíceis de serem biodegradados, já que são

projetados para resistirem às condições ambientais, tais como luz solar, pH e ataque microbiano (BESTANI et al., 2008; KAYAN et al., 2010).

2.3 História dos corantes

Há milhares de anos a humanidade vem utilizando os mais diversos tipos de corantes, porém, a origem exata do seu surgimento ainda é desconhecida. Os relatos mais antigos datam de 180 mil anos, segundo os quais eles eram utilizados pelo homem de Neandertal. Entretanto, o primeiro corante conhecido foi o azul de índigo (Figura 1), descoberto há 4.000 anos, nos invólucros de múmias em túmulos egípcios (GORDON; GREGORY, 1983).

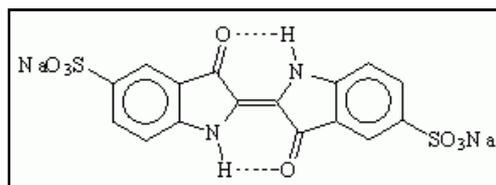


Figura 1 Estrutura química do corante azul índigo

Até o final do século XIX, as fontes de corantes eram de origem natural e extraídas, principalmente, de plantas, insetos e moluscos, sendo, geralmente, preparadas em pequena escala (HUNGER, 2003).

Apesar de a indústria de corantes têxteis ter se originado na Europa, no século XVI, o primeiro corante sintético foi descoberto apenas em 1856, na Inglaterra, por Perkin. A partir de então, passou a ser fabricado sinteticamente e em grande escala (GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA; SUHAS, 2009).

No Brasil, a história dos corantes está diretamente relacionada ao seu descobrimento, começando pelo nome do país, o qual provém da madeira pau-brasil, fonte natural de corante avermelhado. No decorrer do século XIX, o país

também foi o principal fornecedor de índigo natural, extraído da *Indigofera tinctoria* (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A produção industrial de corantes sintéticos foi introduzida no Brasil após a Primeira Guerra Mundial (GUARATINI; ZANONI, 2000). Atualmente, o país supre 60% da sua demanda interna, sendo seu consumo por habitante de, aproximadamente, 350 g desses corantes por ano (TEXTILE & INDUSTRY, 2012).

2.4 Indústrias têxteis e seus efluentes

O setor têxtil conta, hoje, com 30 mil empresas, que empregam mais de 1,7 milhão de trabalhadores e geram um faturamento anual de US\$ 47 bilhões (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO - ABIT, 2011). A indústria têxtil está em primeiro lugar na utilização de corantes. Hoje, o setor, sozinho, consome cerca de 60% da produção de corante total (CARDOSO et al., 2011).

O principal problema destas indústrias é o alto consumo de água (estima-se que sejam gerados cerca de 40 a 65 L de efluente têxtil por quilograma de tecido produzido) vinculado às operações de lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos. O processo de tingimento é responsável por conferir aos efluentes uma coloração intensa, proveniente da fixação de corantes nas fibras (GUARATINI; ZANONI, 2000; MANU; CHAUDHARI, 2002).

Aproximadamente 2% dos corantes sintéticos são liberados diretamente nos efluentes aquosos; no total, cerca de 10%-20% são despejados nos corpos d'água, produzindo, conseqüentemente, considerável cor nas águas (ROBINSON; CHANDRAN; NIGAM, 2002; VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

Além da poluição visual, muitos corantes são potencialmente carcinogênicos, podendo causar mutações em seres humanos. Em pequenas concentrações (1 mg L^{-1}), são altamente visíveis e afetam a estética e a transparência das águas (SPONZA; ISIK, 2004). Com a diminuição da penetração de luz, acabam impedindo a fotossíntese, causando a proliferação de algas e, conseqüentemente, a diminuição do oxigênio, resultando, assim, na mortandade dos organismos aquáticos (ROYER et al., 2010).

Vale ressaltar que, após o Tratado Americano de Livre Comércio (NAFTA), em 1995, muitas indústrias têxteis de países do primeiro mundo se transferiram para regiões menos desenvolvidas industrialmente, onde a mão de obra é mais barata e não há um rigor nas regulamentações ambientais, resultando, assim, em um menor custo de produção e, conseqüentemente, em maior lucro (MOORE; AUSLEY, 2004).

Desse modo, é imprescindível o estudo sobre tratamentos que sejam eficazes na remoção de cor contida nos rejeitos e economicamente viáveis, de modo que os países receptores dessas indústrias têxteis possam aplicá-los.

2.5 Estrutura dos corantes

A estrutura dos corantes é formada por duas partes principais (AKZU, 2005; MATYJAS; RYBICKI, 2003):

- a) **grupo cromóforo:** é responsável pela cor, sendo a parte que absorve a luz solar;
- b) **grupo funcional:** é a parte que permite a fixação nas fibras dos tecidos.

Os corantes podem ser classificados de diversas formas: pela solubilidade, de acordo com a sua estrutura química (pouco usado devido à complexidade da nomenclatura corante), pela aplicação ou pela sua forma de fixação às fibras (GUPTA; SUHAS, 2009; HUNGER, 2003).

2.5.1 Fixação dos corantes às fibras

Segundo Abrahant (1977) e Guaratini e Zanoni (2000), os corantes podem ser classificados pela forma de fixação às fibras e os principais tipos são:

- a) **corantes ácidos:** grupo de corantes aniônicos que estabelecem ligação iônica com as fibras. São hidrossolúveis e portadores de um a três grupos sulfônicos, e utilizados para colorir poliamida, lã, seda, acrílicos modificados, couro, papel, produtos alimentares, tintas de cartucho e cosméticos. Exemplo: violeta cristal;
- b) **corantes diretos:** grupo de corantes que apresentam solubilidade em água e se caracterizam por tingir fibras de celulose por meio de interações de Van der Waals. Utilizados para colorir algodão, couro, papel e poliamida. Exemplo: vermelho do congo;
- c) **corantes reativos:** possuem um grupo eletrofílico que forma ligações covalentes com os grupos das fibras celulósicas (grupo amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas). Utilizados para colorir algodão e outras celulosas. Exemplo: violeta brilhante 5R Remazol;
- d) **corantes dispersos:** grupo de corantes insolúveis em água e que possuem agentes dispersantes com cadeias longas que, geralmente, estabilizam a suspensão do corante, facilitando o contato entre este e a fibra hidrofóbica. São utilizados para tingir poliamida, acetato de

celulose, fibras acrílicas, celulose e, principalmente, poliéster.
Exemplo: Ionamina KA;

- e) **corantes à cuba**: possuem ótima solidez à lavagem e à luz. Podem existir em duas formas: a forma reduzida, que é solúvel em água e a forma oxidada, que é insolúvel em água, mas solúvel em soluções alcalinas. Exemplo: verde oliva B colloisol Inddranthren;
- f) **corantes de enxofre**: altamente insolúveis em água. Apresentam compostos macromoleculares que formam pontes de polissulfeto, são utilizados, principalmente, em algodão e seu uso é limitado às fibras de poliamida, couro, seda, madeira e papel. Têm baixo custo, o que os torna importantes, do ponto de vista econômico. Exemplo: BN preto 200%;
- g) **corantes azoicos**: são compostos coloridos, insolúveis em água e que são sintetizados sobre a fibra bruta durante o processo de tingimento. Exemplo: alaranjado de metila;
- h) **corantes básicos**: apresentam baixa solubilidade em água e formam ligações iônicas entre a molécula catiônica do corante e os sítios aniônicos da fibra. São utilizados para colorir papel, poliésteres modificados, poliamidas modificadas e poliacrilonitrila. Exemplo: azul de metileno.

A utilização de corantes no Brasil (Figura 2) conta, principalmente, com os corantes reativos para fibras celulósicas, que respondem por 59% do mercado, seguidos pelos corantes dispersos, com 36%, dos corantes para tingir poliamida, com 3% e corantes utilizados no tingimento de fibras acrílicas, com 2% (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA - ABIQUIM, 2012).

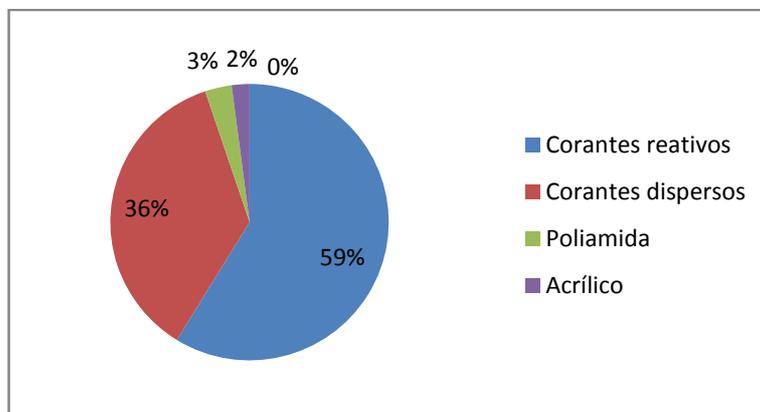


Figura 2 Utilização de corantes no Brasil

2.5.2 Tipos de interação

A fixação da molécula do corante às fibras é feita, de modo geral, em soluções aquosas e envolvem, basicamente, quatro tipos de interações (GUARATINI; ZANONI, 2000), descritas a seguir.

- a) **interações iônicas:** baseiam-se em interações mútuas entre o centro positivo de grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa (Figura 3). São empregadas no tingimento da lã, da seda e da poliamida;

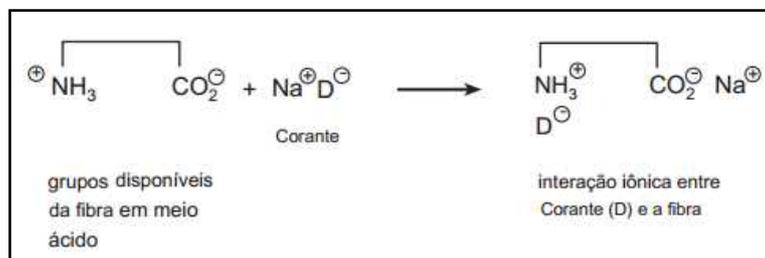


Figura 3 Interação iônica entre o corante (D) e os grupos da fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000)

- b) **Interações de hidrogênio:** são oriundas da ligação entre átomos de hidrogênio ligados covalentemente ao corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra (Figura 4). Alguns exemplos desse tipo de interação são tintura da lã, seda e fibras sintéticas, como acetato de celulose.

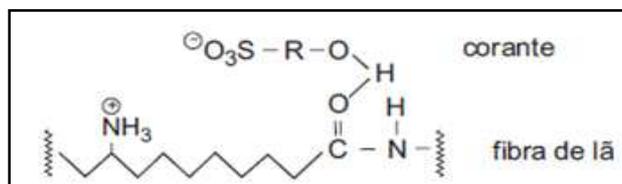


Figura 4 Interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã (GUARATINI; ZANONI, 2000)

- c) **Interações de Van der Waals:** são baseadas nas interações provenientes da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de modo que as moléculas do corante são "ancoradas" firmemente sobre a fibra, por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode se aproximar ao máximo da molécula da fibra. Alguns exemplos são a

tintura da lã e a do poliéster com corantes que apresentam alta afinidade por celulose.

- d) **Interações covalentes:** são oriundas da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra (Figura 5). Alguns exemplos são as tinturas da fibra de algodão.

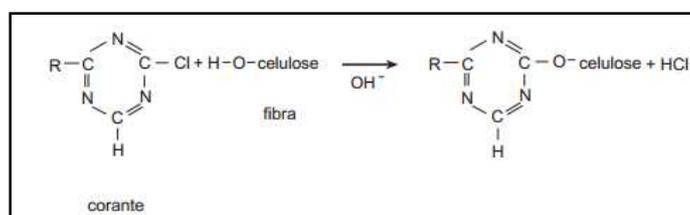


Figura 5 Interação covalente entre um corante que contém grupos reativos (trazina) e grupos hidroxilas (celulose) na fibra de algodão (GUARATINI; ZANONI, 2000)

2.6 Toxicidade dos corantes

Os corantes têxteis, de modo geral, apresentam alto grau de toxicidade, sendo a maioria considerada com potencial carcinogênico. Isso ocorre porque eles contêm grupos benzeno e compostos aromáticos em suas estruturas, os quais podem ser biotransformados pelo metabolismo microbiológico e gerar subprodutos tóxicos e/ou carcinogênicos (CLARKER; ANLIKER, 1980).

Dentre todos os grupos de corantes, destacam-se aqueles que apresentam a função azo aromático, como cromóforo, o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. Devido à toxicidade ambiental e à bioacumulação, a descarga de águas residuais contendo azo corante pode resultar em sérias ameaças ao sistema ecológico e à saúde humana. A biotransformação destes

corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica (LIMA et al., 2007; LIU et al., 2011).

