



Remoção do corante Remazol Black b pelo uso da biomassa mista de *Aspergillus niger* e capim elefante (*Pennisetum purpureum schum*)

Removal of Remazol Black B by use of mixed biomass of *Aspergillus niger* and elephant grass (*Pennisetum purpureum Schum*)

Iranildo José Cruz¹

Liliane Martins Marques²

Karina Carvalho de Souza³

Valmir Felix de Lima⁴

Olga Martins Marques⁵

Agrinaldo Jacinto do Nascimento Junior⁶

Resumo: O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de remoção do corante Remazol Black B, a partir de uma solução aquosa sintética, utilizando biomassa mista de *Aspergillus niger* e Capim elefante (*Pennisetum purpureum Schum*), em diferentes condições de temperatura ($30, 40$ e 50 ± 2 °C), em concentrações na faixa de 25 a 85 mg•L⁻¹ e tempo de 0 a 160 min. O estudo cinético foi caracterizado pelo modelo de pseudosegunda ordem. O modelo de isoterma de Langmuir apresentou o melhor ajuste a técnica de linearização e apresentou capacidade de adsorção máxima de 9,645 mg•g⁻¹. A espontaneidade da reação de adsorção foi obtida pela energia livre de Gibbs. O estudo termodinâmico indicou que a adsorção foi favorável e espontânea, e que o aumento da temperatura provoca redução da capacidade adsortiva.

Palavras-chave: Adsorção, biomassa mista, remoção de corantes.

¹ UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

² UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

³ UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

⁴ UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

⁵ UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

⁶ IFPR – Instituto Federal, de Educação Ciência e Tecnologia do Paraná

Abstract: The objective of this study was to evaluate the ability to remove the dye Remazol Black B, from a synthetic aqueous solution using mixed biomass of *Aspergillus niger* and elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) under different conditions of temperature (30, 40 and 50 ± 2 °C), at concentrations in the range 25-85 mg•L⁻¹ and time 0-160 min. The kinetic study was characterized by pseudo-second-order model. The model of Langmuir isotherm showed the best adjustment and linearization technique showed maximum adsorption capacity of 9,645 mg•g⁻¹. The spontaneity of the adsorption reaction was obtained by the Gibbs free energy. The thermodynamic behavior of the study indicated that the adsorption free energy and spontaneous was favorable, and the increase in temperature causes a reduction in adsorption capacity under the conditions studied.

Keywords: Adsorption, mixed biomass, removal of dyes.

1. Introdução

O setor têxtil possui grande relevância dentro da economia internacional, nacional e regional, sendo um forte gerador de empregos (Leão *et al.*, 2002). No Brasil a região sudeste é a maior detentora dessas indústrias, seguida pelas cidades do agreste pernambucano que representam juntas o 2º polo têxtil do país, destacando-se a cidade de Toritama que representa 16% da produção nacional de jeans. O Agreste de Pernambuco concentra cerca de 240 lavanderias distribuídas nas cidades de Caruaru, Riacho das Almas, Toritama e Vertentes, sendo que, 89 encontram-se em Caruaru. Ao todo, em Pernambuco, são 20 mil empresas na cadeia têxtil, gerando 150 mil empregos diretos e indiretos (Sebrae, 2014; Leão *et al.*, 2002).

O crescimento do setor têxtil leva a uma preocupação com a degradação ambiental, tendo em vista que durante toda a sua cadeia produtiva o setor consome elevadas quantidades de água, corantes e outros produtos químicos (Paschoat; Tremiliosi, 2005). Com isso, são gerados grandes volumes de efluentes com composição variada (Dellamatrice *et al.*, 2010; Correia *et al.*, 1994) causando mudanças na qualidade da água e alterações dos ciclos biológicos (Lampert *et al.*, 2007).

No mundo aproximadamente 10.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial, e destes, cerca de 2.000 apresentam-se disponíveis para a indústria têxtil. No Brasil, de aproximadamente 20 toneladas por ano de corantes consumidos por essa indústria, 20% são descartados como efluentes. A principal causa desse descarte deve-se a fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento (Dellamatrice *et al.*, 2010; Dallago; Smaniotto, 2005).

Corantes têxteis utilizados atualmente são compostos orgânicos sintéticos, cuja finalidade é conferir coloração a determinadas fibras, sejam elas sintéticas ou naturais. Apresentam em sua estrutura dois componentes principais: o grupo cromóforo, conjunto de átomos que absorvem a radiação e confere coloração a fibra, devido a ligações duplas conjugadas como: nitro, nitroso, azo e carbonila e o grupo funcional que permite a fixação na fibra dos tecidos (Aksu; Tezer, 2000; Vaghetti *et al.*, 2009).

