



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE *REMAZOL*
BLACK B EM EFLUENTES TÊXTEIS UTILIZANDO COMO
ADSORVENTE O MESOCARPO DO COCO VERDE**

Carla Cristiane Andrade Leal

Recife – PE

abril, 2003

Carla Cristiane Andrade Leal

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE REMAZOL
BLACK B DE EFLUENTES TÊXTEIS UTILIZANDO COMO
ADSORVENTE O MESOCARPO DO COCO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Meio Ambiente

Orientadores: Prof. Dra. Valdinete Lins da Silva
Prof. Dr. Mohand Benachour
Universidade Federal de Pernambuco

Recife
Departamento de Engenharia Química da UFPE
2003

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 07 de Abril de 2003

pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva
Orientadora

Prof. Dr. Mohand Benachour
Co-orientador

Prof. Dr. Henio Normando de Souza Melo

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

Dedico este trabalho a Deus por estar sempre comigo em todos os momentos, a minha FAMÍLIA pela educação que me foi dada e pelo apoio incondicional para a realização deste trabalho e a profa. Valdinete que tanto me ensinou durante toda a caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças durante esta caminhada, não me deixando fraquejar um só momento;

Meu agradecimento especial a meus pais: José Francisco Leal Medeiros e Rita Maria Andrade Leal, pelo apoio, carinho, incentivo e confiança que tanto depositaram em mim, pois sem os mesmos não poderia ter concluído tal trabalho;

Aos meus orientadores, Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva e o Prof. Dr. Mohand Benachour, pelo carinho, ensinamentos e oportunidade de crescimento profissional e pessoal;

A Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo apoio;

Aos amigos do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade, que me auxiliaram na realização deste trabalho, entre os quais José Edson, Ana e Arnóbio;

As minhas amigas e companheiras Flaviany, Ires e Éricka;

Ao Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE, pela oportunidade de utilizar o moinho e as peneiras de Tyler, em especial a Marcelo que me ajudou bastante;

À amiga Paula Tereza, pessoa maravilhosa que nos contagia com seu pensamento super positivo;

Aos estagiários Alexandre e Andréa, obrigada pela ajuda;

A Profa. Maria Fernanda Pimentel, pela grande ajuda dada para realização deste trabalho;

A todos os amigos do curso de mestrado, pela amizade, pelos momentos de estudo e, principalmente, pelas reuniões de estudo;

Ao meu grande amigo Éden, que muito me auxiliou desde o início do trabalho e que ainda mesmo longe continuou me ajudando, Obrigada;

Ao Prof. Augusto Knoelchmann, pela valiosa contribuição na confecção do abstract.

Ao convênio SENAI e FACEPE pela bolsa de mestrado concedida possibilitando a realização deste trabalho.

Ao Prof. Maurício Motta que tanto me alertou e ajudou na finalização deste trabalho.

Em fim a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a finalização desta dissertação de mestrado.

“Conhecer não é demonstrar nem explicar, é aceder à visão”

Saint-Exupéry

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
NOMENCLATURA	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. Indústrias têxteis	4
2.2. Corantes têxteis	7
2.3. Perfil ambiental	9
2.4. Problemas causados pelos corantes	12
2.5. Processos de tratamentos de efluentes têxteis	14
2.6. Adsorção	15
2.6.1. Teorias da adsorção	17
2.6.1.1. Teoria de Langmuir	17
2.6.1.2. Teoria de Freundlich	20
2.6.1.3. Teoria de BET	22
2.7. Principais resultados da literatura	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1. Materiais	28
3.2. Métodos	29
3.2.1. Preparação da matéria-prima	29
3.2.2. Avaliação da umidade e teor de cinzas	30
3.2.3. Avaliação da capacidade adsortiva do mesocarpo do coco verde	30
3.2.4. Experimentos de cinética	31
3.2.5. Experimentos de equilíbrio	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1. Avaliação da umidade e cinzas do mesocarpo do coco verde	34

4.2. Otimização da capacidade adsorptiva do mesocarpo do coco verde	35
4.3. Comportamento dos experimentos de cinética	38
4.4. Equilíbrio de adsorção	39
5. MODELAGEM CINÉTICA	44
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Esquema do beneficiamento têxtil (FURTADO, 1996)	06
FIGURA 2 – Exemplo de estrutura característica de um grupo cromóforo de um azocorante (KUNZ et al., 2002, p. 78)	08
FIGURA 3 – Experimento de cinética de adsorção	32
FIGURA 4 – Interpretação geométrica dos resultados do planejamento fatorial 2^3	34
FIGURA 5 – Superfície de resposta para adsorção do corante <i>Remazol Black B</i>	38
FIGURA 6 – Comportamento cinético da adsorção do corante <i>Remazol Black B</i>	39
FIGURA 7 – Isoterma de adsorção do corante <i>Remazol Black B</i> sobre o mesocarpo do coco verde	40
FIGURA 8 – Linearização do modelo de adsorção Langmuir	40

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Beneficiamento têxtil	5
TABELA 2 – Reagentes utilizados	28
TABELA 3 – Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^3	30
TABELA 4 – Matriz de planejamento para um fatorial 2^3 aplicado ao estudo de remoção de corantes em efluentes têxteis	31
TABELA 5 – Avaliação da umidade e cinzas do mesocarpo do coco verde	34
TABELA 6 – Resultados dos experimentos do planejamento experimental	35
TABELA 7 - Efeitos referentes ao planejamento fatorial 2^3	36
TABELA 8 – Resultados encontrados na literatura de parâmetros de adsorção de corantes em produtos in natura e carvões ativados	41
TABELA 9 – Dados utilizados para desenvolvimento do modelo cinético de adsorção	46
TABELA 10 – Constantes do processo de adsorção	48

NOMENCLATURA

b : constante que relaciona a adsorção específica V_a/V_m com a pressão do gás na faixa de pressão muito pequena

C_0 : concentração inicial da solução do corante (mg/L)

C_e : concentração residual do soluto na solução em equilíbrio em q_e (mg/L)

G : granulometria do adsorvente (mm)

k : constante que relaciona a adsorção específica (q_e/q_m) com a concentração do soluto na fase líquida na faixa de concentração muito diluída V_A : volume de gás adsorvido na pressão P (L)

K_{eq} : constante de equilíbrio de adsorção

k_F : constante que depende da temperatura e da área superficial específica do adsorvente

k'_F : constante que depende da temperatura e da área superficial específica do adsorvente