Os azo corantes solúveis em água proporcionam grande absorção pelo organismo. Se oralmente administrados, são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis (CLARKER; ANLIKER, 1980).

Os corantes azo insolúveis em água, geralmente, são biodegradados no fígado, formando conjugados solúveis em água que são transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal, impossibilitando, desse modo, a bioacumulação. Entretanto, vale ressaltar que as propriedades carcinogênicas e mutagênicas fazem com que os mesmos apresentem riscos crônicos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.7 Verde malaquita

O corante verde malaquita, também chamado verde básico 4 (Figura 6), é um trifenilmetano amplamente utilizado nas indústrias, principalmente para tingir materiais como seda, couro e papel, sendo, atualmente, alvo de preocupações ambientais (DING et al., 2012). Trata-se de um corante catiônico, cuja fórmula química é $C_{23}H_{26}N_2O$, peso molecular 346,48, C.I. 42000 e $\lambda_{max} = 614$ nm.

Em soluções aquosas, possui propriedades que tornam a remoção difícil; quando os efluentes contendo o corante são descarregados nos fluxos de água, afetam os organismos aquáticos, provocando efeitos nocivos, principalmente no fígado, nas brânquias, nos rins, intestino e nas gônadas (KUMAR; SIVANESAN; RAMAMURTHI, 2005).

Nos seres humanos podem causar irritação no trato gastrintestinal após a ingestão, além de irritação na pele com vermelhidão e dor, em contato com os olhos pode causar danos permanentes. Há relatos descrevendo seus efeitos perigosos e cancerígenos em células de mamíferos, atuando como promotor de tumores no fígado, além de estar relacionado às baixas taxas de fertilidade (CHOWDHURY; SAHA, 2010; KUMAR; SIVANESAN; RAMAMURTHI, 2005).

O corante verde malaquita, além de ser ambientalmente persistente, é altamente tóxico para vários animais aquáticos e terrestres. Portanto, é de extrema importância o tratamento de efluentes contendo este corante.

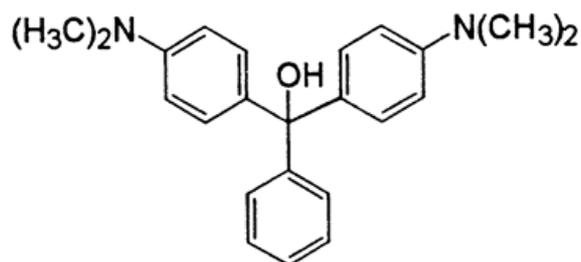


Figura 6 Estrutura química do corante verde malaquita

2.8 Tropaeolina

O corante tropaeolina 000 n°2 (4- (2-hidroxi-1-naftilazo) benzenossulfônico de sódio ácido), também chamado de alaranjado II (Figura 7), é considerado uma molécula modelo dos azo corantes, amplamente usado em produtos têxteis, papel, tinta de cabelo e no tingimento do couro. Trata-se de um corante aniônico, cuja fórmula química é $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$, peso molecular 350,33, C.I. 15510 e $\lambda_{max} = 481$ nm.

Sua aplicabilidade na indústria têxtil está relacionada às suas propriedades de coloração e à estabilidade térmica, física e química de sua molécula (BANDARA; MIELCZARSKI; KIWI, 1999).

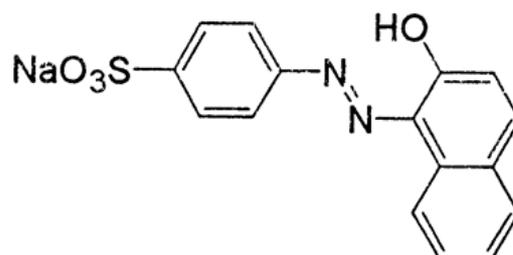


Figura 7 Tropaeolina (alaranjado II)

Por ser de natureza aniônica, possui alto potencial de lixiviar o solo e contaminar os lençóis freáticos (SARKAR et al., 2011). É considerado como não biodegradável e é conhecido por induzir alterações citogenéticas em animais, cuja solubilidade pode atingir 116 g L^{-1} (PRASAD; RASTOGI, 1982).

2.9 Métodos de tratamentos em efluentes têxteis

A remoção de cor de efluentes têxteis tornou-se um grande desafio nas últimas décadas e, até o momento, não há um método de tratamento único e economicamente viável. Deve-se, entretanto, levar em consideração a área, o custo e a legislação (SARAYU; SANDHYA, 2012).

Cada método tem suas vantagens e desvantagens. A literatura indica, atualmente, que as técnicas de remoção de corantes satisfaçam aos requisitos das normas ambientais, cada vez mais rigorosas (isto é, tecnologia verde e limpa). Infelizmente, o tratamento de águas residuais implica elevado gastos de energia e custos de operação. No entanto, uma redução significativa das despesas e/ou

aumento de remoção de corante pode ser conseguida pela combinação de diferentes métodos de tratamentos (HAI; YAMAMOTO; FUKUSHI, 2007).

Os principais processos existentes para a remoção de corantes estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 Principais processos existentes para a remoção de corantes

| | Tecnologia | Vantagens | Desvantagens |
|---|---------------------------------|--|---|
| Processos convencionais de tratamentos | Coagulação Floculação | Simple, economicamente viável | Alta produção de lodo; problemas de manuseio e eliminação |
| | Biodegradação | Economicamente atraente e bem aceito pela população | Processo lento; necessária a criação de ambiente favorável; requisitos de manutenção e nutrição |
| | Adsorção com carvão ativado | Adsorvente mais eficiente, o efluente tratado possui alta qualidade | Ineficiente para corantes dispersivos e à cuba; a regeneração é cara e resulta em perda de adsorvente; processo não destrutivo. |
| Processos de recuperação | Separação por membranas | Remove todos tipos de corantes, o efluente tratado possui alta qualidade | Alta pressão; cara e incapaz para tratar grandes volumes |
| | Troca de íons | O sorvente não é perdido durante a regeneração; é efetivo | Restritivo economicamente; não efetivo para corantes dispersos. |
| | Oxidação | Processo rápido e eficiente | Alto custo com energia e requer produtos químicos |
| Processos emergenciais de remoção | Processos de oxidação avançados | Não produz lodo; usa pouco ou nenhum produto químico eficiente para corantes recalcitrantes | Economicamente inviável; geração de subprodutos; restrições técnicas |
| | Biossorventes seletivos | Atrativo economicamente; a regeneração não é necessária; alta seletividade | Requer modificações químicas; processo não destrutivo |
| | Biomassa | Operação de baixo custo; boa eficiência e seletividade; nenhum efeito tóxico em microrganismos | Processo lento; desempenho depende de fatores externos (pH, sais) |

Fonte: Crini (2006)

Os principais métodos utilizados para tratamento de efluentes industriais podem ser químicos, biológicos e físicos.

2.9.1 Tratamento químico

Os métodos químicos utilizados no tratamento de águas contaminadas com poluentes são eficientes, porém, muito dispendiosos e pouco atraentes comercialmente, devido, principalmente, à alta demanda de energia elétrica e ao consumo excessivo de reagentes químicos (CRINI, 2006).

As principais técnicas incluem a coagulação ou a floculação combinada com flotação e filtração, precipitação-floculação com Fe(II)/Ca(OH)_2 , eletroflotação, coagulação eletrocinética, métodos de oxidação convencional (ozônio), irradiação e processos eletroquímicos. Porém, embora os corantes sejam removidos, pode ocorrer a acumulação de lamas concentradas, além de problemas com a disposição final. Há também a possibilidade de poluição secundária surgir, devido ao uso excessivo de produtos químicos (CRINI, 2006).

2.9.2 Tratamento biológico

O tratamento biológico pode ser considerado, na maioria das vezes, o método alternativo mais econômico, quando comparado com os processos físicos e químicos.

Normalmente, utilizam-se, no tratamento de efluentes industriais, os métodos de biodegradação, tais como descoloração fúngica, degradação microbiana, adsorção por biomassa microbiana (viva ou morta) e sistemas de biorremediação. Muitos microrganismos, como bactérias, leveduras, algas e fungos, são capazes de degradar diferentes poluentes (CRINI, 2006).

Tal fato acontece porque os fenômenos inerentes à respiração e à alimentação desses microrganismos são responsáveis pela transformação da matéria orgânica sob a forma de sólidos dissolvidos e em suspensão em compostos simples, como sais minerais, gás carbônico, água e outros (RAMALHO, 1977).

No entanto, sua aplicação é, muitas vezes, restrita e incapaz de eliminar satisfatoriamente a cor com os atuais processos convencionais. Isto ocorre devido à capacidade dos microrganismos de degradarem alguns compostos orgânicos ser limitada; se houver pequenas diferenças na estrutura de um composto, ou na composição do meio, pode-se dificultar o funcionamento de um sistema biológico (ROBINSON et al., 2001).

2.9.3 Tratamento físico

Os tratamentos físicos são exemplificados pela coagulação seguida de flotação ou sedimentação, processos de membrana de filtração (reversa nanofiltração, osmose, eletrodialise) e adsorção (NAMANE et al., 2005).

No entanto, a adsorção é destacada por ser considerada o método mais eficiente para a remoção de corantes sintéticos em efluentes aquosos (ROYER et al., 2010).

2.10 Adsorção

A adsorção é definida como um processo físico-químico em que uma espécie química, o adsorvato (A), se fixa na superfície de outra espécie denominada adsorvente (M_{sup}). Este processo está representado na Figura 8 (ATKINS; PAULA, 2008).

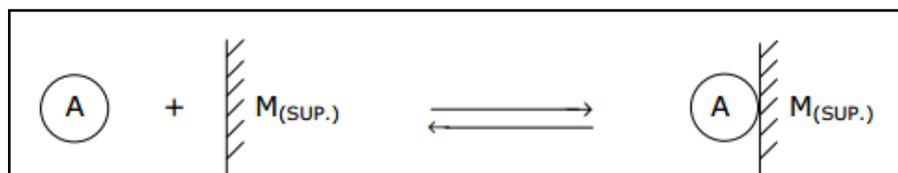


Figura 8 Representação do processo de adsorção

Quanto à natureza do processo, a adsorção pode ser classificada como física e química.

Na adsorção física, ou fisissorção, as interações existentes entre o adsorvato e o adsorvente são forças dispersivas, de London, em que não há transferência e compartilhamento de elétrons. São interações fracas, mas de longo alcance. Trata-se de um fenômeno reversível, em que pode ocorrer a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas e o equilíbrio é atingido rapidamente (ATKINS; PAULA, 2008).

Na adsorção química, ou quimissorção, ocorrem interações químicas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, dadas por ligações químicas, normalmente covalentes, formando apenas uma camada sobre a superfície do sólido. O processo é irreversível e há uma maior liberação de energia (ATKINS; PAULA, 2008).

A adsorção de corantes depende das propriedades químicas do corante e da superfície do adsorvente. Este processo vem sendo utilizado com êxito para remover corantes pela passagem da amostra através de carvão ativo, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivados de celulose, entre outros. Geralmente, tem se mostrado efetivo, principalmente para volumes de pequena escala (GUARATINI; ZANONI, 2000; NOROOZI et al., 2007).

2.10.1 Isotermas de adsorção

As relações de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato são descritas por isotermas de adsorção, sendo a distribuição da molécula do corante entre a fase líquida e o biosorvente uma medida da posição de equilíbrio no processo de adsorção, expressas, geralmente, por um ou mais modelos de isotermas (MAHMOODI et al., 2011).

Existem vários modelos de isotermas de adsorção, porém, os mais utilizados são os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

2.10.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Irving Langmuir foi proposta para descrever a adsorção de gases em sólidos e está baseada nas seguintes considerações (LANGMUIR, 1918; SALLEH et al., 2011):

- a) formação de uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do sólido;
- b) o processo de adsorção ocorre em sítios localizados, sem nenhuma interação entre as moléculas adsorvidas;
- c) o adsorvente possui uma superfície com sítios idênticos e energeticamente equivalentes.

A isoterma de Langmuir é expressa pela Equação 1.

$$Q_e = \frac{Q_{máx} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

em que

C_e : é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1});

Q_e : é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

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

$Q_{\text{máx}}$: é a capacidade de adsorção máxima do material (mg g^{-1}).

Um parâmetro importante a ser analisado é o fator R_L , que diz se a adsorção do sistema é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

A equação 2 mostra como calcular.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)} \quad (2)$$

em que C_o é a concentração de corante inicial (mg L^{-1}).

2.10.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Herbert Max Finley Freundlich é um modelo empírico que considera a adsorção em várias camadas sobre superfícies heterogêneas. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir (FREUNDLICH, 1906; MAHMOODI et al., 2011).