A problemática no tratamento de efluentes têxteis deve-se a presença de resíduos oriundos principalmente da etapa de tingimento, que apresentam coloração ainda muito intensa e baixos níveis de degradação (Bahorsky, 1997). A presença dessas substâncias nos efluentes impossibilita a passagem da luz solar, diminuindo assim a atividade fotossintética natural, o que reduz a oxigenação da água, além de torná-la imprópria para o consumo humano e sobrevivência de organismos existentes (Durrant, 2003).

O tratamento inadequado dos efluentes têxteis pode, além de alterar a qualidade da água, permanecer por cerca de 50 anos no ambiente, oferecendo riscos à estabilidade dos ecossistemas aquáticos e à saúde pública (Banat *et al.*, 1996). Um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor, está relacionado ao tratamento e eliminação desses efluentes,

considerando, que os mesmos apresentam diferentes grupos funcionais inclusive anéis aromáticos, que são bastante estáveis e de baixa biodegradabilidade (Durrant, 2003). Nesse contexto as leis de controle ambiental vêm determinando limites cada vez mais rigorosos para os rejeitos que podem contaminar as águas, devendo as indústrias adequarem-se à nova realidade legal, tratando seus efluentes líquidos de forma a enquadrá-los conforme a Resolução CONAMA 430/2011 (Brasil, 2011). A preocupação e as exigências com a qualidade e tratamento do ambiente atingido por efluentes contaminados leva a busca por novas alternativas de descoloração (Daltin, 1996).

Os processos de tratamento podem ser divididos em três categorias: químicos, físicos e biológicos (Kunz *et al.*, 2002). Dentre estas categorias diversas técnicas são empregadas na descoloração de rejeitos como a adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica, biodegradação, floculação, entre outras (Paschoat; Tremiliosi, 2005). Alguns desses tratamentos adotados como os sistemas físico-químicos apresentam grande eficiência na remoção da cor, mas geralmente tem custo elevado (SOARES *et al.*, 1998). O tratamento biológico é uma alternativa muito acessível economicamente quando comparado com outros processos físicos e químicos, porém, suas aplicações encontram restrições, por requererem grande extensão de área, tornando-se assim ineficientes no que diz respeito aos corantes reativos e alguns corantes ácidos (Lampert *et al.*, 2007; Knapp; Newby, 1999).

A adsorção é um dos processos de tratamento que apresenta, atualmente, grande desenvolvimento. Envolve a adesão de moléculas do fluido (adsorbato) na superfície sólida do adsorvente, sendo uma alternativa eficiente e econômica no tratamento (Leal *et al.*, 2004). A técnica de adsorção explora a propriedade de certos sólidos em concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, permitindo assim separá-las dos demais componentes dessas soluções (Demirbas, 2008). Em relação a outros métodos, este processo de tratamento apresenta algumas vantagens como a remoção completa ou parcial de corantes tanto de soluções diluídas quanto de concentradas, baixo custo quando comparada a outras técnicas, biodegradabilidade dos adsorventes, reutilização de águas e de alguns adsorventes (Lampert *et al.*, 2007).

Pesquisas sobre a utilização de diferentes adsorventes têm sido impulsionadas pela busca de alternativas que apresentem baixo custo e alta eficiência (Demirbas, 2008; Babel; Kurniawan, 2003). Os adsorventes podem ser substâncias naturais ou sintéticas que interagem com adsorbatos através das superfícies de seus poros. Um dos adsorventes mais utilizados é o carvão ativo, que apresenta superfície micro porosa com alto poder de adsorção, porém com uso limitado pelo alto custo e necessidade de regeneração (Yang, *et al.*, 2000)

Quando os resíduos agrícolas ou da agroindústria ou micro-organismos são utilizados como adsorventes eles passam a ser chamados de biossorventes. A grande vantagem dos biossorventes quando comparados aos adsorventes sintéticos é a de serem abundantes por sua

origem natural e por serem, em muitos casos, resíduos de produtos agrícolas, não apresentando assim grande valor econômico. Devido a sua estrutura fibrosa, os sítios ativos dos bioadsorventes vegetais, se encontram mais disponíveis para a adsorção de espécies químicas (adsorbato), o que os torna comparáveis a adsorventes sintéticos comerciais (Soares *et al.*, 1998; Babel; Kurniawan, 2003; Chaves *et al.*, 2008).

Dessa forma, o presente estudo teve por objetivo avaliar a capacidade de remoção do Remazol Black B, a partir de uma solução aquosa sintética, utilizando biomassa mista de *Aspergillus niger* e Capim elefante (*Pennisetum purpureum Schum*). O estudo avaliou a influência de tratamentos químicos sobre a cinética e o equilíbrio do processo adsorptivo assim como os parâmetros termodinâmicos do sistema.