K_{ads} : constante da cinética de adsorção

K_d : constante da cinética de dessorção

m : massa do adsorvente (g)

n : constante função da temperatura e sempre maior que 1

\dot{n} : constante função da temperatura e sempre maior que 1

P : pressão final do gás (Pa)

p_0 : pressão inicial do gás (Pa)

q_e : massa de adsorbato adsorvido por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio com o soluto de concentração C (mg/g)

q_m : constante representando o valor de saturação da monocamada em moles por grama e não depende da temperatura na ausência de interferência do solvente (mg/g)

q_l : calor de adsorção da primeira camada (J/mol ou J/kg)

q_L : calor de liquefação do adsorvente (J/mol ou J/kg)

r_{ads} : taxa de adsorção

r_d : taxa de dessorção

R : constante dos gases ideais ($82,05 \text{ cm}^3 \text{ atm /g-mol K}$)

T : temperatura absoluta (K)

V_m : volume de gás adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular (L)

v : velocidade de agitação (rpm)

Q : taxa de recobrimento dos sítios

RESUMO

Na indústria têxtil, os corantes são envolvidos no processo de tingimento e parte deles são eliminados na forma de efluentes, causando sérios danos a fauna e flora dos corpos hídricos receptores. Diante desta realidade, é necessário o desenvolvimento de tecnologias que removam os corantes dos efluentes têxteis visando uma melhoria nas condições de vida das populações via proteção do meio ambiente e controle da poluição. Várias técnicas são estudadas para a remoção desses corantes, sendo a adsorção a mais utilizada por apresentar-se como um método de custo relativamente moderado comparado com outras técnicas pesquisadas, considerando como vantagens um menor investimento e menor tempo de processamento. Neste trabalho, foi usado como adsorvente o pó do mesocarpo do coco verde, por ser um produto de baixo custo e existir em abundância na região Nordeste do Brasil. O coco foi coletado em um sítio localizado no município de Olinda (PE) e depois de seco a 60°C foi triturado em moinho de faca e tratado com albumina (40 g/L de água) para remoção do tanino. Um planejamento fatorial de dois níveis foi empregado para analisar a influência da velocidade de agitação (300-700 rpm), do pH (4,0-7,2), e da granulometria do adsorvente (>0,149-0,42 mm), num sistema de banho finito contendo uma solução sintética do corante *Remazol Black B* simulando um efluente típico de indústria têxtil, operando à temperatura ambiente (30°C) e à pressão atmosférica. Experimentos de cinética de adsorção foram conduzidos em béqueres de 50 mL onde foram colocados o adsorvente e a solução do corante na concentração de 10 mg/L em tampão fosfato de potássio monobásico – fosfato de sódio dibásico, pH 4,0, sendo filtrado e realizadas as leituras da concentração do corante em espectrofotômetro FEMTO-435 no comprimento de onda de 597 nm. Experimentos de equilíbrio foram realizados em erlenmeyer utilizando 0,5 g do adsorvente na granulometria de >0,149 mm em 25 mL da solução do corante com concentração de 10-70 mg/L em agitação de 700 rpm. A concentração do corante foi quantificada através de uma curva de calibração previamente elaborada. Os resultados indicaram que 88,0% do total do corante foi removido a partir de uma concentração inicial de 70,0 mg/L, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 2,93 mg/g e a constante de equilíbrio de adsorção K_{eq} de 0,26 L/mg. Os resultados experimentais foram ajustados com o modelo de Langmuir de segunda ordem, obtendo uma constante cinética de adsorção de 3,31 L/g.h.

PALAVRAS-CHAVE: biossorção, efluente têxtil, *Remazol Black B*, cinética de adsorção

ABSTRACT

In the textile industry dyes in excess used in the coloring processes are eliminated with the effluents causing serious environmental problems. So, to control pollution great efforts are being innested to remove these dyes from the effluents. One technique usually adopted is adsorption, as it has lower costs when compared to other. On this work mesocarp powder of green coconuts was used, because it is abundant and of a very low price. The coconut was collected at a farm in Olinda, Pernambuco, dried at 60°C and grinded with a hammer mill and treated with albumin (40,0 g/L of water) to extract the tannic. To evaluated the influence of the agitation (300-700 rpm), pH (4.0-7.2), adsorbent granulometry (>0.149-0.42 mm) on the adsorption process, a two level factorial experimental design was employed. The experiments were performed at 30°C and atmospheric pressure, batch wise and with a synthetic dye solution of “*Remazol Black B*”, simulating an effluent of a textile industry. The kinetic experiments were conducted in 50 mL beakers with the adsorbent, in a dye solution at a concentration of 10 mg/L and a buffer of monobasic potassium phosphate-dibasic sodium phosphate at a pH 4.0. After filtering, the dye concentrations were analyzed with a spectrophotometer, FEMTO-435, at a wavelength of 597 nm. Equilibrium experiments were performed in erlenmeyers with 5g of adsorbents at a granulometry >0.149 in 25 mL dye solutions at concentration in the range of 10 to 70 mg/L at an agitation of 700 rpm. The dye concentration was quantified through a previously prepared reference curve. The results indicated that 88% of the dye was removed with a maximum adsorption capacity of 2,93 mg/g. and $k_{eq} = 0.26$ L/mg. The experimental model was adjusted to a second order Langmuir model and the adsorption constant was 3.31 L/g.h.

KEY WORDS: biadsorption, textile effluent, *Remazol Black B* , adsorption kinetics.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

“A primeira fase do saber, é amar os nossos professores”
Erasmus

1 - INTRODUÇÃO

O crescimento do setor têxtil tem trazido muitos benefícios à população, proporcionando considerável melhoria na qualidade de vida em nosso país e no mundo, com a geração de novos empregos e aumento do poder aquisitivo de compra da população. Entretanto, este setor tem levado ao surgimento de novos compostos orgânicos sintetizados e continuamente introduzidos em grandes quantidades no meio ambiente, interrompendo assim, o equilíbrio natural e acarretando a uma ameaça dos ecossistemas (KOLPIN et al., 2002).

Segundo levantamentos feitos pela Federação das Indústrias do Estado de Pernambuco (FIEP, 2002) encontram-se instaladas no território pernambucano 83 indústrias têxteis, cujo perfil segue o cenário nacional, ou seja, cerca de 90% são micro, pequeno e médias empresas. Dessas empresas, segundo levantamento realizado pela Companhia Pernambucana do Meio Ambiente – PROJETO CPRH/GTZ (2001), apenas 37 estão cadastradas no órgão ambiental, demonstrando que boa parte encontra-se irregular perante a legislação ambiental.