O modelo da isoterma de Freundlich é expresso pela Equação 3:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

em que

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

n_F : é o expoente de Freundlich (adimensional).

2.10.4 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips, também chamada de modelo de Langmuir-Freundlich, carrega esse nome por apresentar um comportamento semelhante à estes modelos. Quando há concentrações baixas de adsorvato, o modelo proposto por Sips assume a forma de Freundlich e, em altas concentrações, segue as características de adsorção em monocamadas, característica da isoterma de Langmuir (LIMA et al., 2008; SIPS, 1984). O modelo de Sips segue a Equação 4.

$$Q_e = \frac{Q_{\text{máx}} K_s C_e^{1/n_s}}{1 + K_s C_e^{1/n_s}} \quad (4)$$

em que

K_s é a constante de afinidade de Sips ($(\text{mg L}^{-1})^{1/n}$);

$Q_{\text{máx}}$ a capacidade máxima de adsorção para Sips (mg g^{-1});

n_s é o expoente de Sips (adimensional).

2.11 Cinética de adsorção

A dinâmica da adsorção pode ser estudada pela cinética de adsorção em termos da ordem da constante de velocidade. Dessa forma, explica a rapidez com que a reação química ocorre, além de fornecer informações sobre os fatores que afetam a taxa de velocidade desta reação. Esta taxa de adsorção é um

fator importante para a escolha do material que possa ser mais bem usado como adsorvente (deve ter grande capacidade e rápida taxa de adsorção (SALLEH et al., 2011)).

Os modelos cinéticos mais amplamente utilizados na literatura em estudos de adsorção são pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula.

2.11.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

No modelo de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898; SALLEH et al., 2011), supõe-se que a velocidade de adsorção seja proporcional à primeira potência da concentração. A adsorção é, então, caracterizada por difusão por meio de uma fronteira. A Equação 5 descreve este modelo.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (5)$$

em que

k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

Q_1 é a quantidade de corante adsorvida no tempo t (mg g^{-1}).

2.11.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem baseia-se na capacidade de sorção da fase sólida e assume que a taxa de quimissorção pode controlar os processos de adsorção (CRINI; BADOT, 2008). A forma matemática do modelo de pseudossegunda ordem é dada pela Equação 6.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (6)$$

em que

k_2 é a taxa de velocidade de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

2.11.3 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula sugere que o processo de sorção é feito em várias etapas, que envolve o transporte de moléculas do soluto na fase aquosa para a superfície das partículas sólidas, seguido da difusão dessas moléculas para o interior dos poros. Trata-se de um processo lento e, portanto, determinante na velocidade da reação (LIMA et al., 2008; WEBER; MORRIS, 1963). Este modelo é explorado utilizando-se a Equação 7.

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (7)$$

em que

Q_t é a quantidade de corante adsorvida (mg g^{-1});

k_{id} é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$);

C é a espessura das camadas de difusão (mg g^{-1}).

2.12 Aspectos termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, entalpia de adsorção (ΔH°), energia livre de Gibbs de adsorção (ΔG°) e entropia de adsorção (ΔS°), devem ser determinados devido à sua importância, já que, por meio desses dados, é possível conhecer se o processo é favorável ou não, do ponto de vista

termodinâmico, a espontaneidade do sistema e se o processo de adsorção absorve ou libera energia (VIEIRA et al., 2012).

Estes parâmetros foram calculados de acordo com as equações 8, 9 e 10 (CASTELLAN, 2001).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_L \quad (8)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (9)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (10)$$

em que

R é a constante ideal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹);

T é a temperatura (K);

K_L é a constante de Lagmuir (L mol⁻¹).

2.13 Adsorventes

É considerado um bom adsorvente o material que tem um grande número de sítios ativos disponíveis para interação com a espécie de interesse (agente tóxico). Os sítios ativos são pontos de adsorção constituídos por um ou mais grupos funcionais químicos distribuídos pela superfície do material (DEMIRBAS, 2008).

É importante relatar que, apesar de o carvão ativado ser considerado um excelente adsorvente, o mesmo apresenta como desvantagem custo elevado, o que acaba dificultando a sua aplicação em processos industriais em larga escala (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

Dessa forma, a busca para encontrar adsorventes baratos e disponíveis em grande quantidade para a remoção de poluentes impulsionou a pesquisa de novos materiais. Surgiram, então, os resíduos agrícolas, cujas características físico-químicas e o baixo custo estimularam seu uso.

2.14 Resíduos agrícolas e sua utilização como adsorvente

Resíduos agrícolas são materiais lignocelulósicos, constituídos por três componentes estruturais principais, lignina, celulose e hemiceluloses, que têm altos pesos moleculares e por componentes secundários, como os extrativos, de menor tamanho molecular (DEMIRBAS, 2009).

Estes rejeitos agrícolas são renováveis, disponíveis em grandes quantidades e menos dispendiosos, em comparação com outros materiais adsorventes, além de, normalmente, serem utilizados sem ou com um mínimo de processamento, contribuindo, assim, para a redução dos custos de produção (FRANCA; OLIVEIRA; FERREIRA, 2009).

Nos últimos anos, muitas ideias foram introduzidas, a fim de descartar corretamente estes resíduos. O uso intensivo como adsorvente para a remoção de poluentes, especialmente para a remoção de corante, ganhou força devido, principalmente, à sua alta capacidade de adsorção e, hoje, são amplamente apontados na literatura, se enquadrando dentro dos materiais denominados bioadsorventes.

2.14.1 Biossorventes

A palavra biossorvente abrange toda a biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica), de origem biológica, como vegetais, crustáceos, microrganismos e animais (BROOKS, 1998).

A grande utilização da biomassa, oriunda de fontes renováveis, como material adsorvente está relacionada à capacidade de agregação de valor ao produto obtido, à fácil disponibilidade e ao baixo custo (DERMIRBAS, 2008).

A preparação de um biossorvente é feita por meio de tratamentos físicos de baixo custo, tais como lavagem, secagem, trituração e peneiração. Esses procedimentos geram um material granulado que pode ser empregado como adsorvente. Após o preparo do biossorvente, este deve ser caracterizado antes de ser utilizado com adsorvente de poluentes em sistemas de tratamento (VAGHETTI, 2009).

No Brasil, a grande produção agrícola gera uma significativa quantidade de materiais lignocelulósicos que contribuem para a contaminação ambiental, quando não são removidos do local onde são gerados e depositados (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010).

2.15 Produção de biodiesel X produção de tortas

Define-se como biodiesel o combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais “puros” ou já utilizados e gorduras animais. Sua obtenção pode ser feita por diferentes processos, que incluem craqueamento, esterificação ou transesterificação, podendo ser utilizado puro ou em misturas com óleo diesel derivado do petróleo, em diferentes proporções (SILVA; FREITAS, 2008).

A produção de biodiesel consiste na prensagem de sementes de plantas oleaginosas a ou na extração com solventes. Deste processo obtém-se a torta, um subproduto que não tem valor comercial, sendo normalmente descartada, e o óleo bruto que, após adição do álcool e utilização de catalisador, é transesterificado, ou seja, ocorre a transformação do óleo vegetal em biodiesel e a separação da glicerina, outro subproduto geralmente vendido para as indústrias de sabões.

Estudos sobre o aproveitamento de coprodutos gerados na cadeia produtiva do biodiesel, sobretudo as tortas, são bastante promissores.

Pela prensagem à alta pressão ou com adição de solvente, obtém-se a torta, detentora de elevado teor de proteínas, produzida na proporção aproximada de 1,2 tonelada para cada tonelada de óleo extraída, correspondendo, portanto, a 55% do peso das sementes. Este valor pode variar de acordo com o teor de óleo da semente e do processo industrial de extração do óleo (AZEVEDO; LIMA, 2001; BALIZA; CARDOSO; VILELA, 2004).

Na Tabela 2 mostram-se a produção das principais espécies de plantas utilizadas para a produção de óleos vegetais e suas respectivas produções de tortas.

Tabela 2 Informações médias da produção de óleo vegetal e de tortas de oleaginosas com potencial para a produção de biodiesel

| Espécie | Produtividade média de grãos (kg ha⁻¹) | Teor médio de óleo (%) | Produtividade média de tortas (kg ha⁻¹) |
|------------------------|--|-------------------------------|---|
| Soja | 3000 | 20 | 2413 |
| Algodão | 1300 | 19 | 1060 |
| Mamona | 1800 | 48 | 900 |
| Girassol | 1700 | 42 | 961 |
| Amendoim | 2500 | 48 | 1250 |
| Canola/colza | 2000 | 43 | 1109 |
| Nabo forrageiro | 1000 | 36 | 630 |
| Linhaça | 1200 | 38 | 730 |
| Cártamo | 1200 | 35 | 770 |
| Crambe | 2000 | 30 | 835 |
| Tungue | 2000 | 35 | 1283 |
| Pinhão-manso | 3000 | 32 | 2022 |

Fonte: Adaptado de Yamoka (2008)

Pode-se observar através da tabela 2 que são geradas elevadas quantidades de tortas, tornando-se necessária uma destinação adequada das mesmas. Atualmente, os principais empregos das tortas são na geração de energia, na adubação orgânica e na alimentação animal.

Como adubos orgânicos, podem fornecer significativos teores de nutrientes ao solo e às plantas cultivadas (TIGERE et al., 2006). Na alimentação animal podem ser consideradas como elo entre a produção de biodiesel e a pecuária, uma vez que o emprego na alimentação de ruminantes visa aumentar a produtividade e gerar menor emissão de gases de efeito estufa pelos animais, gerando créditos de carbono e atendendo ao interesse da iniciativa privada (ABDALLA et al., 2008).

Outro emprego promissor das tortas é a sua utilização como biossorventes na remediação de efluentes contaminados.

2.15.1 Torta de mamona (*Ricinus communis* L.)

A mamona (*Ricinus communis* L.) (Figura 9) é uma oleaginosa pertencente à família das Euforbiáceas. Atualmente, é cultivada em diversos países do mundo, sendo a Índia, a China e o Brasil, nesta ordem, os maiores produtores mundiais (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2012).



Figura 9 Mamona (*Ricinus communis* L.)

A fabricação do biodiesel no Brasil dá preferência ao uso da mamona em detrimento de outras oleaginosas, por ela ser uma planta resistente, podendo ser cultivada do norte ao sul do país, desde que receba manejo adequado. Além disso, apresenta boa adaptação ao clima da região nordeste, o que possibilita a inclusão social de pequenos produtores que vivem da agricultura familiar (DINIZ et al., 2011).

Na Tabela 3 observa-se a produção de mamona em bagas pelas principais regiões brasileiras, sendo esta oleaginosa uma das mais tradicionais cultivares do semiárido, com relevância econômica e social.

Tabela 3 Produção de mamona em bagas pelas regiões brasileiras

| Grandes regiões e unidades da federação | Safra 2012 (%) |
|--|-----------------------|
| NORDESTE | 92,1 |
| Piauí | 1,9 |
| Ceará | 36,3 |
| Pernambuco | 3,6 |
| Bahia | 53,2 |
| SUDESTE | 7,9 |
| Minas gerais | 6,8 |
| São Paulo | 1,2 |

Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2012)

A região nordeste tem 771 municípios produtores de mamona, sendo a Bahia o principal estado produtor (BRASIL, 2010).

Seu uso predominante é como adubo orgânico, já que se trata de uma rica fonte de nitrogênio (SILVA et al., 2012).

Devido à presença de componentes tóxicos e alergênicos em sua composição, a torta de mamona é dificilmente utilizada na alimentação animal, por ser a detoxificação um processo complexo e de custo elevado (AZEVEDO et al., 2001).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Adsorvatos

Foram utilizados como adsorvatos os corantes verde malaquita (VM) e tropaeolina (Tr), a partir de soluções estoque de 1.000 mg L⁻¹, por meio das quais foram realizadas as devidas diluições, para serem obtidas as demais soluções em variadas concentrações utilizadas no trabalho.

3.2 Preparação do bioissorvente

A torta de mamona prensada foi fornecida pelo grupo G-ÓLEO, da Universidade Federal de Lavras (UFLA). O material foi seco, a 30 °C, em estufa com circulação de ar por 24 horas e, em seguida, moído e submetido a um processo de separação granulométrica, em frações compreendidas entre 40 e 60 mesh.

3.3 Tratamento térmico

O material obtido no item anterior foi dividido igualmente em duas frações: uma permaneceu sem modificações e foi denominada torta de mamona *in natura* (MN) e a outra foi submetida a um tratamento térmico (MT).

A torta de mamona *in natura* foi aquecida durante 24 horas, à temperatura de 130 °C, em estufa e, em seguida, cozida em água, por 2 horas, a 80 °C. A solução resultante do cozimento da torta, rica em compostos fenólicos e de cor escura, foi descartada e o material lavado com água destilada até a obtenção de uma coloração mais alva. Por fim, foi seco em estufa, a 70 °C, por 3

horas. Este material foi denominado torta de mamona com tratamento térmico (MT).