2. Materiais e métodos

O Capim elefante (*Pennisetum purpureum Schum*) utilizado neste trabalho foi coletado em canteiro específico de gramíneas, cultivado pelo Departamento de Zootecnia da Universidade Federal Rural de Pernambuco. O mesmo foi cortado, lavado e seco a 75 °C, em seguida foi triturado em moinho de faca, tamisado em peneiras de Tyler (1,43 mm) e armazenado em saco plástico na temperatura ambiente. O micro-organismo utilizado foi o fungo filamentosso *Aspergillus niger* 5437-UFPEA, pertencente à Coleção de Micro-organismos do Departamento de Antibióticos da Universidade Federal de Pernambuco, o qual foi desenvolvido em meio Czapek-Dox, por aproximadamente 7 dias em estufa a 30°C. Para o preparo da biomassa fúngica, um volume de 5 mL de suspensão de esporos (10^7 esporos·mL⁻¹), foi introduzido em 250 mL de caldo Czapek modificado constituído de: NaNO₃ (3,0 g), KH₂PO₄ (1,0 g), MgSO₄·7H₂O (0,5 g), FeSO₄ (0,01 g), Sacarose (3,3 g) e capim elefante *in natura* (6,7 g). O volume final foi elevado para 100 mL com água destilada. O sistema foi mantido sob agitação de 200 rpm a 30 °C por 72 horas. O material produzido foi autoclavado a 121 °C durante 30 min, filtrado e em seguida lavado com água estéril e seco a 75 °C.

O material produzido foi dividido em três alíquotas: i) amostra sem tratamento; ii) tratada com ácido clorídrico (HCl) 1,0 mol·L⁻¹ (T1) e iii) com Hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol·L⁻¹ (T2), durante uma hora (Chaves *et al.*, 2008). Após o tratamento as amostras foram lavadas com água destilada em abundância, para remoção da solução de tratamento e levadas a estufa a 75 °C para secagem. Em seguida foram analisadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O corante utilizado neste experimento foi o Remazol Black B (RBB) (Figura 1). Apresentando comprimento de onda máximo de absorção em 597 nm (Eren; Acar, 2005).

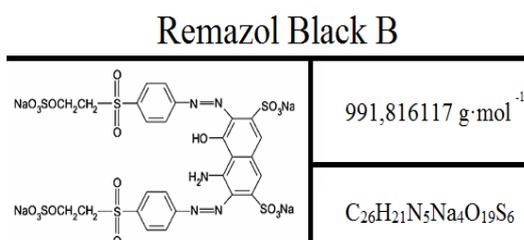


Figura 1: Estrutura, massa e forma molecular do corante RBB.

Com os adsorventes produzidos foram realizados ensaios em sistema de batelada, com 100 mL de solução de RBB na concentração de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ numa faixa de pH que variaram de 2 a 9, sob agitação de 170 rpm a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ objetivando encontrar a condição de melhor Adsorção do sistema. A capacidade adsortiva foi calculada usando a Equação 01:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de corante RBB ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e é a concentração de corante RBB no tempo de equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V é o volume da solução de corante RBB (L) e M é a massa do adsorvente (g).

A cinética de adsorção foi realizada em batelada com o adsorvente, na melhor condição de tratamento, numa proporção de 1:4 (m/v) com uma solução aquosa de RBB na concentração de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O sistema foi mantido sob agitação a 170 rpm em mesa agitadora, com pH 4,5, no intervalo de tempo entre 0 e 160 min. O estudo foi conduzido em três temperaturas diferentes (30 , 40 e $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e amostras de 5,0 mL foram retiradas em intervalos de tempo de 2 minutos, sendo posteriormente centrifugadas a 5000 rpm por 3 min. O sobrenadante foi analisado por espectrofotometria UV/Vis a $\lambda = 597 \text{ nm}$. O comportamento cinético da interação do adsorvente com as partículas de RBB no sistema foi avaliado pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula (Fungaro *et al.*, 2011; Al-Degs *et al.*, 2000) de acordo com as equações 2, 3 e 4:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_s - q_t) \quad (2)$$

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_s - q_t)^2 \quad (3)$$

$$q_t = K_{id}\sqrt{t} + C \quad (4)$$

Sendo q_e a capacidade adsortiva no ponto de saturação em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, q_t a capacidade adsortiva variando no tempo em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, K_1 e K_2 as constantes de velocidade do modelo de pseudo-primeira e pseudossegunda ordem em min^{-1} e $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente, K_{id} a constante de difusão intrapartícula em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$, C a constante relacionada com a espessura da camada de difusão em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e t o tempo de contato entre as espécies em min.