Entre os produtos químicos usados pelas indústrias, os corantes são bastante empregados. Mais de 700 mil toneladas, de 10 mil tipos de corantes, são produzidos anualmente no mundo e, no Brasil, sendo o setor têxtil responsável por 2,6% da demanda mundial (ZONANI & CARNEIRO, 2001). Estima-se que pelo menos 30% dos corantes, utilizados nos processamentos têxteis, se perdem nos resíduos durante as etapas secundárias

do beneficiamento (DALTIM, 1997). Assim, um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil, atualmente, está relacionado à eliminação desses efluentes, considerando, sobretudo, a composição predominantemente de corantes, cujos grupos funcionais e cromóforos são diferenciados, além da presença de anéis aromáticos típicos dos corantes sintéticos (BUMPUS, 1995; SLOKAR & MAJACENTE MARECHAL, 1998; GUARATINI & ZONANI, 2000).

Os efluentes têxteis não tratados adequadamente podem alterar drasticamente a qualidade da água tendo em vista a possibilidade de permanecerem por cerca de 50 anos no ambiente, o que oferece riscos à estabilidade dos ecossistemas aquáticos, como também à saúde pública (BANAT et al., 1996).

Algumas tecnologias têm sido desenvolvidas visando a remoção de cor dos efluentes têxteis e conseqüentemente uma melhoria nas condições de vida das populações através da proteção do meio ambiente e controle da poluição.

Os processos que envolvem a adsorção apresentam-se como um dos mais atraentes na solução dos problemas de tratamento de efluentes gasosos e líquidos, com grande variedade de aplicações, como a adsorção de pesticidas (LAMBERT et al., 1997), metais (SRIVASTAVA et al., 1989) e tratamento de efluentes têxteis, sendo bem mais eficaz que os métodos convencionais de digestão aeróbica (McKAY, 1980).

A adsorção tem sido uma das técnicas físico-químicas mais utilizadas em unidades de tratamento de efluentes têxteis, visando à descoloração e apresentando-se como um método de custo relativamente baixo. As indústrias localizadas na região de Santa Cruz do Capibaribe e Toritama, Estado de Pernambuco, sofrem com a escassez de água, visto que as indústrias têxteis pertencem a uma das tipologias industriais que mais consomem água em seu processo produtivo. Para produzir 0,45 kg de tecido de algodão necessita-se de 75 a 380 litros de água que em sua maioria são descartados com efluente (McKAY, 1980 e 1981, ADAMS et al., 1995; LIN & PENG, 1996).

Por outro lado o aumento do consumo de água-de-coco verde e a vocação natural para sua industrialização vêm causando problemas de disposição final do resíduo gerado, ou seja, as cascas do fruto do coco são enviadas para lixões e aterros sanitários, ao contrário da indústria do coco seco, onde esse resíduo é largamente usado como combustível para caldeiras, beneficiamento de fibras, manufatura de cordoalha, tapetes, estofamentos e capachos (ROSA et al., 2001).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de corante *Remazol Black B* contido em soluções líquidas preparadas em laboratório através de um processo de adsorção utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde. Visando-se determinar as curvas de cinética de adsorção e de isotermas de equilíbrio partindo da análise de três parâmetros considerados clássicos: pH, v e G. Procurou-se quantificar as constantes cinéticas e de equilíbrio de adsorção com o uso de modelos apropriados.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

*“Sábios são aqueles que sabem o que sabem,
Ignorantes são aqueles que ignoram o que ignoram”*

Platão

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Indústrias Têxteis

As indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira. Essas indústrias são agrupadas em três categorias principais: tecidos de algodão, de lã e sintéticos. Das 45 milhões de toneladas de fibras consumidas, mais de 50% são de algodão (AGUIAR & SCHONBERGER, 1995).

Nos últimos vinte anos tem havido uma preocupação mundial com a degradação do meio ambiente, principalmente com a qualidade da água que o homem utiliza. A alta descarga de águas residuárias industriais e de aglomerados urbanos em rios, torna o problema de contaminação de mananciais evidente, elevando a consciência do público sobre as condições do impacto negativo causado por este tipo de ação sobre o meio ambiente (LEONAS & LEONAS, 1994).

As características dos efluentes gerados nos diversos processos têxteis, variam de acordo com o tipo de substrato (tecido) utilizado, emprego de corantes, processo de beneficiamento e tipo de equipamentos (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Na Tabela 1 são resumidas as principais atividades envolvidas na etapa de beneficiamento da produção têxtil.

TABELA 1 – Beneficiamento têxtil

Beneficiamento primário Pré-tratamento	Beneficiamento secundário Tingimento/Alvejamento	Beneficiamento final Acabamento
Purga	Tingimento	Hidroextração
Cozinhamento	Alvejamento	Centrifugação
Pré-alvejamento	Lavagem	Amaciamento
Caustificação		Secagem
Mercerização		Calandragem
Desengomagem		Ramagem
		Pelucimento
		Chamuscagem
		Navalhagem

Durante o beneficiamento têxtil ocorre, adicionalmente à aplicação do corante, aplicação de auxiliares (sais, tensoativos, ácidos, bases, etc.) que começam no pré-tratamento do tecido, cuja importância em valores é também relevante. O corante é usado apenas na etapa de beneficiamento secundário e, depois disso, até no próprio tingimento e estampagem, há acréscimo de ligantes, fixadores, antiespumantes e espessantes. No beneficiamento final ou acabamento, usam-se amaciantes, resinas, antiestáticos e outros. Dentre os efluentes gerados por meio deste beneficiamento, o maior problema de remoção reside no tratamento daqueles oriundos principalmente da etapa de tingimento, resultantes do beneficiamento secundário (FURTADO, 1996).

A indústria têxtil vem despejando, durante décadas, através de seus efluentes, milhares de toneladas de corantes orgânicos sintéticos, alta quantidade de surfactantes,

sólidos dissolvidos, possivelmente metais pesados como Cr, Ni e Cu, em vertentes, rios, barragens etc. Conseqüentemente, estes despejos vêm provocando nesses mananciais, o aumento na demanda química e bioquímica de oxigênio, elevação da temperatura, acidez ou basicidade, causando prejuízos e problemas ambientais em todo mundo (GRAU, 1991; JUANG et al., 1996).

Ao final da década de 90, o consumo total de corantes apenas por estas indústrias, excedeu a marca dos 10^7 kg/ano e estima-se que 90% desse total são usados em tecidos. Conseqüentemente aproximadamente 10^6 kg/ano de corantes são descartados em fluxos de água por indústrias têxteis, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras (CHOY et al.,1999).

2.2 – Corantes têxteis

Os corantes podem ser classificados como corantes ou pigmentos. Embora esses termos sejam usados indistintamente, há diferenças conceituais entre eles.