3.4 Caracterização do biosorvente

3.4.1 Análise elementar

Para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio da torta de mamona *in natura*, utilizou-se um equipamento Elementar Vario Micro Cube. Para esta análise, foi utilizado o método de combustão, para converter os elementos da amostra em gases simples, como CO₂, H₂O e N₂, sendo a amostra oxidada em atmosfera de oxigênio puro. A análise foi conduzida no Laboratório de Biomateriais da Universidade Federal de Lavras.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para o estudo da morfologia dos adsorventes MN e MT foi realizada microscopia eletrônico de varredura (MEV), utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP (Carl Zeiss SMT), à tensão de 25kV. As amostras foram montadas em um suporte de alumínio (*stubs*), no qual foram fixadas com fita de carbono dupla face e metalizadas em um evaporador de carbono (modelo Union CED020). As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica, no Departamento de Fitopatologia da UFLA.

3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Os materiais obtidos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um equipamento da Bruker série Vertex 70V.

Utilizaram-se pastilhas de KBr (200 mg de KBr para 2 mg de cada amostra), com faixa de varredura entre 4.000 e 400 cm^{-1} e 32 scans. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA.

3.4.4 Potencial zeta

Os adsorventes MN e MT foram analisados por potencial zeta, EM QUE foi utilizado um medidor Zeta Meter 3.0+, modelo ZM3-D-G (Zeta Meter Inc.). As suspensões dos adsorventes, previamente moídos abaixo de 37 μm , foram sedimentadas/condicionadas à temperatura de 295 K, por duas horas, em pH selecionado, em provetas de 250 mL, com a adição de solução de NaNO_3 $2,0 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$, usado como eletrólito indiferente. A tensão aplicada variou no intervalo de 75-200 mV. Foram realizadas 20 medições para a representação do potencial médio medido. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

3.5 Ensaio de adsorção

3.5.1 Cinética de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, a 25 °C, em uma incubadora shaker (ACB Labor), com agitação de 200 rpm. Todos os experimentos foram feitos em duplicata.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA. Os parâmetros analisados na cinética de adsorção dos sistemas VM/MN, VM/MT, Tr/MN e Tr/MT foram tempo de equilíbrio, concentração inicial da solução dos corantes, massa de adsorvente e pH.

3.5.2 Determinação do tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio dos sistemas foi determinado utilizando-se alíquotas de 10 mL dos corantes VM e Tr, nas concentrações iniciais de 25 mg L⁻¹ e mantidas em pH natural das soluções (aproximadamente 4 e 6, respectivamente), e foram colocadas em contato com 0,1±0,001 g dos adsorventes MN e MT. Os sistemas foram agitados, a 200 rpm, em uma incubadora shaker e retirados em intervalos de tempo definidos entre 0 e 24 horas, centrifugados, por 15 minutos, a 3.000 rpm, em uma centrífuga microprocessada QUIMIS.

A concentração remanescente foi determinada por espectroscopia na região do UV-Vis, em um aparelho Femto modelo 800 XI no $\lambda_{\text{máx}} = 614$ nm, para o VM e $\lambda_{\text{máx}} = 481$ nm, para a Tr.

3.5.3 Influência da concentração inicial

Para verificar a influência da concentração inicial, foram utilizadas soluções dos corantes com concentrações correspondentes a 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹, sendo considerada uma relação de massa adsorvente/volume adsorvato 1:100 (0,1±0,001 g dos adsorventes e 10 mL de solução dos corantes) e pH natural.

3.5.4 Influência da relação massa adsorvente/volume adsorvato

Para a continuação do estudo do processo de adsorção, foi verificada a influência da relação massa adsorvente/volume adsorvato. As proporções de 1:50, 1:100, 1:200 e 1:400 foram obtidas colocando-se, respectivamente, 0,2±0,002 g ; 0,1±0,001 g ; 0,05±0,0005 g e 0,025±0,00025 g dos adsorventes MN e MT em contato com 10 mL das soluções dos corantes VM e Tr, ambos em pH natural.

3.5.5 Influência do pH

A influência do pH (medido em um microprocessador pH meter modelo HI221 da Hanna instruments) foi obtida utilizando-se os parâmetros otimizados anteriormente (concentração inicial dos corantes e massas dos adsorvente), variando o pH em 4, 6, 7, 8, utilizando-se, para ajuste, soluções de ácido acético e hidróxido de potássio a 0,1 mol L⁻¹.

3.5.6 Isoterma de adsorção

Para a construção das isotermas, foram utilizados os parâmetros otimizados pela cinética de adsorção, sendo as soluções dos corantes VM e Tr, preparadas nas seguintes concentrações de 10, 25, 50, 100, 250, 350, 500, 750, 1.000, 1.500 e 2.000 mg L⁻¹.

A quantidade adsorvida dos corantes VM e Tr pode ser obtida pela equação 11.

$$qe = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (11)$$

sendo

qe a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹);

C_o a concentração inicial de adsorvato (mg L⁻¹);

C_e a concentração de corante no equilíbrio (mg L⁻¹);

V o volume da solução (L);

m a massa de adsorvente (g).

3.5.7 Estudo termodinâmico

Para análise dos parâmetros termodinâmicos da adsorção dos corantes VM e Tr em MN e MT, foram realizados os procedimentos descritos no item 3.5.6, porém, variando-se a temperatura em 25, 35, 45 e 55 °C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações dos biosorventes MN e MT

4.1.1 Análise elementar

A composição elementar da torta de mamona *in natura* (MN) está descrita na Tabela 4.

Tabela 4 Análise elementar da torta de mamona *in natura* (MN)

| Elemento | MN (%) |
|------------|--------|
| Carbono | 48,96 |
| Oxigênio | 42,61 |
| Hidrogênio | 5,52 |
| Nitrogênio | 2,79 |
| Enxofre | 0,12 |

Pode-se notar que o adsorvente é rico em carbono, oxigênio e hidrogênio, o que demonstra a natureza lignocelulósica deste material, e, ainda, contém nitrogênio, que está relacionado às proteínas da torta de mamona. O enxofre presente está, normalmente, na estrutura da ricina, principal componente alergênico da torta de mamona (NAKAMOTO, 1970).

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas no intuito de investigar a morfologia das amostras dos biosorventes.

As micrografias para MN e MT estão representadas nas Figuras 10 e 11.

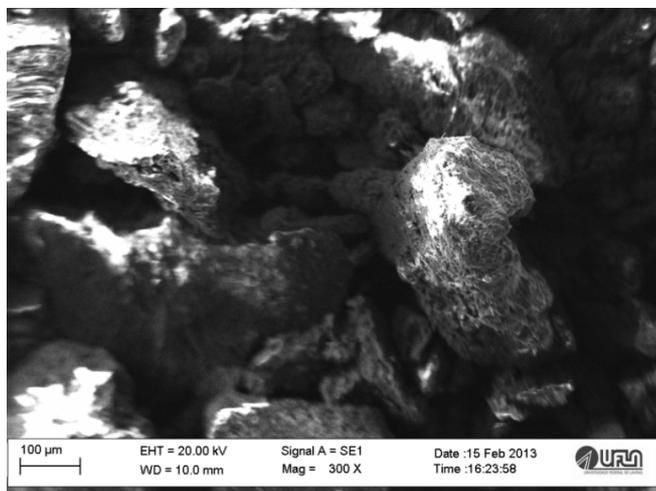


Figura 10 Microscopia eletrônica de varredura para torta de mamona *in natura* (MN)

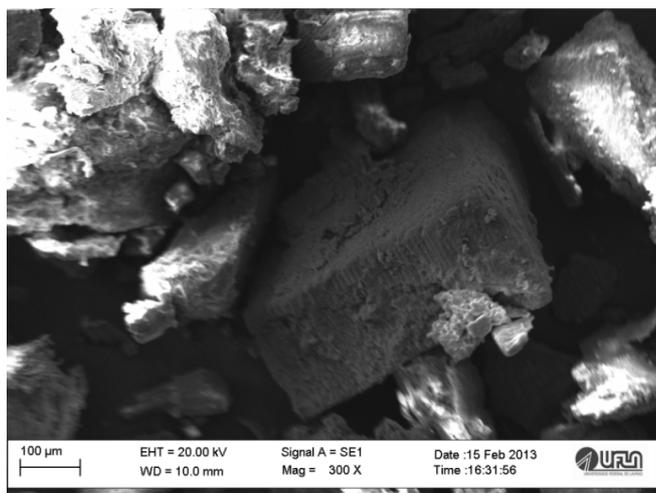


Figura 11 Microscopia eletrônica de varredura para torta de mamona submetida ao tratamento térmico (MT)

Observa-se que ambos os biossorventes mostraram estrutura fibrosa e que MT apresentou formas mais definidas.

4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

A análise dos espectros de FTIR é importante para identificar os grupos funcionais característicos da estrutura do adsorvente, que são responsáveis pela adsorção das moléculas de corante.

No Gráfico 1 observam-se os espectros vibracionais de FTIR das amostras MN e MT.

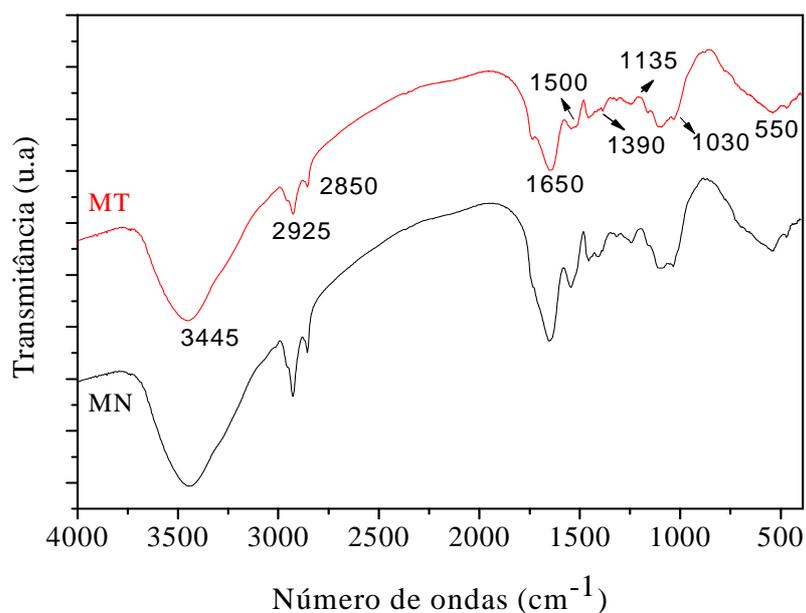


Gráfico 1 Espectro de infravermelho de MN e MT

Observa-se que os espectros de MN e MT são bastante semelhantes. Ambos mostram uma banda larga em 3445 cm^{-1} , correspondente a grupos hidroxilas que, normalmente, se fazem presentes em materiais lignocelulósicos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Após o tratamento térmico (MT), observa-se uma diminuição da intensidade das bandas em 2.925 e 2.850 cm^{-1} , que correspondem a estiramentos simétricos e assimétricos de grupos CH_2 e CH_3 . Este fato pode ter ocorrido devido à retirada do óleo residual (ARTZ et al., 2008; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

A região de 1.650 cm^{-1} é correspondente ao alongamento de vibração das ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{N}-\text{H}$ fora do plano de aminas primárias e secundárias presentes nos grupos proteicos da torta de mamona, lignina e outros aromáticos (ARTZ et al., 2008).

Em 1.500 cm^{-1} há ocorrência de ligações $\text{C}=\text{O}$ oriundas de resíduos de ácidos carboxílicos e de ésteres, que podem ser de prováveis associações de ácidos graxos e de triglicérido. Com o tratamento térmico, estas substâncias podem ter sido eliminadas, causando a diminuição da banda (SAMPAIO; MEDEIROS; CONRADO, 2010).

Além disso, em 1.390 cm^{-1} , ocorre a presença de $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, que pode estar na celulose e nas proteínas da torta (ARTZ et al., 2008; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

As bandas em $1.135-1.030\text{ cm}^{-1}$ correspondem à região relacionada com a lignina. Portanto, é possível que a hemicelulose, a celulose, bem como a lignina, que possuem muitos grupos OH na sua estrutura, constituem a maior parte da camada de adsorção (SANTHI; MANONMANI; MITHA, 2010).

A banda de absorção em 550 cm^{-1} corresponde a $\text{S}-\text{S}$, ligado à ricina e é o que caracteriza a toxicidade da mamona (NAKAMOTO, 1970).