As isotermas de equilíbrio foram construídas em diferentes temperaturas (30, 40 e 50 ± 2 °C) onde 0,5 g do adsorvente foram adicionadas a 100 mL de soluções de RBB na faixa de concentração de 25 a 85 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As soluções foram ajustadas a um pH de 4,5 e agitadas a 170 rpm por 1h. Posteriormente, alíquotas foram retiradas e centrifugadas a 5000 rpm por 3 min. A fração do sobrenadante foi analisada por espectrofotometria UV/Vis em $\lambda = 597$ nm. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

A isoterma de adsorção mostra a relação de equilíbrio do adsorbato no adsorvente e na solução, indicando como o adsorvente efetivamente adsorverá o corante e possibilitando estimar a capacidade máxima de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich (Demirbas, 2008) são os mais utilizados para representar o processo de adsorção de tratamento de efluentes. A expressão linear de Langmuir é representada pela Equação 5:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (5)$$

Onde C_e é a concentração de RBB adsorvida no tempo de equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_e é a quantidade de RBB no tempo de equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e, K_L e a_L representam as constantes de Langmuir e estão relacionadas com a capacidade e energia de adsorção, respectivamente. A expressão linear de Freundlich é representada pela Equação 6:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

Onde C_e é a concentração do RBB no tempo de equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_e é a quantidade adsorvida do RBB no tempo de equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e, K_f e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

As características termodinâmicas da adsorção foram expressas em diferentes temperaturas e concentrações, através das variações de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs, com o objetivo de verificar os possíveis mecanismos de adsorção (Al-Degs *et al.*, 2000). A energia livre de Gibbs pode ser calculada pela Equação 7:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (7)$$

Onde, k é a constante de equilíbrio termodinâmico ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$). Os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS podem ser determinados de acordo com a Equação 8:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

Onde, R é a constante universal dos gases (8, 314 $\text{J mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do material

3.1.1. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos adsorventes produzidos mostraram os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (Figura 2). Segundo Silverstein *et al.* (1991), As bandas no intervalo de 3600 e 3200 cm^{-1} são associadas aos grupos OH; entre 3000 e 2870 cm^{-1} relativas aos grupos metílicos e metilênicos (C-H) e em 1646 cm^{-1} às ligações C=C, presentes em aromáticos. Banda existente entre 670 e 600 cm^{-1} refere-se à flexão do grupo hidróxido (OH) fora do plano. Os estiramentos C-N-H de amidas (1517~1513 cm^{-1}), e C-N de aminas alifáticas (1063,38 cm^{-1}).

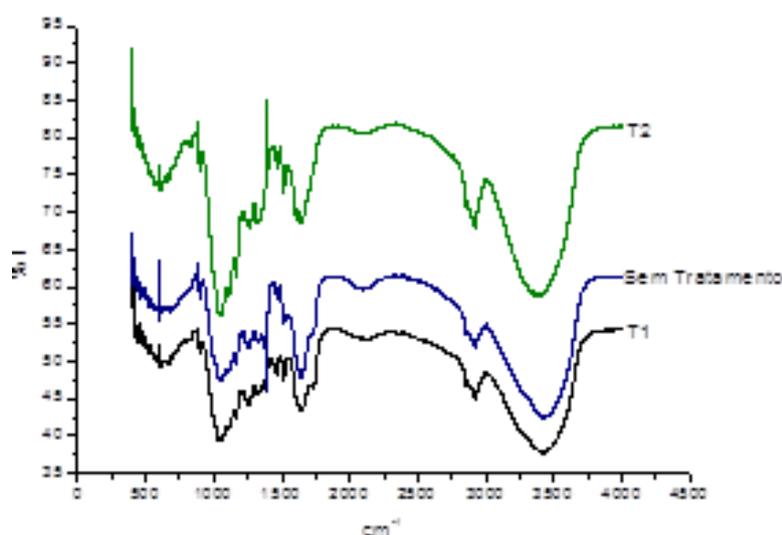


Figura 2. Espectros de absorção na região do infravermelho do adsorvente misto com e sem tratamento.

3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As alterações morfológicas provocadas em consequência ao crescimento microbiano e tratamento químico foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) Figura 3.

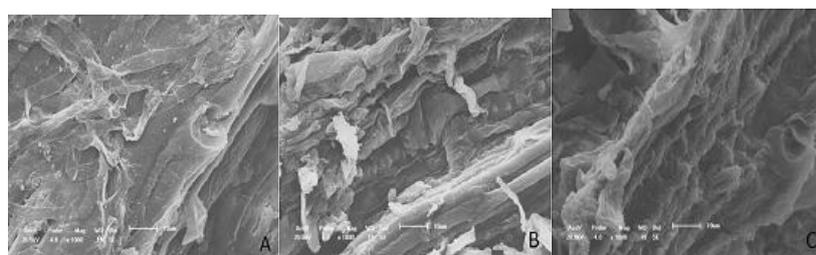


Figura 3. Eletromicrografias de varredura com aumento de 1000 diâmetros dos adsorventes avaliados: adsorvente misto Sem tratamento (A), T1(B) e T2 (C).