Os pigmentos são partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas, coloridas, brancas, pretas ou fluorescentes, que são praticamente insolúveis no meio no qual são aplicados, se dispersando em substâncias auxiliares ou sobre substratos, conservando sua estrutura de partícula cristalina durante o processo de coloração PROJETO CPRH/GTZ (2001).

Os corantes são aplicados em diversas fibras, a partir de um líquido no qual são totalmente, ou pelo menos parcialmente solúveis, devendo possuir uma afinidade específica com a fibra a qual são associados. Os mesmos apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. Geralmente, apresentam um grupo cromóforo também conhecido como azo, antraquinona, nitro, etc. e grupos auxiliares que são responsáveis pela fixação à fibra têxtil - natural ou sintética. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes conforme mostra a Figura 2 e que se caracteriza por apresentar um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a grupamentos aromáticos (KUNZ et al., 2002). Os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes utilizados no mundo, sendo extensivamente empregados no tingimento de fibras têxteis (AL-DEGS et al., 2000).

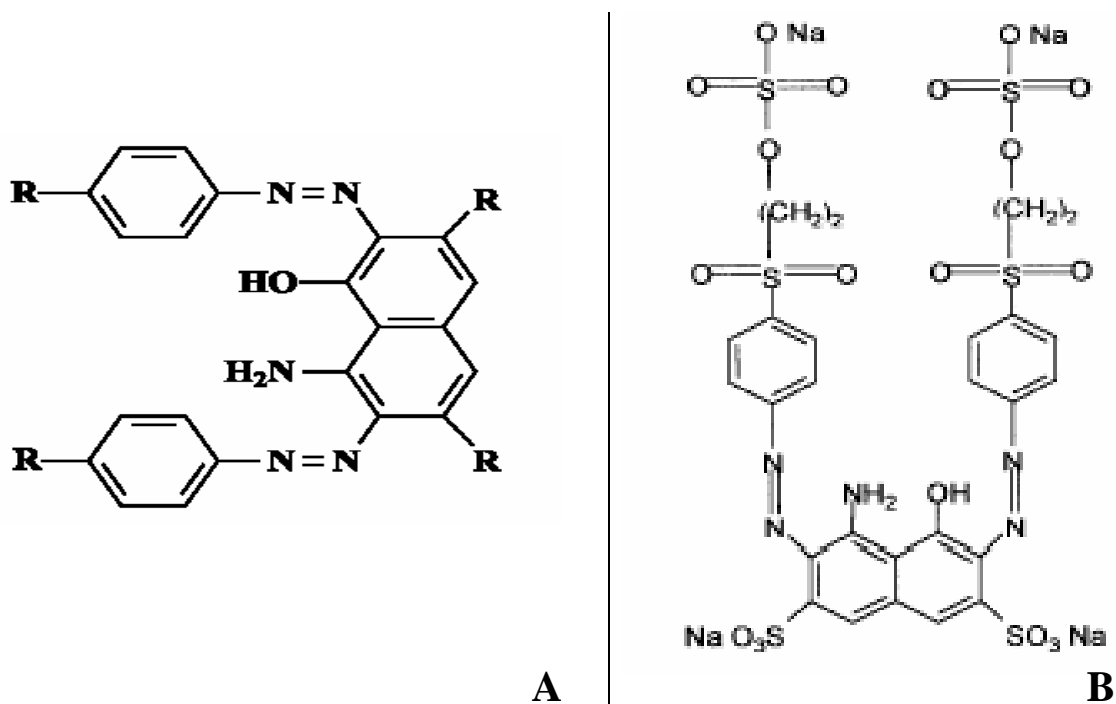


FIGURA 2 – Exemplo de estrutura característica de um grupo cromóforo de um azocorante (KUNZ et al., 2002) (A) e do corante *Remazol Black B* (B).

Os corantes mais utilizados são os reativos, do tipo azóico, caracterizados quimicamente pela presença de, pelo menos, um agrupamento azo (-N=N-). Uma vez aplicados às fibras, formam uma ligação química bastante estável, conferindo grande solidez à lavagem do produto obtido. Existem, ainda, outros grupos reativos pertencentes a este tipo de corante, destacando-se a vinilsulfona, tricloropirimidina, dicloroquinoxalina e o difluorcloropirimidina (JUANG et al., 1996).

A introdução de corantes reativos no mercado foi um acontecimento importante na tinturaria, pois a partir de então, foram obtidos artigos coloridos mais resistentes à água e ao ensaboamento. Nos processos envolvendo corantes reativos, ocorre ligação covalente entre os grupos reativos e as moléculas das fibras dos tecidos. Tais grupos são capazes de formar ligações covalentes entre um átomo de carbono na molécula do corante e um átomo de oxigênio ou nitrogênio de um grupo hidróxido ou amino respectivamente, presente na fibra. Os átomos de cloro quando reagem com a fibra podem ser substituídos, geralmente, pelos grupos hidroxila (OH) da celulose (algodão). Vale salientar que esta reação pode variar conforme o grupo reativo, podendo ocorrer por meio de adição no caso dos corantes vinilssulfônicos (DALVIN, 1997).

2.3 – Perfil Ambiental

Do ponto de vista ambiental, a indústria têxtil tem sido considerada de grande impacto, tendo em vista a descarga de grandes volumes de rejeitos contendo altas cargas de compostos e efluentes fortemente coloridos (McKAY, 1979; CORREIA et al., 1994). Uma

indústria de natureza têxtil pode ocasionar a entrada de corantes sintéticos no meio ambiente por quatro vias: emissões ou descargas de efluentes nos processamentos rotineiros, descarte de sobras e resíduos do processo, descarte de embalagens usadas e, também, por meio da eliminação acidental (BOLETIM ETAD, 1995).

Embora o volume do corante produzido por uma indústria têxtil, a princípio, possa parecer pouco expressivo, é fundamental considerar o alto potencial de coloração destes compostos. Os corantes são detectáveis pelo olho humano em concentrações de 1 mg/L (GUARATINI & ZANONI, 2000), podendo ainda ser menor no caso dos corantes reativos, onde a concentração detectada está em torno de 5 µg/L (PIERCE, 1994).

Características como estabilidade estrutural e diversidade de cores são requisitos importantes na escolha de um corante a ser utilizado na indústria têxtil (CORREIA et al., 1994). Tal necessidade gera produtos que são difíceis de degradação por processos biológicos (BANAT et al., 1996), ou de outra forma, podem apresentar uma cinética de degradação lenta por microrganismos no ecossistema (KIRBY et al., 1995).