A literatura indica que a torta de macaúba, bem como a torta de mamona (ambas oleaginosas e oriundas da coprodução do biodiesel), contém entidades funcionais, tais como grupos OH , que podem interagir com grupos catiônicos de corantes e, assim, melhorar as propriedades de adsorção (VIEIRA et al., 2012).

4.1.4 Potencial zeta

A medida do potencial zeta é importante para mostrar a carga superficial do adsorvente em valores específicos de pH, indicando se, nestas condições, a adsorção de cátions ou de ânions será favorecida. No Gráfico 2 observa-se a variação do potencial zeta para MN e MT.

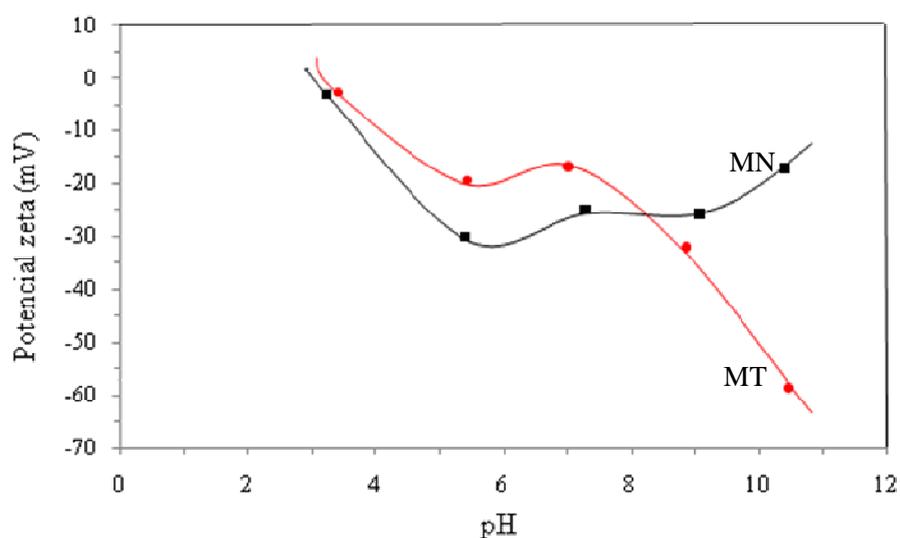


Gráfico 2 Variação do potencial zeta da torta de mamona *in natura* (MN) e após tratamento térmico (MT)

Como mostrado no gráfico acima, as superfícies da MN e MT apresentaram carga negativa em toda a faixa de pH estudada (3 a 11). Vieira et al. (2012) demonstram que a carga negativa presente na superfície de materiais lignocelulósicos está associada a espécies ácidas, como grupos carboxilos e grupos OH fenólicos. De modo geral, pode-se dizer, então, que a adsorção de moléculas catiônicas será favorecida em relação às aniônicas.

4.2 Ensaio de adsorção

4.2.1 Curva analítica

Para todos os experimentos, foram feitas curvas analíticas obtidas com 6 pontos a partir de cada solução estoque dos corantes utilizados, sendo as devidas diluições feitas no ponto mínimo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e máximo de $9,0 \text{ mg L}^{-1}$, para VM e 1 mg L^{-1} e 25 mg L^{-1} , para Tr, considerando a média das duplicatas o ponto representativo.

4.2.2 Tempo de equilíbrio

Os tempos de equilíbrio dos sistemas foram determinados a partir de cinéticas de adsorção, em um período de 24 horas. Os parâmetros utilizados se encontram na Tabela 5 e os resultados, nos Gráficos 3 e 4.

Tabela 5 Parâmetros utilizados no tempo de equilíbrio

| Sistemas | Massa de adsorvente (g) | Volume de solução (mL) | Concentração da solução inicial (mg L^{-1}) | pH natural |
|----------|-------------------------|------------------------|--|------------|
| VM/MN | 0,1 | 10 | 25 | 4,4 |
| VM/MT | 0,1 | 10 | 25 | 4,4 |
| Tr/MN | 0,1 | 10 | 25 | 6,6 |
| Tr/MT | 0,1 | 10 | 25 | 6,6 |

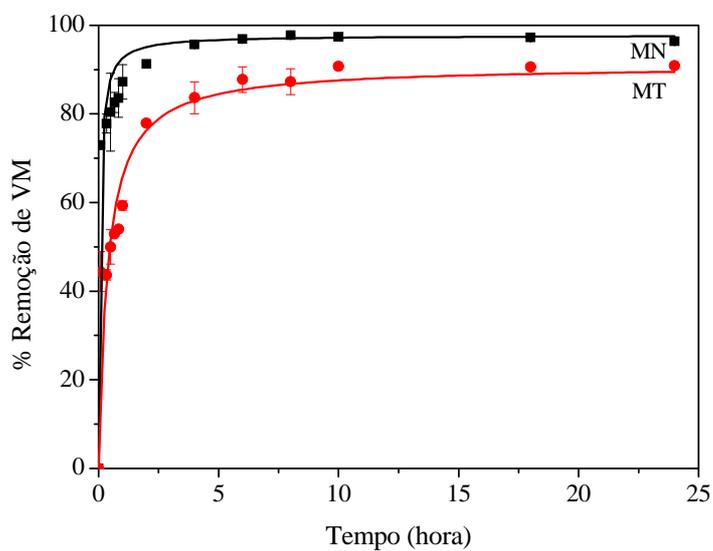


Gráfico 3 Cinética de adsorção de verde malaquita em MN e MT

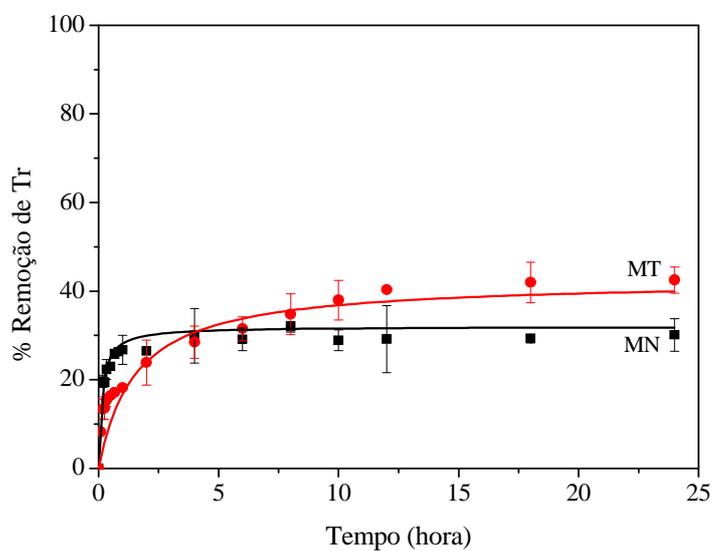


Gráfico 4 Cinética de adsorção de tropaeolina em MN e MT

Verifica-se, por meio dos Gráficos 3 e 4, que o tempo de equilíbrio para os sistemas VM/MN e VM/MT foram de 4 e 12 horas, respectivamente. Porém, os experimentos posteriores foram realizados em 6 horas e 24 horas, para VM/MN e VM/MT, respectivamente, a fim de garantir que o equilíbrio fosse atingido. O tempo necessário para que os sistemas Tr/MN e Tr/MT entrassem em equilíbrio foi de 4 horas e 12 horas, sendo os estudos posteriores realizados em 10 e 24 horas, respectivamente.

O maior tempo de equilíbrio apresentado pelas amostras submetidas ao tratamento térmico pode ser devido a possíveis modificações nas propriedades estruturais do material de partida, alterando, assim, a sua morfologia, o que pode ter dificultado a interação das moléculas dos corantes com a superfície do adsorvente. Este fato pode ser confirmado pela Figura 12, na qual é possível notar a diferença visual entre o material inicial (MN) e após o tratamento térmico (MT) que ocasionou alterações de cor e textura.



Figura 12 Material após o tratamento térmico (MT) e *in natura* (MN)

Observa-se que o tratamento térmico diminuiu a quantidade de VM removida (96, 29% MN e 90,68% MT) e aumentou a remoção de Tr (29,50% MN e 42,21% MT). Este comportamento pode ser devido à remoção de compostos fenólicos, que contêm entidades funcionais, tais como grupos OH fenólicos, que podem ter deixado de interagir com corantes catiônicos e ter promovido uma maior interação com corantes aniônicos (VIEIRA et al., 2012).

4.2.3 Influência da concentração inicial do adsorvato

Após a determinação do tempo de equilíbrio, avaliou-se a influência da concentração inicial das soluções dos corantes VM e Tr. Os parâmetros utilizados se encontram na Tabela 6 e os resultados obtidos são mostrados nos Gráfico 5 e 6.

Tabela 6 Parâmetros utilizados para a determinação da concentração inicial

| Sistemas | Massa de adsorvente (g) | Volume de solução (mL) | Concentração da solução inicial (mg L ⁻¹) | pH natural |
|----------|-------------------------|------------------------|---|------------|
| VM/MN | 0,1 | 10 | 25, 50, 75, 100 | 4,4 |
| VM/MT | 0,1 | 10 | 25, 50, 75, 100 | 4,4 |
| Tr/MN | 0,1 | 10 | 25, 50, 75, 100 | 6,6 |
| Tr/MT | 0,1 | 10 | 25, 50, 75, 100 | 6,6 |

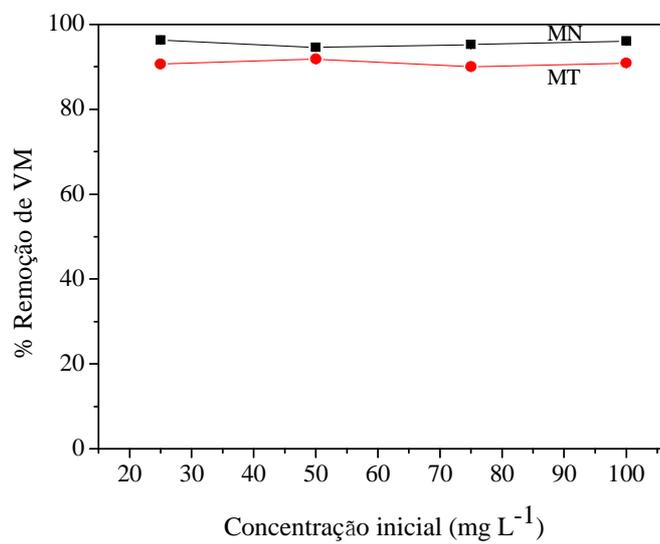


Gráfico 5 Influência da concentração inicial de verde malaquita em MN e MT

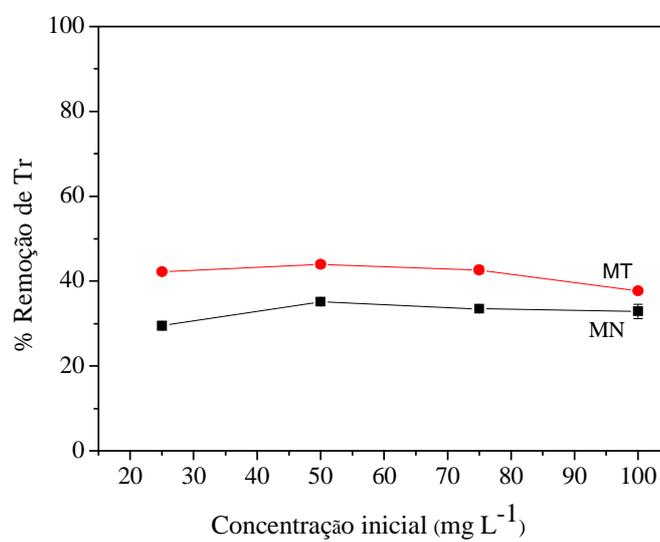


Gráfico 6 Influência da concentração inicial de tropaeolina em MN e MT

Observa-se que, para o VM, a concentração inicial não teve influência significativa na porcentagem de remoção. Dessa forma, para os experimentos posteriores, foram utilizadas as concentrações de 100 e 75 mg L⁻¹, para MN e MT, respectivamente. Já para o Tr, o aumento da concentração de 25 para 50 mg L⁻¹ causou um aumento na sua remoção. Este fato pode ser explicado por um possível aumento na velocidade de difusão das moléculas de adsorvato, resultado do aumento do gradiente de concentração. Para concentrações superiores a 50 mg L⁻¹, não houve efeito significativo na remoção, fenômeno que pode estar relacionado à diminuição de sítios de adsorção disponíveis, devido à saturação da superfície dos biossorventes (MAGRITIS et al., 2013). Assim, para ambos os biossorventes utilizou-se a concentração de 50 mg L⁻¹ nos experimentos posteriores.

4.2.4 Influência da relação massa do adsorvente/volume de adsorvato

Para análise da influência da quantidade de massa dos adsorventes MN e MT, foram utilizados os parâmetros descritos na Tabela 7. Os resultados encontram-se nos Gráficos 7 e 8.