Na Figura 3A, obtida com o adsorvente misto sem tratamento, observa-se a presença de um conjunto de hifas evidenciando o crescimento do micro-organismo na superfície do material. De acordo com a imagem da Figura 3B, foi possível verificar que o tratamento ácido provocou um rompimento na superfície do material com parcial remoção do fungo. O tratamento básico também ocasionou remoção do fungo da superfície do material, mas foi menos agressivo que o tratamento ácido (Figura 3C).

3.2. Seleção do Material

A Figura 4 mostra os resultados obtidos de capacidade adsorptiva dos adsorventes mistos em diferentes valores de pH.

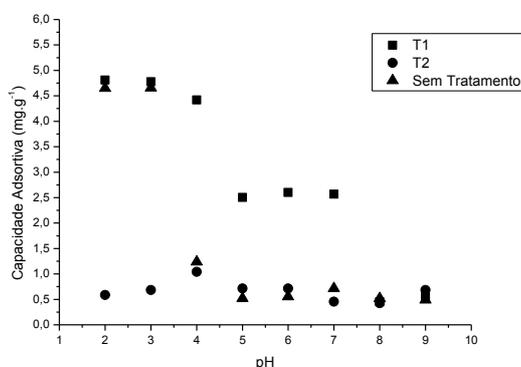


Figura 4. Capacidade adsorptiva dos adsorventes produzidos em diferentes valores de pH na temperatura de 30 °C.

Pode-se constatar que os valores de capacidade adsorptiva do material submetido ao tratamento ácido (T1) foi maior em relação ao material tratado com base (T2) e o sem tratamento. Isso é devido ao aumento do número de grupos protonados na superfície do material favorecido pela diminuição do pH. O RBB também sofreu algumas alterações em sua estrutura química devido a mudança de pH do sistema. Em meio ácido, apesar de ocorrer protonação de alguns grupos funcionais, o grupo sulfônico permanece ionizado, já que seu pK_a é inferior a 1 (Elizalde *et al.*, 2006). Este fato sugere que a interação corante - adsorvente aconteça via diferença de cargas dos grupos protonados do material com o grupo aniônico do corante, resultando numa melhor adsorção.

3.3. Cinética de adsorção

A evolução cinética do processo de remoção do corante Remazol em contato com o adsorvente foi avaliada experimentalmente em ensaios descontínuos nas temperaturas de (30, 40 e 50 ± 2 °C), por um período de 160 min e a capacidade adsorptiva, variando com o tempo foi calculada pela equação 01.

Com a análise do gráfico da Figura 5 pode-se observar que o processo alcança equilíbrio em torno de 40 min para todas as temperaturas estudadas. Este fato está provavelmente relacionada com o número elevado de sítios de adsorção disponíveis na superfície do material. A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo é uma das indicações de um bom material adsorvente.

Para elucidar o mecanismo cinético que rege o processo em estudo, foram testados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula, sendo que a validade desses modelos pode ser interpretada pela linearidade dos gráficos $\log(q_e - q_t)$ vs. t , (t/q_t) vs. t e q_t vs. $t^{1/2}$ (Al-Dege *et al.*, 2000), respectivamente de acordo com a Figura 5.

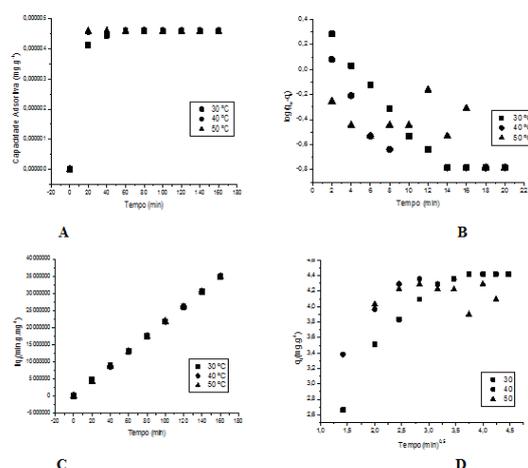


Figura 5. Capacidade adsorptiva ao longo do tempo (A), ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem (B), pseudossegunda ordem (C) e difusão intrapartícula (D), para as diferentes temperaturas respectivamente.

Pela modelagem feita, verificou-se que o modelo de pseudossegunda ordem teve um bom ajuste aos dados experimentais obtidos para o adsorvente misto, confirmado também pelos valores de Q_e teórico. Já os modelos de pseudo-primeira ordem e o de difusão intrapartícula não se ajustaram de forma satisfatória, por apresentarem baixa correlação. Os resultados das constantes assim como os coeficientes de correlação para os modelos cinéticos podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para a remoção do RBB pelo Adsorvente Misto.