Uma atenção especial deve ser dada quando uma indústria têxtil descarta seus efluentes líquidos na rede municipal de esgotos, sendo necessária uma avaliação desses, quanto ao conteúdo de corantes, tendo em vista que podem afetar a planta municipal de tratamento de esgotos, considerando o bloqueio da penetração da luz que impedirá a fotossíntese (VAZOLLER, 2001).

Muitos desses corantes são tóxicos e causam problemas ambientais pois alteram a cor e a qualidade das águas. Este é um dos principais motivos que fazem da empresa uma causadora de poluição ambiental, tornando-a mal vista em mercados ambientalmente seletivos (VALLE, 1995; PORTO, 2001).

Em muitos países desenvolvidos, a legislação governamental está se tornando mais exigente com relação à remoção dos corantes dos efluentes industriais. Na Europa, as leis de proteção ambiental vêm promovendo a prevenção da transferência de problemas de poluição de um ambiente para o outro, implicando para a maioria das indústrias o desenvolvimento de técnicas para o tratamento de seus próprios efluentes antes de serem descartados (BANAT et al., 1996).

Conforme a Lei 9.433/1997, regulamentada pelo Decreto nº 50.877, da Constituição Federal Brasileira, os efluentes industriais somente poderão ser lançados nas águas, depois de tratados.

Segundo a Resolução 20/86 no Artigo 21 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) não há padrão de emissão para a cor, existem apenas padrões de qualidade. Em regiões de pouca água, por exemplo, no nordeste do Brasil, pelo reduzido poder de diluição, a cor deve, na maioria dos casos, ser removida do efluente em nível que não ocorra coloração das águas do receptor. Na ausência de métodos para emissão de cor do efluente, recomenda-se seguir a metodologia contida no *Standart Methods for the Examination of Water and Wasterwater* (APHA/AWWA/WEF, 1992).

Registros recentes indicam que as fontes naturais de água estão se tornando, a cada dia, mais poluídas em todo o mundo e desta forma, incapazes de atender a expressiva demanda industrial (UYGUR, 2001). O primeiro passo visando à proteção do meio ambiente é, sem dúvida, a mudança de atitude, em especial, por parte dos nossos governantes. A mudança de comportamento no sentido de uma maior fiscalização à poluição já pode ser notada mediante a criação de algumas leis de proteção ao meio ambiente (CAIRNCROSS, 1992; PORTO, 2001).

2.4 – Problemas causados pelos corantes

Apesar da grande quantidade de resíduos gerada pelas indústrias em todo mundo, as informações disponíveis sobre a toxicidade causada pelo impacto dos rejeitos nos ecossistemas aquáticos são muito pouco difundidas. Nota-se, porém, que a poluição dos corpos hídricos, a partir destes compostos, provoca alterações nos ciclos biológicos podendo causar toxicidade aguda e crônica às comunidades ali presentes (BANAT et al., 1996).

A cor do efluente líquido é resultado de processos usados na indústria, entre eles: o tingimento e o enxágüe. Na etapa de tingimento são usados auxiliares de tinturaria, entre os quais os tensoativos que provocam a diminuição da tensão superficial e formação de espumas permanentes na água, facilitando a penetração no subsolo e conseqüentemente provocando uma contaminação no lençol freático (VAIDYA & DATYE, 1982), sendo esta

a etapa mais importante do ponto de vista de impacto ambiental, e nela concentra-se a contribuição em termos de efluentes.

O interesse no potencial poluidor que envolve os corantes têxteis é baseado principalmente no alto grau de toxicidade desses corantes, pois a grande maioria é considerada carcinogênica. Isso se deve, principalmente porque esses compostos são formados por benzeno e outros compostos aromáticos, os quais podem ser biotransformados pelo metabolismo microbiológico e gerarem subprodutos aromáticos tóxicos e/ou carcinogênicos (CLARKER & ANLIKER, 1980).

Além destes corantes contribuírem para a poluição dos corpos receptores, existem outros parâmetros como alta suspensão de sólidos (SS), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), calor, acidez, basicidade e contaminantes inorgânicos (BELTRAME, 1999). Os tratamentos convencionais, físicos, químicos e biológicos têm reduzido a maioria dos poluentes, porém têm se mostrado ineficiente na redução de corantes têxteis, além de apresentarem um custo muito elevado.

Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido às perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras (ZANONI & CARNEIRO, 2001). A remoção desses rejeitos industriais é um dos grandes problemas ambientais representado pelo setor têxtil, sobretudo considerando que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos e, não é possível, portanto, remover adequadamente qualquer corante adotando apenas um único procedimento.

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, isto é, ingestão oral, sensibilização da pele e sensibilização das vias respiratórias (GUARATINI & ZANONI, 2000).

2.5 – Processos de tratamento de efluentes têxteis

As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito da indústria têxtil envolvem principalmente processos de coagulação e precipitação, os quais são processos de baixa eficiência e de custos elevados.

Processos de degradação, como a eletroquímica (uso da corrente elétrica), a fotoquímica (uso de irradiação) e a biodegradação (uso de microrganismos), têm sido apontados como tecnologias onde o corante é eliminado completamente e/ou transformado. No entanto esses procedimentos não são efetivamente aplicados (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

O uso de membranas especiais (nanofiltração e osmose reversa) também tem sido proposto propiciando uma boa remoção de cor. Em ambas técnicas, a metodologia consiste na separação efetiva de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem separadas do efluente. Essas técnicas permitem o tratamento de grandes volumes, de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto e a limpeza das membranas é problemática (MAJEWSKA-NOWAJ, 1989).

Os tratamentos adotados pelas indústrias têxteis que operam por meio de sistemas físico-químicos, seguidos de tratamento biológicos via lodo ativado, embora obtenham uma eficiência relativamente alta na remoção da cor (cerca de 80%), apresentam como inconveniente à geração do lodo, o qual é ainda considerado crítico do ponto de vista ambiental, haja vista o teor de corantes adsorvidos (KUNZ et al., 2002).

Uma área muito promissora no tratamento desses efluentes tem sido a biodegradação. Entretanto, corantes sintéticos são em sua maioria xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de microrganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbicas e anaeróbicas e a degradação natural do corante se processa muito lentamente. Alguns trabalhos têm demonstrado que a combinação de reação de degradação seguida de adsorção pode aumentar o sucesso da técnica (SLOKAR & MAJCENTE MARECHAL, 1998).

Os processos de tratamento de efluentes por adsorção são baseados na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose, entre outros. Em geral, oferecem custos relativamente moderados em relação às novas técnicas pesquisadas, menor tempo de processamento e poucas variáveis a serem controladas (SOUZA et al., 1998).