Tabela 7 Parâmetros utilizados para a determinação da massa de adsorvente

| Sistemas | Massa de adsorvente (g) | Volume de solução (mL) | Concentração da solução inicial (mg L ⁻¹) | pH natural |
|----------|-------------------------|------------------------|---|------------|
| VM/MN | 0,2; 0,1;0,05 e 0,025 | 10 | 100 | 4,4 |
| VM/MT | 0,2; 0,1;0,05 e 0,025 | 10 | 75 | 4,4 |
| Tr/MN | 0,2; 0,1;0,05 e 0,025 | 10 | 50 | 6,6 |
| Tr/MT | | 10 | 50 | 6,6 |

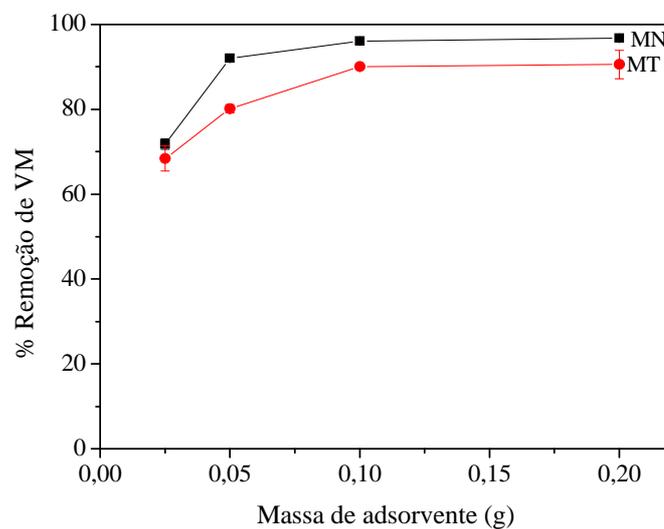


Gráfico 7 Influência da quantidade de massa de MN e MT na adsorção de verde malaquita

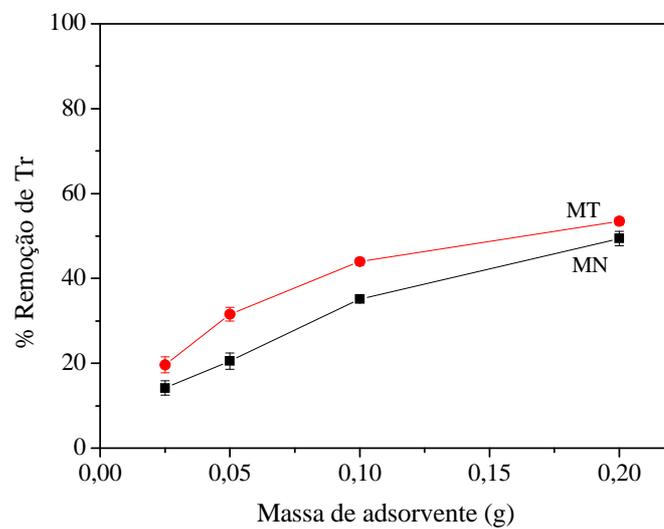


Gráfico 8 Influência da quantidade de massa de MN e MT na adsorção de tropaeolina

Para os sistemas VM/MN e VM/MT, a remoção de VM aumentou com o aumento da quantidade de biossorvente até 0,1 g. Após esta massa, não houve aumento significativo.

Este fato, segundo Errais et al. (2011), ocorre porque a porcentagem aumenta com o aumento da massa de adsorvente até um valor limítrofe, a partir do qual a remoção se mantém constante, uma vez que o número de sítios ativos seria suficiente para adsorver o máximo possível de moléculas do corante e o aumento de material adsorvente seria desnecessário por apenas gerar um excesso de sítios ativos livres. Dessa forma, para os demais experimentos, utilizou-se massa de biossorvente de 0,1 g, a fim de obter uma maior economia com adsorventes.

Como pode ser claramente observado, a porcentagem de remoção de Tr aumenta à medida que as massas dos biossorventes aumentam. O aumento na porcentagem de remoção dos corantes pode ser devido ao aumento da área disponível para a adsorção e, portanto, um maior número de grupos funcionais ativos presentes e disponíveis, favorecendo, assim, o processo de adsorção (HAMZEH et al., 2012).

4.2.5 Influência do pH

Para a análise da influência do potencial hidrogeniônico na remoção dos contaminantes VM e Tr, foram utilizados os parâmetros descritos na Tabela 8. Os resultados encontram-se nos Gráficos 9 e 10.

Tabela 8 Parâmetros utilizados para a determinação do pH

| Sistemas | Massa de adsorvente (g) | Volume de solução (mL) | Concentração da solução inicial (mg L^{-1}) | pH |
|----------|-------------------------|------------------------|--|-----------|
| VM/MN | 0,1 | 10 | 100 | 4,6,7 e 8 |
| VM/MT | 0,1 | 10 | 75 | 4,6,7 e 8 |
| Tr/MN | 0,2 | 10 | 50 | 4,6,7 e 8 |
| Tr/MT | 0,2 | 10 | 50 | 4,6,7 e 8 |

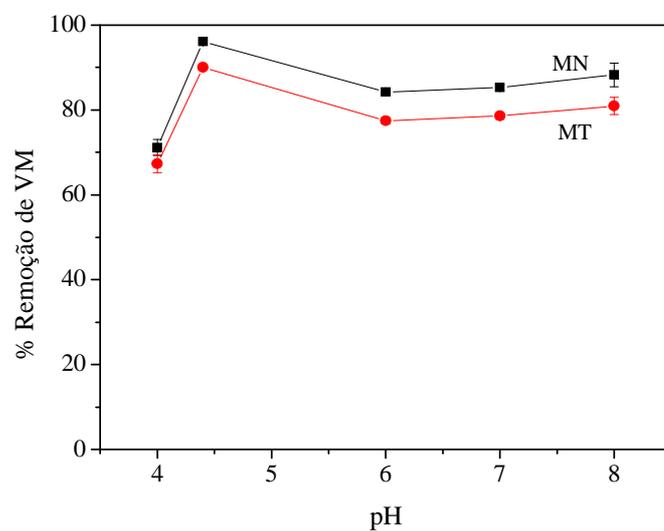


Gráfico 9 Influência do pH na remoção de verde malaquita por MN e MT

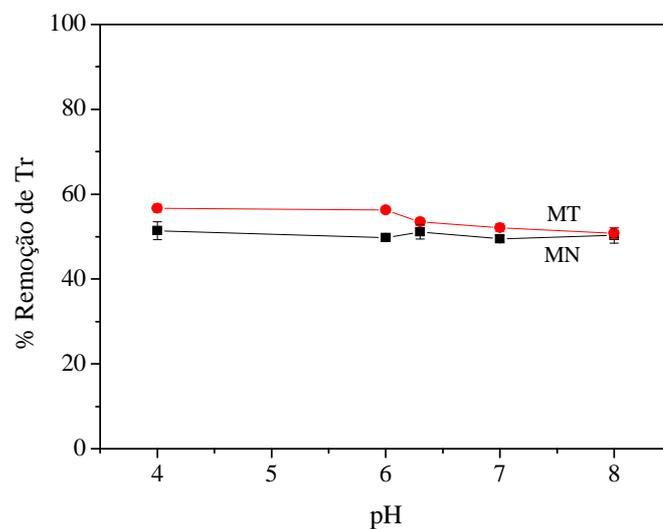


Gráfico 10 Influência do pH na remoção de tropaeolina por MN e MT

O pH é um parâmetro de fundamental importância na análise dos ensaios de adsorção, pois influencia a remoção dos contaminantes em solução, já que afeta a forma das moléculas destes, além de interferir na carga superficial dos adsorventes.

Observa-se, no Gráfico 9, que, para o VM, a porcentagem de remoção máxima, para ambos os adsorventes, foi em pH 4,4 (pH natural da solução). A menor porcentagem de remoção no pH 4 pode ser explicada pela diminuição da carga negativa da superfície dos adsorventes, em valores baixos de pH, observados para materiais lignocelulósicos (VIEIRA et al., 2012). Por outro lado, o pH não teve influência significativa na remoção de Tr. Dessa forma, nos experimentos posteriores, foram utilizados os pHs naturais das soluções de VM e Tr.

4.3 Isoterma de adsorção

Isotermas de adsorção são importantes para a descrição do modo como o adsorvato irá interagir com o adsorvente e prever sobre a capacidade de adsorção do adsorvente (SALLEH et al., 2011). Os parâmetros otimizados no ensaio de adsorção e utilizados para construção das isotermas de adsorção são descritos na Tabela 9.

Tabela 9 Parâmetros utilizados para a construção das isotermas de adsorção

| Sistemas | Massa de adsorvente (g) | Volume de solução (mL) | Concentração da solução inicial (mg L ⁻¹) | pH natural |
|----------|-------------------------|------------------------|---|------------|
| VM/MN | 0,1 | 10 | 10 - 2000 | 4,4 |
| VM/MT | 0,1 | 10 | 10 - 2000 | 4,4 |
| Tr/MN | 0,2 | 10 | 10 - 2000 | 6,6 |
| Tr/MT | 0,2 | 10 | 10 - 4000 | 6,6 |

Para descrever o processo de adsorção dos corantes verde malaquita e tropaeolina nos biosorventes MN e MT, ajustaram-se os dados a três modelos cinéticos mais amplamente discutidos na literatura: Langmuir, Freundlich e Sips. Os resultados são mostrados no Gráfico 11 e na Tabela 10.

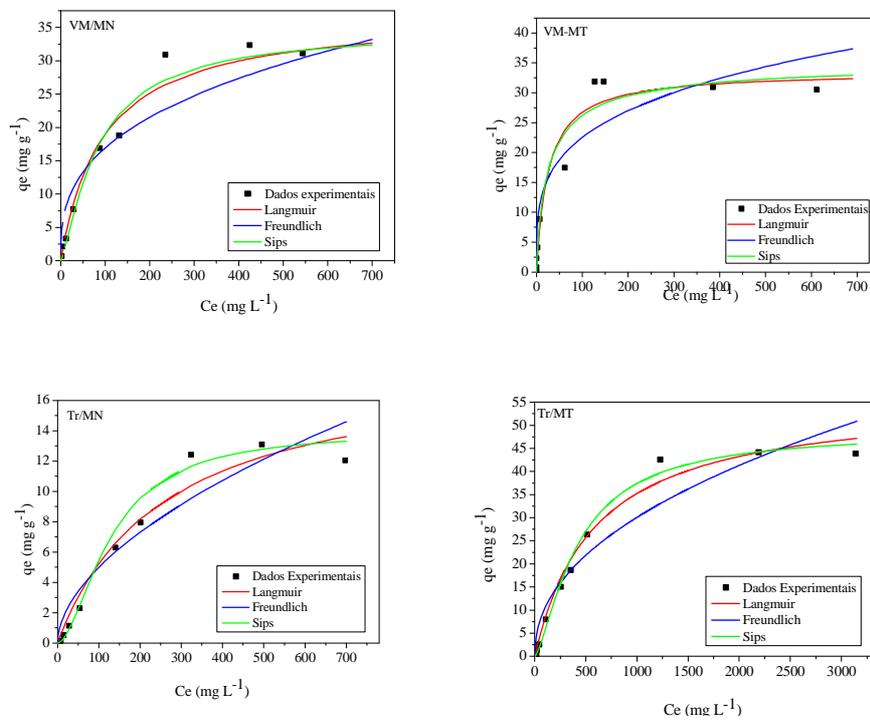


Gráfico 11 Modelos de isotermas aplicados aos sistemas VM/MN, VM/MT, Tr/MN e Tr/MT

Tabela 10 Parâmetros das isotermas de adsorção

| Isotermas | Verde malaquita | | Tropaeolina | |
|---|-----------------|--------|-------------|--------|
| | MN | MT | MN | MT |
| Q_m Exp. (mg g^{-1}) | 31,40 | 31,25 | 12,53 | 42,52 |
| Langmuir | | | | |
| Q_m (mg g^{-1}) | 37,101 | 33,544 | 18,603 | 55,983 |
| K_L (L mg^{-1}) | 0,0105 | 0,0391 | 0,0039 | 0,0020 |
| R | 0,9883 | 0,9782 | 0,9830 | 0,9960 |
| Freundlich | | | | |
| n_F | 2,8895 | 3,8167 | 1,8116 | 2,0840 |
| K_F ($\text{mg}^{1-(1/n_F)} \text{L}^{1/n_F}$ g^{-1}) | 3,4398 | 6,7421 | 0,3923 | 0,9982 |
| R | 0,9502 | 0,9505 | 0,9583 | 0,9743 |
| Sips | | | | |
| Q_m (mg g^{-1}) | 34,534 | 35,149 | 13,995 | 41,102 |
| K_S (L mg^{-1}) ^{1/n_S} | 0,0034 | 0,0619 | 0,0002 | 0,0007 |
| n_S | 0,7817 | 1,1936 | 0,5711 | 0,8157 |
| R | 0,9901 | 0,9792 | 0,9917 | 0,9973 |

Q_m : capacidade máxima de adsorção da monocamada; K_L : constante de Langmuir; n_F : constante da intensidade da adsorção; K_F : constante de Freundlich relativa à capacidade de adsorção; K_S : constante de adsorção de Sips; n_S : expoente de Sips; R: coeficiente de correlação

O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Sips. Observa-se, pelos dados da Tabela 10, que a capacidade máxima de adsorção experimental (Q_m Exp) para verde malaquita em MN foi de 31,40, sendo para MT de 31,25 mg g^{-1} . Já para tropaeolina, esse valor foi de 12,53, para MN e de 42,52 mg g^{-1} , para MT. O tratamento térmico ocasionou o aumento da porcentagem removida do corante tropaeolina. Este fato pode estar relacionado a mudanças nas propriedades físico-químicas do biosorvente, como, por exemplo, a carga superficial.