Pseudo - 1ª Ordem					
Temperatura (°C)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	Q_e (Experimental) (mg.g ⁻¹)	Q_e (teórico) (mg.g ⁻¹)	
30	0,14	0,878	1,257	4,87	
40	0,095	0,719	0,899	4,63	
50	0,042	0,206	0,764	4,21	
Pseudo - 2ª Ordem					
Temperatura (°C)	K_2 (g/mol.min)	h_i (mg/g.mi)	R^2	Q_e (Experimental) (mg.g ⁻¹)	Q_e (teórico) (mg.g ⁻¹)
30	1,014	$2,17 \cdot 10^{-11}$	0,999	4,57	4,67
40	11,081	$2,34 \cdot 10^{-10}$	1,00	4,56	4,57
50	700,11	$1,47 \cdot 10^{-2}$	1,00	4,55	4,55
Difusão Intra-partícula					
Temperatura (°C)	K_{is} (mg/g.min.)	R^2	C (mg.g ⁻¹)		
30	0,519	0,801	2,394		
40	0,273	0,065	3,363		
50	0,065	0,055	4,004		

Analisando os valores das constantes de velocidade (K_2) e das velocidades iniciais (h_i) para o modelo de pseudosegunda ordem apresentados na Tabela 1, observa-se que a interação entre o adsorvente-corante é mais rápida a 50 °C se dando de forma quase que imediata o aumento gradual da temperatura acarreta no aumento da velocidade da reação adsorvente-corante causando um aumento na solubilidade do corante no sistema provocando a diminuição na capacidade adsortiva (Seker *et al.*, 2008; Gulnaz *et al.*, 2008).

3.4. Estudos de Equilíbrio

No caso do processo de adsorção do RBB pelo adsorvente misto a isoterma de equilíbrio para as diferentes temperaturas (Figura 6) apresentou forma sigmoide com comportamento correspondente à classe do Tipo L2 (Giles; Smith, 1974) Indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação (Guaratini; Zanoni, 1999).

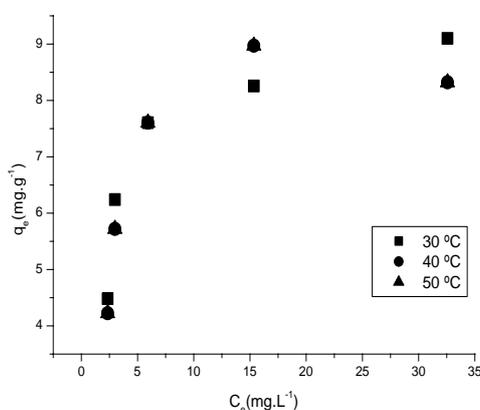


Figura 6. Isotermas de adsorção para diferentes temperaturas

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados pelos coeficientes lineares e angulares dos gráficos da figura 6 e seus valores apresentados na (Tabela 2).

Tabela 2. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de RBB em adsorvente misto.

Temperatura (°C)	Langmuir					Freundlich		
	K_L (L·g ⁻¹)	a_L (L·g ⁻¹)	Q_{mix} (mg·g ⁻¹)	R_L	R^2	n^{-1}	R^2	K_f (L·g ⁻¹)
30	4,618	478,89	9,645	0,033	0,999	0,225	0,890	6,500
40	4,046	451,66	8,988	0,023	0,993	0,253	0,733	1,284
50	3,642	421,13	8,654	0,067	0,999	0,199	0,984	6,497

Os resultados dos ajustes mostraram que o modelo de Langmuir apresentou melhores coeficientes de correlação quando comparados ao modelo de Freundlich. Segundo O modelo de Langmuir a adsorção máxima ocorre numa monocamada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, sem que haja qualquer interação lateral entre as moléculas adsorvidas (Demirbas, 2008), presumindo que o adsorvente possui um número limitado de posições disponíveis na superfície e que as moléculas podem ser adsorvidas até que os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados. Considerando-se que as moléculas foram adsorvidas apenas nos sítios livres.

Pode-se observar que para todas as temperaturas, os valores de R_L para a adsorção de RBB pelo adsorvente misto estão entre 0 e 1, o que indica ser uma adsorção favorável em todas as temperaturas de estudo. Verificou-se também que a capacidade máxima de adsorção diminuiu à medida que se aumentava a temperatura, isso devido ao aumento das interações da água com o RBB. Segundo Snirivasan e Viraraghavan (2010) em estudos com algas o aumento gradual da temperatura no processo causa danos a sua superfície do adsorvente. Os resultados obtidos permitiram a comparação com outros adsorventes naturais (Tabela 3).

Tabela 3. Comparação da capacidade de adsorção de corantes Reativos em vários adsorventes.