2.6 - Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a propriedade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for a superfície externa por unidade de peso de sólido, tanto mais favorável será a adsorção. Por esta razão, os adsorventes são, geralmente, partículas sólidas porosas.

Dependendo das forças de ligação entre as moléculas que estão sendo envolvidas e o adsorvente, podem ocorrer dois tipos de adsorção: a física e a química (quimissorção). A diferença fundamental entre a adsorção física e a química está nas forças que causam a ligação adsorvativa (CIOLA, 1981). A adsorção física, ou de Van Der Waals é um processo rápido e facilmente revertido e que decorre da ação de forças de atração intermolecular fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas e operam em estados líquidos, sólidos e gasosos. Na quimissorção, o adsorbato se liga a superfície do adsorvente por forças originadas a partir da troca ou compartilhamento de elétrons, como ocorre nas ligações químicas.

Os materiais adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, cujo acesso às superfícies internas dos seus poros passa a depender de uma seleção natural que ocorrerá entre o sólido (adsorvente) e o soluto (adsorbato). Um adsorvente deve reunir uma série de

características favoráveis de eficiência, como alta resistência mecânica, baixas perdas de carga, baixo custo, baixo poder de aglomeração, elevada inércia química, alta densidade e afinidade com o adsorbato, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros).

2.6.1 - Teorias da adsorção

A capacidade de um adsorvente para um soluto é controlada pelo equilíbrio de fase. Em sistemas simples, pode-se traçar uma curva de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração de equilíbrio do soluto presente na fase fluída. Essas curvas dependentes da temperatura são denominadas de isotermas de adsorção.

A isoterma de adsorção é a característica mais utilizada dos estados de equilíbrio de um sistema de adsorção e pode fornecer informações úteis sobre este processo. A partir dela, é possível determinar a área da superfície adsorvente, o volume dos seus poros, sua distribuição e o calor de adsorção. Muitas equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever essas isotermas.

As equações de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUDLICH, 1906) e a equação de Brunauer, Emmett e Teller (*BET*) (BRUNAUER et al., 1938), são as mais utilizadas no estudo da adsorção de gases e vapores sobre substâncias porosas. No caso da adsorção de soluções, as duas primeiras equações são as mais empregadas.

2.6.1.1 - Teoria de Langmuir

A isoterma de Langmuir é uma isoterma simples com base teórica e aplicável em adsorção em superfícies homogêneas com pouca interação entre as moléculas adsorvidas (sólido diluído) (WEBB & ORR JR., 1997). Esta teoria foi desenvolvida durante a Primeira Guerra Mundial e foi a primeira equação teórica desenvolvida com vistas a explicar as isotermas de adsorção. Muitas outras teorias da adsorção física ou química foram apresentadas desde então, mas a de Langmuir permanece como base para muitas delas (SMÍŠEK & CERNÝ, 1970).

A isoterma de Langmuir é caracterizada por uma aproximação monotônica a uma quantidade limite de adsorção e presume-se corresponder à formação de uma monocamada. Este tipo de comportamento é esperado para quimissorção.

O modelo das isotermas de Langmuir está baseado nas seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são chamados de “sítios de adsorção”;
- A energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;
- A quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde a monocamada;
- A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios vazios.

A equação de Langmuir pode ser aplicada tanto para sistemas em fase gasosa como em fase líquida, conforme as equações (01) e (02), respectivamente;

$$V_a = \frac{V_m \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (01)$$

$$q_e = \frac{q_m \cdot k \cdot C_e}{1 + k \cdot C_e} \quad (02)$$

sendo:

V_a o volume de gás adsorvido na pressão P ; V_m o volume máximo de gás adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular; b é uma constante que relaciona a adsorção específica V_a/V_m com a pressão do gás na faixa de pressão muito pequena; q_e a massa de adsorbato adsorvido por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio com o soluto de concentração C_e ; q_m é uma constante representando o valor de saturação da monocamada em massa de adsorvente por grama e não depende da temperatura na ausência de interferência do solvente; k é uma constante que relaciona a adsorção específica (q_e/q_m) com a concentração do soluto na fase líquida na faixa de concentração muito diluída.

As equações (01) e (02) podem ser escritas, respectivamente, na forma linear, equações (03) e (04), onde são mais utilizadas para se verificar a aplicabilidade da teoria.

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m \cdot b} + \frac{P}{V_m} \quad (03)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot k} + \frac{C_e}{q_m} \quad (04)$$

O valor de b e de k podem ser relacionados com a energia de adsorção específica do sistema e a teoria termodinâmica produz um gráfico de C_e/q ou P/V_a versus C_e ou P dependendo da faixa de operação, deverá nos dar uma reta, onde o coeficiente angular da mesma seria $1/V_m$ para a Equação 03 e $1/q_m$ para a Equação 04, a interseção desta reta sobre o eixo y seria $1/V_m \cdot b$ e $1/q_m \cdot k$ para as respectivas equações.

2.6.1.2 - Teoria de Freundlich

O modelo de adsorção de Langmuir é aplicável ao fenômeno de quimissorção. Alguns sistemas onde este tipo de fenômeno é observado podem não se ajustar a este modelo e nestes casos outros tipos de expressões para isothermas são requeridos a fim de se obter um bom ajuste. A isoterma mais conhecida aplicável a este tipo de comportamento, representada pela equação 05, é a de Freundlich (WEBB & ORR JR., 1997).

A teoria de Freundlich admite que a energia de adsorção não é constante, devido à heterogeneidade da superfície. Em consequência, a velocidade do aumento do volume

adsorvido V_a , cai à medida que aumenta a pressão P de equilíbrio do gás adsorvido, quando se trata de um sistema em fase gasosa.

O volume adsorvido é proporcional à pressão P elevada a uma potência.

$$V_a = k_F P^{1/n} \quad (05)$$

sendo:

k_F uma constante que depende da temperatura e da área superficial específica do adsorvente; n uma constante função da temperatura e sempre maior que 1.

A aplicabilidade da equação é verificada em sua forma linearizada:

$$\log V_a = \log k_F + \frac{1}{n} \log P \quad (06)$$

Quando os dados experimentais se ajustam à equação de Freundlich, um gráfico de $\log V_a$ em função de $\log P$ resulta em uma reta. K_F , é utilizada como uma medida relativa da capacidade de adsorção e conseqüentemente, da área superficial.