De acordo com a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) essas isotermas são do tipo I, ou seja, elas se caracterizam por serem uma adsorção em monocamadas e indicam grande afinidade entre adsorvato e adsorvente.

Por se tratar de um método de fácil manipulação e baixo custo, este material pode ser utilizado, em larga escala, em processos de tratamento de efluentes contaminados com corantes catiônicos e aniônicos. Biossorventes de diferentes resíduos sólidos agrícolas têm sido utilizados para a remoção de corante de águas residuais. Na Tabela 11 podem ser vistos alguns estudos recentes destes, bem como a comparação de Q_m com os dados obtidos no presente trabalho.

Tabela 11 Capacidade máxima de adsorção (Q_m) de alguns biosorventes descritos na literatura

| Biosorvente | Corante | Q _m (mg g ⁻¹) | Referência |
|--|-------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| Casca de laranja | Verde malaquita | 483,632 | Kumar e Porkodi (2007) |
| Galho de <i>Rosa canina</i> | Cristal violeta | 312,50 | Esra (2012) |
| | Azul de metileno | 107,53 | |
| Resíduos de chá | Azul de metileno | 156,0 | Nasuda, Hammed e DIN (2010) |
| Casca de alho | Azul de metileno | 142,86 | Hameed e Ahmad (2009) |
| Casca de arroz | Índigo carmim | 65,90 | Lakshmi et al. (2009) |
| Casca de maracujá amarelo | Azul de metileno | 44,70 | Pavan, Mazzocato e Gushikem (2008) |
| Torta de mamona <i>in natura</i> | Verde malaquita | 37,10 | Presente trabalho |
| | Tropaeolina | 33,54 | |
| Torta de mamona com tratamento térmico | Verde malaquita | 18,60 | Presente trabalho |
| | Tropaeolina | 55,98 | |
| Bagaço de cana-de-açúcar | Azul de metileno | 34,20 | Consolin Filho et al. (2007) |
| Torta de macaúba <i>in natura</i> | Vermelho do congo | 34,9 | Vieira et al. (2012) |
| | Azul de metileno | 27,75 | |
| Torta de macaúba com tratamento térmico | Vermelho do congo | 24,75 | Vieira et al. (2012) |
| | Azul de metileno | 33,06 | |
| Macroalga <i>Stoechospermum marginatum</i> | Tropaeolina | 6,73 | Daneshvara et al. (2012) |

4.3.1 Parâmetros cinéticos

Para descrever a adsorção dos corantes VM e Tr nos biossorventes MN e MT, os dados foram ajustados a três modelos cinéticos: pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula. Os resultados encontram-se no Gráfico 12 e na Tabela 12.

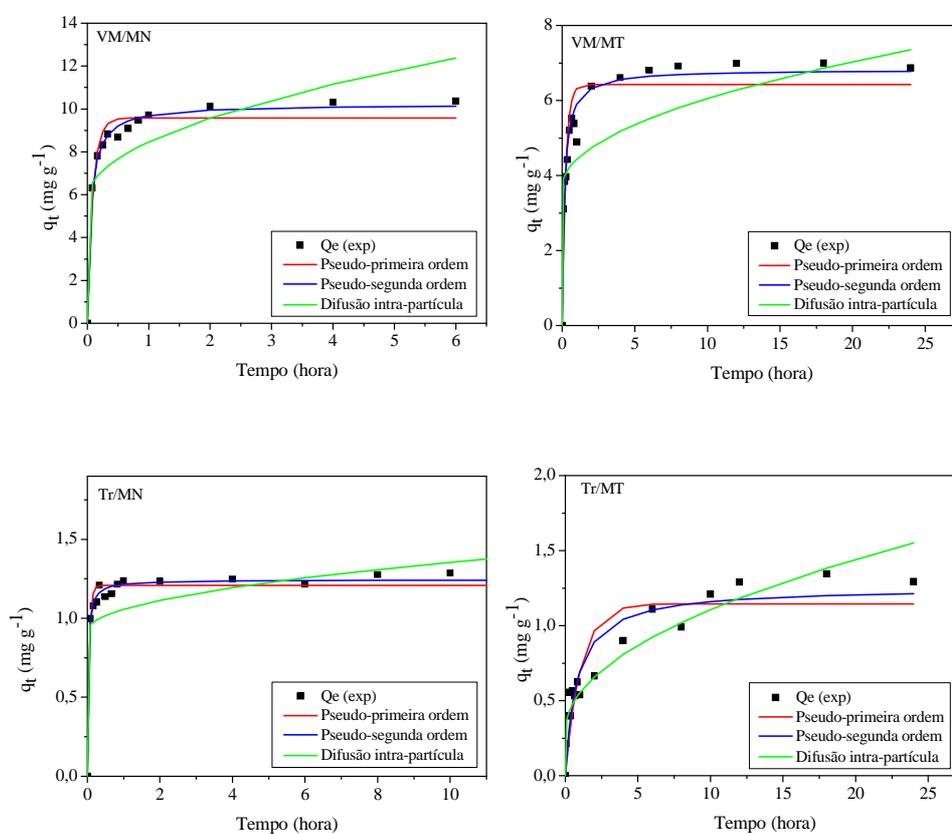


Gráfico 12 Modelos cinéticos ajustados aos sistemas VM/MN, VM/MT, Tr/MN e Tr/M

Tabela 12 Parâmetros cinéticos

| Parâmetros | Verde malaquita | | Tropaeolina | |
|---|-----------------|--------|-------------|--------|
| | MN | MT | MN | MT |
| Pseudoprimeira ordem | | | | |
| Q_e (mg g ⁻¹) | 9,5738 | 6,4250 | 1,2089 | 1,1455 |
| k_1 (h ⁻¹) | 10,7932 | 4,8893 | 18,6375 | 0,9262 |
| R | 0,9805 | 0,9372 | 0,9859 | 0,9058 |
| Pseudossegunda ordem | | | | |
| Q_e (mg g ⁻¹) | 10,2166 | 6,8191 | 1,2434 | 1,2535 |
| k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹) | 1,7767 | 0,9361 | 34,7074 | 0,9822 |
| R | 0,9967 | 0,9803 | 0,9948 | 0,9452 |
| Difusão intrapartícula | | | | |
| k_{dif} (g mg ⁻¹ h ^{-0,5}) | 2,6941 | 0,7502 | 0,1380 | 0,2559 |
| C (mg L ⁻¹) | 5,7673 | 3,6776 | 0,9182 | 0,2958 |
| R | 0,6762 | 0,9435 | 0,4911 | 0,9451 |

Q_e : quantidade de corante adsorvido no equilíbrio; k_1 : constante de pseudoprimeira ordem ; k_2 , constante de pseudossegunda ordem; k_{dif} : constante de difusão intrapartícula; R, coeficiente de correlação

A cinética de adsorção é útil para explicar os mecanismos de adsorção. Todos os sistemas de adsorção estudados apresentaram modelo cinético de pseudossegunda ordem. De acordo com Oliveira e Franca (2009), este resultado sugere que a etapa limitante na velocidade de adsorção seja a adsorção na superfície, assim como aponta para a natureza química das interações entre adsorvato e adsorvente.

Santhi, Manonmani e Mitha (2010) utilizaram carvão ativado preparado a partir do epicarpo de mamona (*Ricinus communis*) para a remoção do corante verde malaquita. Os resultados mostraram que a adsorção deste corante seguiu a equação de velocidade de pseudossegunda ordem.

4.4 Aspectos termodinâmicos

Para análise dos parâmetros termodinâmicos na adsorção dos corantes VM e Tr em MN e MT, foram calculados ΔG , energia livre de Gibbs, ΔH , entalpia de adsorção e ΔS , entropia de adsorção. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 Parâmetros termodinâmicos para adsorção de VM e Tr em MN e MT

| Adsorvente | Corante | T (K) | K_L (L mg ⁻¹) | ΔG (kJ mol ⁻¹) | ΔH (kJ mol ⁻¹) | ΔS (J mol ⁻¹) |
|------------|---------|-------|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| MN | VM | 298 | 0,0105 | -27,32 | -71,20 | -147,2 |
| | | 308 | 0,0728 | -25,85 | | |
| | | 318 | 0,0265 | -24,37 | | |
| | | 328 | 0,0134 | -22,90 | | |
| MT | VM | 298 | 0,0391 | -27,97 | -69,15 | -138,2 |
| | | 308 | 0,105 | -26,59 | | |
| | | 318 | 0,0307 | -25,20 | | |
| | | 328 | 0,0204 | -23,82 | | |
| MN | Tr | 298 | 0,0039 | -14,87 | 17,11 | 107,33 |
| | | 308 | 0,0014 | -15,94 | | |
| | | 318 | 0,0019 | -17,02 | | |
| | | 328 | 0,0021 | -18,09 | | |
| MT | Tr | 298 | 0,0020 | -16,71 | 60,63 | 259,54 |
| | | 308 | 0,0080 | -19,31 | | |
| | | 318 | 0,0092 | -21,90 | | |
| | | 328 | 0,0079 | -24,50 | | |

Q_m : capacidade máxima de adsorção da monocamada; K_L : constante de Langmuir; ΔG : energia livre de Gibbs; ΔH : entalpia de adsorção; ΔS : entropia de adsorção

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é fundamental para análise da espontaneidade do processo. Os valores negativos de ΔG encontrados para todos os sistemas estudados confirmam a espontaneidade da adsorção.

A variação da entalpia de um sistema indica que se trata de um processo exotérmico ($\Delta H < 0$) ou endotérmico ($\Delta H > 0$). Para o verde malaquita, os valores negativos encontrados para ΔH indicam a natureza exotérmica do processo de adsorção. Já para a tropaeolina, a adsorção foi um processo endotérmico.

Os resultados estão de acordo com Singh et al. (2012), que utilizaram biomassa de células mortas de leveduras obtidas após a produção de etanol como adsorvente para remoção de verde malaquita, em que valores negativos da variação da entalpia confirmam que o processo é exotérmico.

Daneshvar et al. (2012) estudaram a remoção de tropaeolina por macroalga marrom *Stoechospermum marginatum* e obtiveram, nas análises dos parâmetros termodinâmicos, valores positivos de ΔH , confirmando, assim, a natureza endotérmica da adsorção deste corante.

A variação de entropia está relacionada às variações de ordem-desordem de um sistema. Quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. Valores positivos de ΔS para os sistemas Tr/MN e Tr/MT indicam que a randomicidade aumentou na interface sólido/solução, durante a adsorção. Os valores negativos de ΔS para a adsorção de VM indicam um aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das partículas do adsorvato em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente.

5 CONCLUSÕES

Os resultados das caracterizações obtidas por análise elementar demonstraram a natureza lignocelulósica do biossorvente torta de mamona *in natura*. A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier e a microscopia eletrônica de varredura mostraram que o tratamento térmico causou modificações em relação ao material inicial (MN); o potencial zeta mostrou que a carga superficial dos biossorbentes é negativa em toda a faixa de pH estudada.

As condições otimizadas para a adsorção dos sistemas VM/MN, VM/MT, Tr/MN e Tr/MT foram, respectivamente: tempo de equilíbrio de 4, 12, 4 e 12 horas; concentração inicial de 100, 75, 50 e 50 mg L⁻¹; massa de adsorvente 0,1, 0,1, 0,2 e 0,2 e pH natural para todos. Nestas condições, as porcentagens máximas de remoção dos corantes foram, respectivamente, de 96,03%, 90,04%, 49,43% e 53,46% e as capacidades máximas de adsorção (Q_m) foram de 37,10; 33,54; 18,60 e 55,98 mg g⁻¹.