Adsorvente	Q_0 (mg·g ⁻¹)	Tempo (min)	Referências
Carvão Ativado	434	60	(Al-Degs <i>et al.</i> ,2000)
Casca de arroz	130	-	(Low; Lee, 1997)
Quitosana	130	60	(Ammadurai <i>et al.</i> ,2007)
Carvão ativo derivado de Casca de Coco	95	390	(Furlan <i>et al.</i> ,2010)
Casca de Eucalipto	90	360	(Morais <i>et al.</i> ,1999)
Adsorvente Misto	9,645	40	Atual trabalho
Rejeito de agricultura	3,0	5400	(Elizalde <i>et al.</i> ,2006)
Mesocarpo de coco verde	2,93	120	(Leal <i>et al.</i> ,2004)

De acordo com a Tabela 3 a capacidade adsorptiva do adsorvente misto é menor comparada ao carvão ativado, quitosana, casca de arroz e casca de eucalipto, mas é maior que os adsorventes obtidos de rejeitos de agricultura, mesocarpo de coco verde.

3.4.1. Parâmetros Termodinâmicos

O processo adsorptivo teve seu equilíbrio termodinâmico descrito através da isoterma de Langmuir através das equações 07 e 08. Foi possível determinar os parâmetros termodinâmicos: ΔH , ΔS e ΔG de acordo com a Tabela 4. Através deles foi possível determinar a direção nas quais processos físicos e químicos ocorreram, estando eles diretamente relacionados com a troca de calor, a espontaneidade e se o sistema é favorável.

Tabela 4. Parâmetros Termodinâmicos ΔH , ΔS , ΔG e K_L para 30,40 e 50 °C

Temperatura °C	K_L (L·g ⁻¹)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
30	4,62	-3,41		
40	4,04	-3,47	9,23	41,10
50	3,64	-3,79		

Observa-se na Tabela 4 que o ΔH é positivo, com valor menor que 40kJ.mol⁻¹, indicando que a adsorção é um processo endotérmico e com características de um processo de adsorção física (Özcan, 2004). Para as diferentes temperaturas estudadas existem apenas forças de Van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente. Os valores de ΔG indicam que o processo de adsorção de RBB em Adsorvente misto é espontâneo e que o aumento da energia livre e que o aumento da temperatura desfavorece o processo causando uma diminuição na capacidade adsorptiva. O valor positivo ΔS indica que o processo apresenta uma alta tendência à desordem (Al-Degs *et al.*, 2000).

4. Conclusão

Neste estudo, o adsorvente produzido por biomassa fúngica e vegetal foi avaliado como uma alternativa na remoção de cor de efluentes aquosos. Os estudos cinéticos mostraram que a adsorção de RBB concorda com o modelo de pseudossegunda ordem. Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich foram usados a fim de descrever o equilíbrio de adsorção. Os dados mostraram melhor adequação ao modelo de Langmuir. O estudo também mostrou que a reação adsorvente corante é de natureza física o que possibilita após remoção do corante, o reaproveitamento do biossorvente.

5. Referências

- AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch System: Effect of Temperature. *Process Biochemistry*, v. 36, p. 431-439, 2000.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res.*, v.34, n. 3, p. 927–935, 2000.
- AMMADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J-F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *J. of Hazardous Mat.*, v. 152, p. 337 – 346, 2007.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A.; Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater.* 2003, 97, 219.
- BAHORSKY, M.S. *Wat. Environ. Res.*, 69: p.658-664, 1997
- BANAT, I.M., NIGAM, P., SINGH, D., MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technology* 58, p. 217-227, 1996.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente; RESOLUÇÃO CONAMA 430/2011, de 13 de maio de 2011.
- CHAVES, Karina Oliveira et al. Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de *Aspergillus niger*. *Eng. Sanit. Ambient. Rio de Janeiro*, v. 13, n. 4, Dec. 2008 .
- CORREIA, V.M., STEPHENSON, T., JUDD, S.J.; Characterization of textile wastewaters – A review, *Environmental Technology*. v. 15, (1994), p. 917-929.
- DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A. Resíduos Sólidos de curtumes como adsorvente para remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, Vol. 28, n. 3, 433-437, 2005.
- DALTIN, D.; Alcântara. *A Química do Processamento Têxtil*. *Química Nova (Impresso)*, v. 19, p. 320-330, 1996.
- DELLAMATRICE, P. M.; COSTA, L.; SOUSA, M. V.; Sampaio, G. Biorremediação de uma área contaminada com o inseticida metamidofós por *Corynebacterium*. *Conexões: Ciência e Tecnologia*, v. 4, p. 17-24, 2010.
- DEMIRBAS, A., Review, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157-220.
- DURRANT, L. R.; Fungos e Bactérias Degradam Corantes Poluidores. *Jornal da Unicamp*. v. 3, 2003.
- ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P.; GEYER, W.; GUEVARA-VILLA, R.G.; MATTUSCH, J.; PELÁEZ-CID, A.A.; WENNRICH, R. Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes. *Colloids and Surfaces*, v. 278, p. 89 – 97 2006.
- ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P.; GEYER, W.; GUEVARA-VILLA, R.G.; MATTUSCH, J.; PELÁEZ-CID, A.A.; WENNRICH, R. Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes. *Colloids and Surfaces*, v. 278, p. 89 – 97 2006.
- EREN, Z.; ACAR, F.N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination*, v. 194, p. 1 – 10, 2005.
- FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M.; E. M. CARVALHO, TEREZINHA. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite. *Journal of Atomic and Molecular Sciences*, v. 2, p. 305-316, 2011.
- FURLAN, F. R.; SILVA, L. G. M.; MORGADO, A. F.; [ULSON DE SOUZA, A. A.](#); A.. Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 54, p. 283-290, 2010.
- GILES C. H., SMITH D. J, *Colloid Interface Sci.* 47 (1974)
- GORGULHO, H.F.; MARTELLI, P.B.; MESQUITA, J.P.; GUILARDUCI, V.V.S.; Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v.29, n.0, São Paulo, 2006.

- GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. B.; Química Nova, Corantes Têxteis, 1999, vol. 23, n.1, 71-78.
- GULNAZ, O.; KAYA, A.; DINCER, S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. J. of Hazardous Materials, B134, p. 190–196, 2006.
- KNAPP, J.S.; NEWBY, P.S. The Decolourisation of a Chemical Industry Effluent by White Rot Fungi. Water Research, v. 33, n. 2, p. 575-577, 1999.
- KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., DE MORAES, S. G., & DURÁN, N. (2002). Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química nova, 25(1), 78-82.
- LAMPERT; MACHADO, C.; MACHADO, V. G.; WENDHAUSEN JUNIOR, R.. Estudos do efeito da temperatura no processo de adsorção do azul de metileno sobre a crisotila. In: 30 a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Água de Lindóia. Livro de Resumos, 2007.
- LEAL, C. C. A.; FERREIRA, A. P.; M.; L.; A. Avaliação dos processos de tratamento de mesocarpo do coco verde para remoção do corante Remazol Black B por adsorção de efluentes líquidos. In: XI Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2004, Natal. Anais do XI Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2004.
- LEÃO, M.M.D. et al, Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas, 1ª ed., Projeto Minas Ambiente, Belo Horizonte, 356 p, 2002.
- LOW, K. S.; LEE, C. K. Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes. Biosource Techv 61 p121 125 1997.
- MORAIS, L. C.; FREITAS, O. M.; GONÇALVES, E. P.; VASCONCELOS, L. T. e GONZÁLEZ BEÇA, C.G. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process, v. 33, no 4, p. 979-988, 1999.
- ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite. Journal of Colloid and Interface Science, v. 276, p. 39- 46, 2004.
- PASCHOAT, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; Química Nova, Aplicação da tecnologia de Eletrofloculação na Recuperação do Corante Índigo Blue a partir de efluentes Industriais, 2005, vol. 28, n 5, 766-772.
- SEBRAE-PE. Lavanderias doAgreste ganham Selo Verde. Disponível em: <<http://www.pe.agenciasebrae.com.br/noticia.kmf?canal=107&cod=127213800>> Acesso em 27/07/2014
- SEKER, A.; SHAHWAN, T.; EROGLU, A.; YILMAZ, S.; DEMIREL, Z.; DALAY, M. (2008) “Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead(II), cadmium(II) and nickel(II) ions on Spirulina platensis”, Journal of Hazardous Materials, Vol. 154, p. 973-980.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; TERENCE, C. M. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 5 ed. New York, 1991. p. 85-94.
- SOARES, J. L.; M.; J. Adsorção Simultânea dos Corantes Amarelo e Vermelho Monoclotriazina sobre Carvão Ativado. In: II Encontro Latino Americano em Engenharia Química - ELAIQ'98, 1998, Antofagasta. II Encontro Latino Americano em Engenharia Química - ELAIQ'98, 1998. p. 200-209.
- SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. “Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review”, Journal of Environmental Management, Vol. 91, p. 1915-1929, 2010.
- VAGHETTI, JULIO C. P.; LIMA, EDER C.; ROYER, BETINA; CARDOSO, NATALI F.; MARTINS, BRUNA; CALVETE, TATIANA. Pecan Nutshell as Biosorbent to Remove Toxic Metals from Aqueous Solution. Separation Science and Technology (Print), v. 44, p. 615-644, 2009.
- YANG, Q. et al. Decolorization of Azo Dye, Reactive Black 5 and MnP Production by Yeast Isolate: *Debaryomyces polymorphus*. Biochemical Engineering Journal, v. 24, p. 249-253, 2000.