Nos casos de adsorção em fase líquida a equação de Freundlich vem sendo utilizada sob uma forma semelhante de acordo com a relação seguinte:

$$q_e = k'_F C_e^{1/n'} \quad (07)$$

em que:

k'_F é a constante que depende da temperatura e da área superficial específica do adsorvente; n' uma constante função da temperatura e sempre maior que 1; q_e o número de moles de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente; C_e a concentração residual do soluto na solução em equilíbrio com q_e .

Na forma linear, a equação (07) pode ser escrita como,

$$\log q_e = \log K' + \frac{1}{n'} \log C_e \quad (08)$$

Um gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ deve ser linear. É também importante examinar o valor de $\frac{1}{n'}$, pois quanto menor ele for maior será a afinidade de adsorção (PELEKANIC & SMOEYNINK, 2000).

2.6.1.3 - Teoria de BET

O termo BET é originado do sobrenome dos seus três autores Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER et al., 1938) e baseia-se na teoria de Langmuir associada com o conceito de adsorção multimolecular ou monocamadas.

A derivação admite que as forças que atuam na adsorção multimolecular sejam as mesmas que atuam na condensação dos vapores. Apenas a primeira camada de moléculas

adsorvidas está ligada por forças de adsorção. As moléculas da segunda camada em diante têm as mesmas propriedades do estado líquido e o calor de adsorção das mesmas é igual ao calor de condensação da substância adsorvida. A equação de BET pode ser escrita conforme a equação (09).

$$V_a = \frac{V_m CP}{(P_o - P)[1 + (C - 1)\frac{P}{P_o}]} \quad (09)$$

sendo:

C uma constante; P a pressão final do gás; P_o a pressão inicial do gás. Os demais termos já foram definidos anteriormente. Na sua forma mais simples o valor de C é fornecido pela equação (10).

$$C \propto \exp \frac{q_l - q_L}{RT} \quad (10)$$

em que:

q_l é o calor de adsorção da primeira camada; q_L , o calor de liquefação do adsorvente; R é a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta. A equação (09) pode ser escrita na forma linear, conforme a equação (11).

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (11)$$

Quando aplicável, um gráfico de $P/V_a(P_o - P)$ versus P/P_o devem resultar uma reta com interseção $\frac{1}{V_m C}$ e inclinação $\frac{C-1}{V_m C}$.

Os dados da isoterma, para maioria dos sólidos quando utilizado nitrogênio como adsorbato, e seus gráficos de acordo com a equação (11) produzem uma linearidade entre pressões relativas que variam de 0,05 a 0,30 Pa.

2.7 – Principais resultados da literatura sobre adsorção dos corantes

Cresce a cada dia a pesquisa para o desenvolvimento de novos adsorventes aplicados à remoção de corantes têxteis, que são liberados constantemente nos efluentes pelas indústrias têxteis de todo o mundo. Alguns trabalhos foram referenciados para análise comparativa de melhor adsorvente na remoção de corantes têxteis, sendo analisado sua capacidade máxima de adsorção e o custo para obtenção desse adsorvente.

WU et al. (1999) publicaram um trabalho sobre a produção de carvão ativado a partir das sementes de ameixa. O carvão foi utilizado em estudos em batelada para remoção de corantes têxteis sintéticos, contendo corantes ácidos e básicos. As capacidades máximas

de adsorção na monocamada para estes corantes foram de 710 mg/g (vermelho básico 25) e 904 mg/g (azul ácido).

Ainda neste ano de 1999, CHOY et al. (1999) utilizaram como adsorvente o carvão ativado granulado de origem mineral, para estudo da remoção de corantes ácidos de um efluente têxtil sintético, obtendo valores correspondentes à capacidade máxima de adsorção na monocamada de 101 mg/g (vermelho ácido), 101 mg/g (azul ácido), 129 mg/g (amarelo ácido).

MESHKO et al. (2001) avaliaram a capacidade de adsorção de um carvão ativado comercial e de uma zeólita natural utilizando um efluente têxtil sintético contendo uma mistura de corantes básicos (MG-400 e MS-300). A capacidade máxima de adsorção do carvão ativado e da zeólita foi 159 mg/g (MG-400), 309,2 mg/g (MS-300) e 14,9 mg/g (MG-400) e 55,86 mg/g (MS-300), respectivamente.

TSAI et al. (2001) no mesmo ano (2001) utilizaram o carvão produzido através do bagaço da cana-de-açúcar, também para o estudo da remoção de cor em efluentes têxteis. Foi simulado um efluente contendo o corante ácido orange 10. O resultado obtido da capacidade máxima adsorvida foi de 5,78 mg/g.

AL-DEGS et al. (2000) estudaram a capacidade de adsorção de um carvão ativado comercial na adsorção dos corantes *Remazol Black B*, *Remazol golden yellow* e *Remazol red*. Os dados obtidos no estudo de equilíbrio foram ajustados aos modelos Langmuir e Freundlich, e a capacidade máxima de adsorção na monocamada para os referidos corantes

foram 1111 mg/g (*Remazol golden yellow*), 434 mg/g (*Remazol Black B*) e 400 mg/g (*Remazol red*). Vale salientar que o carvão utilizado por AL-DEGS et al. (2000) trata-se de um produto de alto custo.

BONAN et al. (2000) utilizaram dois tipos de adsorventes para remoção de corantes em efluentes têxteis (*Remazol vermelho RG*): o carvão ativo produzido a partir da casca do coco e a serragem. Através de estudos baseados no modelo de Langmuir, obteve-se uma capacidade máxima de adsorção de 11,04 mg/g (q_m) para o carvão e 2,19 mg/g (q_m) para a serragem. Os resultados mostraram que o carvão ativado necessita de um tempo maior, cerca de 400 minutos para atingir o equilíbrio, porém sua capacidade de adsorção em relação à serragem e o mesocarpo do coco é maior.

FINCATO et al.(1998) estudaram a remoção do corante comercial *Rodamina B*, presente em efluentes de beneficiamento de ágatas, utilizando a biomassa da planta *Salvinia* sp. e a adsorção máxima obtida foi de 133 mg/g do adsorvente. O processo de adsorção foi favorecido em pH ácido, decorrente da diminuição do potencial interfacial negativo na superfície da biomassa. Em termos cinéticos, o equilíbrio da reação de adsorção foi obtido num período de 6 horas.

FURLAN et al. (1998) utilizaram microesferas de quitosana com diâmetro de $1,03 \pm 0,06$ mm e grau de desacetilação de 48,0% como material adsorvente do *Corante Reativo Laranja 16* em meio aquoso. As isotermas de adsorção foram conduzidas variando o pH, tempo de contato e a concentração inicial do corante em solução. Os resultados obtidos nos

experimentos de adsorção indicaram um aumento da capacidade de adsorção com a diminuição do pH. Os valores de q_m foram de 30,4 mg/g a pH 2,0 e 5,6 mg/g a pH 9,5. Este efeito é atribuído principalmente ao aumento dos grupos NH_3^+ em pH mais baixo, no qual resulta uma maior atração eletrostática entre o corante aniônico e a quitosana.