O modelo de isoterma de adsorção que melhor se ajustou aos dados experimentais dos sistemas estudados foi o de Sips.

As cinéticas de adsorção dos sistemas estudados seguiram o modelo de pseudosegunda ordem.

Os parâmetros termodinâmicos indicam que a adsorção dos sistemas estudados é um processo espontâneo e trata-se de um processo exotérmico para o VM e endotérmico para o Tr. A adsorção do VM causou uma organização do sistema, enquanto a do Tr causou um aumento da desorganização na interface sólido/solução.

De forma geral, os resultados apontam que a MN pode ser considerada uma alternativa viável para a remoção do corante VM em soluções aquosas.

O tratamento térmico aumentou a porcentagem de remoção do corante Tr. Este aumento da capacidade de adsorção da MT em relação a MN pode estar relacionado com a melhoria das características morfológicas e estruturais, além da remoção de grupos hidroxilas do adsorvente após o tratamento, que permitiram uma maior interação entre MT e Tr.

Sendo a torta de mamona um produto sem aplicação viável e o tratamento térmico um método de baixo custo, o trabalho demonstra que é viável o uso destes biossorventes em processos de tratamento de efluentes contaminados com corantes catiônicos, como verde malaquita e aniônicos, como a tropaeolina.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. L. et al. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 37, n. 4, p. 260-258, jul./ago. 2008.
- ABRAHANT, E. N. **Dyes and their intermediates**. London: E. Arnold, 1977. 265 p.
- AKZU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, London, v. 40, n. 3/4, p. 997-1026, Mar. 2005.
- ARTZ, R. R. E. et al. FTIR spectroscopy can be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 40, n. 2, p. 515-527, Feb. 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Usos de corantes, pigmentos e branqueadores ópticos**. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>. Acesso em: 18 jun. 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Economia da moda**. Disponível em: <<http://www.cultura.gov.br/economiacriativa/wp-content/uploads/2012/05/Anexos-Economia-da-Moda.pdf>>. Acesso em: 4 maio 2011.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Atkins físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2, 589 p.
- AZEVEDO, D. M. P. de O. et al. Plantas daninhas e seu controle. In: AZEVEDO, D. M. P. de; LIMA, E. F. (Ed.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: EMBRAPA Algodão, 2001. p. 161-189.

AZEVEDO, D. M. P. de O.; LIMA, E. F. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Campina Grande: EMBRAPA Algodão; Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2001. 350 p.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 97, n. 1/3, p. 219-243, Feb. 2003.

BALIZA, D. P. et al. Extração do óleo fixo de torta oriundo da prensagem industrial de sementes de *Ricinus communis* (Mamona). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 1., 2004, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: UFPB, 2004. 1 CD-ROM.

BANDARA, J.; MIELCZARSKI, J. A.; KIWI, J. Molecular mechanism of surface recognition: azo dyes degradation on Fe, Ti and Al Oxides through metal sulfonate complexes. **Langmuir**, Morgantown, v. 15, n. 22, p. 7670-7679, Oct. 1999.

BESTANI, B. et al. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 17, p. 8441-8444, Nov. 2008.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 547-551, fev. 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Zoneamento agrícola para a cultura da mamoneira (*Ricinus communis L.*) no Brasil**. Brasília, 2010. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 17 abr. 2012.

BROOKS, R. R. Plants that Hyperaccumulate heavy metals. **Annals of Botany**, London, v. 82, n. 2, p. 267-271, Aug. 1998.

CARDOSO, N. F. et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, Amsterdam, v. 269, n. 1, p. 92, Mar. 2011.

CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001. 527 p.

CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 164, n. 1, p. 168-177, Oct. 2010.

CLARKER, E. A.; ANLIKER, R. Organic dyes and pigments: handbook of environmental chemistry, 3: part A. In: _____. **Anthropogenic compounds**. Heidelberg: Springer, 1980. p. 181-215.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução N° 357**, de 17 de março de 2005. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2012.

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

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 33, n. 4, p. 399-447, Apr. 2008.

DANESHVAR, E. et al. Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 195/196, n. 1, p. 297-306, July 2012.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. **Journal Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 167, n. 1/3, p. 1-9, Dec. 2009.

_____. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, n. 2/3, p. 220-228, Sept. 2008.

DING, F. et al. Potential toxicity and affinity of triphenylmethane dye malachite green to lysozyme. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 78, p. 41-49, Apr. 2012.

DINIZ, L. L. et al. Castor bean meal for cattle finishing: nutritional parameters. **Livestock Science**, New York, v. 135, n. 2, p. 153-167, Feb. 2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Mamona**. Disponível em: <<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/index.html>>. Acesso em: 10 maio 2012.

ERRAIS, E. et al. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, Amsterdam, v. 275, n. 1/3, p. 74-81, 2011.

ESRA, B. The feasibility of using Rosa canina galls as an effective new biosorbent for removal of methylene blue and crystal violet. **Desalination and Water Treatment**, London, v. 43, n. 1/3, p. 63-75, Feb. 2012.

CONSOLIN FILHO, N. et al. Methylene blue adsorption onto modified lignin from sugar cane bagasse. **Eclética Química**, São Carlos, v. 32, n. 4, p. 63-70, 2007.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; FERREIRA, M. E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. **Desalination**, Amsterdam, v. 249, n. 1, p. 267-272, Nov. 2009.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, Leipzig, v. 57, p. 385-470, 1906.

FRIDONIA GROUP. **World dyes & organic pigments: industry study with forecasts for 2013 & 2018**. Disponível em: <<http://www.fredoniagroup.com>>. Acesso em: 13 jun. 2012.

GORDON, P. F.; GREGORY, P. **Organic chemistry in colour**. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 322 p.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis: revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan./fev. 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS, S. Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, June 2009.

HAI, F. I.; YAMAMOTO, K.; FUKUSHI, K. Hybrid treatment systems for dye wastewater. **Critical Review Environmental Science Technology**, Tokyo, v. 3, n. 4, p. 315-377, May 2007.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 164, n. 2/3, p. 870-875, May 2009.

HAMZEH, Y. et al. Removal of acid orange 7 and remazol black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 32, n. 6, p. 1394-1400, Aug. 2012.

HUNGER, K. **Industrial dyes: chemistry, properties, applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 660 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Estatística da produção agrícola**: março de 2012. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/estProdAgr_201203.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2012.

KAYAN, B. et al. Degradation of acid red 97 dye in aqueous medium using wet oxidation and electro-Fenton techniques. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, n. 1, p. 95-102, May 2010.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel. **Dyes and Pigments**, London, v. 74, n. 3, p. 590-594, 2007.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S.; RAMAMURTHI, V. Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp.: a fresh water algae: equilibrium and kinetic modeling. **Process Biochemistry**, London, v. 40, n. 8, p. 2865-2872, July 2005.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, Stockholm, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LAKSHMI, U. R. et al. Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 90, n. 2, p. 710-720, Feb. 2009.

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

LEITNER, P. et al. Production of a concentrated natural dye from Canadian Goldenrod (*Solidago canadensis*) extracts. **Dyes and Pigments**, London, v. 93, n. 1/3, p. 1416-1421, Apr./June 2012.

LIMA, E. C. et al. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 155, n. 3, p. 536-550, July 2008.

LIMA, R. O. A. de et al. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research**, Amsterdam, v. 626, n. 1/2, p. 53-60, Jan. 2007.

LIU, Y. et al. Effects of an electric field and zero valent iron on anaerobic treatment of azo dye wastewater and microbial community structures. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 3, p. 2578-2584, Feb. 2011.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, 2013. In press.

MAHMOODI, N. M. et al. The effect of pH on the removal of anionic dyes from colored textile wastewater using a biosorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 120, n. 5, p. 2996-3003, June 2011.

MANU, B.; CHAUDHARI, S. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. **Bioresource Technology**, Essex, v. 82, n. 3, p. 225-231, May 2002.

MATYJAS, E.; RYBICKI, E. Novel reactive red dyes. **Journal Autex Research**, Todz, v. 3, n. 2, p. 90-95, June 2003.

MOORE, S. B.; AUSLEY, L. W. Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 12, n. 6, p. 585-601, Aug. 2004.

NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds**. 2nd ed. New York: J. Wiley, 1970. 328 p.

NAMANE, A. et al. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 119, n. 1/3, p. 189-194, Mar. 2005.

NASUDA, N.; HAMMED, B.; DIN, A. T. M. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 175, n. 1/3, p. 126-132, Mar. 2010.

NOROOZI, B. et al. Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 139, n. 1, p. 167-174, Jan. 2007.

OLIVEIRA, V. F.; FRANCA, A. S. Estudo do equilíbrio de adsorção da torta prensada de crambe (*crambe abyssinica*) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2009, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia: UFU, 2009. 1 CD-ROM.

PAVAN, F. A.; MAZZOCATO, A. C.; GUSHIKEM, Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. **Bioresource Technology**, Campinas, v. 99, n. 8, p. 3162-3165, May 2008.

PRASAD, O.; RASTOGI, P. B. Orange II induced cytogenetical changes in albino mice. **Experientia**, Basel, v. 38, n. 10, p. 1240-1242, Nov. 1982.

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment processes**. New York: Academic, 1977. 705 p.

ROBINSON, B.; CHANDRAN, P.; NIGAM, A. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. **Water Research**, New York, v. 36, n. 11, p. 2824-2830, June 2002.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, Essex, v. 77, n. 3, p. 247-255, May 2001.

ROYER, B. et al. A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 181, n. 1/3, p. 366-374, Sept. 2010.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, Amsterdam, v. 280, n. 1/3, p. 1-13, Oct. 2011.

SAMPAIO, L. R.; MEDEIROS, E. P.; CONRADO, L. S. Produção de bioadsorventes obtidos da torta de mamona para remoção de íons cobre em soluções aquosas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4.; SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1., 2010, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: UFPB, 2010. p. 1915-1921.

SANTHI, T.; MANONMANI, S.; MITHA, T. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of *Ricinus communis* by adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 179, p. 178-186, Mar. 2010.

SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater: a review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v. 167, n. 3, p. 645-661, May 2012.

SARKAR, B. et al. Orange II adsorption on palygorskites modified with alkyl trimethylammonium and dialkyl dimethylammonium bromide: an isothermal and kinetic study. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 51, n. 3, p. 370-374, Feb. 2011.

SIBEL, O. A survey of turkish pre-service science teachers' attitudes toward the environment. **Eurasian Journal of Educational Research**, Berlin, v. 12, n. 46, p. 121-140, Feb. 2012.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, Porto Alegre, v. 38, n. 3, p. 843-851, maio/jun. 2008.

SILVA, S. D. et al. Uso de torta de mamona como fertilizante orgânico. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 42, n. 1, p. 19-27, jan./mar. 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 490 p.

SINGH, A. et al. Malachite green dye decolorization on immobilized dead yeast cells employing sequential desing of experiments. **Ecological Engineering**, New York, v. 47, p. 291-296, Oct. 2012.

SINGH, K.; ARORA, S. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies. **Critical Reviews Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 41, n. 9, p. 807-878, Jan. 2011.

SINHA, K. et al. Modeling of microwaveassisted extraction of natural dye from seeds of *Bixa orellana* (Annatto) using response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN). **Industrial Crops and Products**, London, v. 41, p. 165-171, Jan. 2013.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **Journal of Chemistry Physics**, Melville, v. 16, p. 490-496, 1984.

SPONZA, D. T.; ISIK, M. Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge. **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v. 34, n. 2, p. 147-158, Feb. 2004.

TEXTILE & INDUSTRY. **Indústria têxtil e do vestuário**. Disponível em: <<http://textileindustry.ning.com>>. Acesso em: 15 jun. 2012.

TIGERE, T. A. et al. Potential of *Jatropha curcas* in improving smallholder farmers' livelihoods in Zimbabwe: an exploratory study of Makosa ward, Mutoko district. **Journal of Sustainable Development in Africa**, Zimbabwe, v. 8, n. 3, p. 109-112, 2006.

VAGHETTI, J. C. P. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu (II), Mn (II) and Pb (II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 162, n. 1, p. 270-280, Feb. 2009.

VIEIRA, S. S. et al. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: an efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 183, p. 152-161, Feb. 2012.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, New York, v. 26, n. 3, p. 266-291, May/June 2008.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**, New York, v. 89, p. 31-60, 1963.

YAMAOKA, R. S. Plantas para produção de biodiesel e aproveitamento das tortas para adubação orgânica do solo. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 28.; REUNIÃO BRASILEIRA SOBRE MICORRIZAS, 12.; SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA DO SOLO, 10.; REUNIÃO BRASILEIRA DE BIOLOGIA DO SOLO, 7., 2008, Londrina. **Anais...** Londrina: FERTBIO, 2008. 1 CD-ROM.