ZANOTTA et al.(1998) avaliou a adsorção de Monoclorotriazina em alumina. Foram determinados os parâmetros de adsorção para as isothermas de Langmuir e Freundlich. Os dados foram obtidos sob temperatura e agitação controladas. A comparação da taxa de adsorção de monoclorotriazina mostrou que a adsorção do corante na alumina é muito mais rápida do que sobre o carvão granular ativado. Obteve uma capacidade máxima de adsorção de 0,63, 0,38 e 20,48 mg/g, respectivamente para monoclorotriazina amarelo sobre carvão, monoclorotriazina vermelha sobre carvão e monoclorotriazina amarelo sobre a alumina, o que indica que a alumina é um melhor adsorvente.

MORAIS et al. (1999), estudaram a adsorção de *Remazol Black B* em cascas de eucalipto. Observaram que a capacidade máxima de adsorção foi de 90,0 mg/g.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

“ Quanto mais conhecemos, mais nos amamos”
Leonardo da Vinci

3. – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e equipamentos necessários à realização dos experimentos, bem como os métodos empregados, tendo em vista, a remoção de corantes em efluentes sintéticos, prevendo tratamentos de efluentes têxteis por adsorção com o mesocarpo do coco verde.

3.1 – Materiais

Os reagentes utilizados na preparação das soluções tampão para obtenção dos efluentes sintéticos estão listados na Tabela 2.

TABELA 2 – Reagentes utilizados

REAGENTE	PROCEDÊNCIA
Fosfato de Potássio Monobásico P.A	VETEC – Química Fina Ltda
Fosfato de Sódio Bibásico P.A	VETEC – Química Fina Ltda
Tampões pH 4, 5, 6 e 7,2	Preparado em laboratório
Remazol Black B	Dystar

As operações de moagem, agitação e classificação granulométrica do coco, além da aplicação de técnicas analíticas recorreram à utilização dos equipamentos descritos a seguir:

- moinho de facas, FRITSCH – pulverisette 14;
- peneiras de Tyler;

- agitador, IKA KS 130 basic;
- medidor de pH, RADELKIS, modelo OP- 265;
- espectrofotômetro, FEMTO – 435.

3.2 – Métodos

3.2.1 – Preparação da matéria-prima (Adsorvente)

O coco foi coletado em um sítio localizado no município de Olinda - PE. Inicialmente, foi cortado em pedaços, separando o mesocarpo do endocarpo (Figura 3) e posto para secar a 60°C.

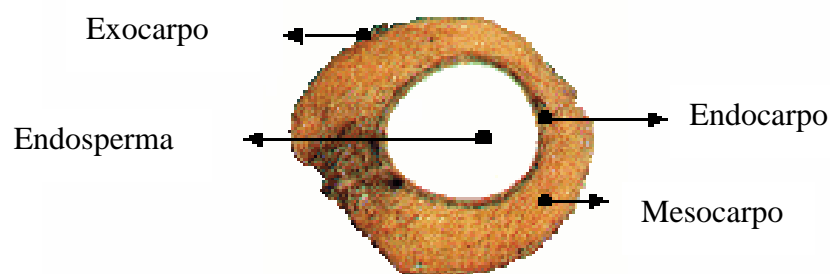


FIGURA 03 – Morfologia do coco

Em seguida, foi triturado em moinho de faca, classificado numa série de peneiras de Tyler (<0,149 a 0,42 mm), lavado exaustivamente em água destilada, e seco novamente a 60°C. Posteriormente, foi feito um tratamento com uma solução de albumina (clara de ovo pasteurizada desidratada) NEO-NUTRI, na concentração de 40 g/L de água. Cerca de 40 g

do mesocarpo do coco verde foi colocado submerso na solução de albumina durante 24 horas para retirada do tanino, substância que interfere na adsorção. Depois o mesocarpo foi lavado exaustivamente com água destilada e seco a 60°C.

3.2.2 – Avaliação da umidade e teor de cinzas

A avaliação da umidade do mesocarpo do coco verde foi realizada em estufa (FANEM) a 105°C até peso constante e o teor de cinzas em mufla a 550°C utilizando uma mufla (ALTRONIC).

3.2.3 – Avaliação da capacidade adsortiva do mesocarpo do coco verde

Para avaliar o processo de adsorção foi empregada a técnica de planejamento fatorial em dois níveis, onde foram avaliadas as influências do pH das soluções do corante *Remazol Black B*, da velocidade de agitação (v) e da granulometria do material adsorvente (G). Dessa forma foi realizado um planejamento fatorial 2^3 completo, acrescido de um em ponto central em triplicata, totalizando, assim, 11 experimentos. Os níveis das variáveis estudadas encontram-se na Tabela 3. A matriz de planejamento está apresentada na Tabela 4. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e a resposta estudada foi a quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente (q).

TABELA 3 – Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2³

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Central	Superior (+)
pH	4,0	5,6	7,2
Granulometria (mm)	>0,149	0,42-0,149	0,59-0,42
Velocidade de agitação (rpm)	300	500	700

TABELA 4 – Matriz de planejamento para um fatorial 2³ aplicado ao estudo de remoção de corantes em efluentes têxteis

Ensaio	pH	Granulometria	Velocidade de agitação
01	-	-	-
02	+	-	-
03	-	+	-
04	+	+	-
05	-	-	+
06	+	-	+
07	-	+	+
08	+	+	+
09	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

3.2.4 – Experimentos de cinética

Em cada experimento foi colocado exatamente 0,5 g do mesocarpo do coco verde em 25 mL de uma solução de 10 mg/L do corante *Remazol Black B*, em erlenmeyer com

tampa, mantendo-se o pH em 4,0, com a solução tampão fosfato 0,5 M. Este pH foi escolhido com base nos resultados experimentais obtidos com uso do planejamento fatorial. As amostras contendo o adsorvente e adsorbato foram colocadas em uma mesa agitadora a temperatura ambiente (30°C) até os tempos de 1, 5, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos. As mesmas foram então filtradas em papel de filtro qualitativo e as concentrações residuais do corante foram determinadas por espectrofotometria molecular na região UV-visível em um equipamento FEMTO – 435 no comprimento de onda 597 nm (adsorção máxima do corante). Os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando-se a média das medidas. O esquema de operação está mostrado na Figura 3.



FIGURA 3 – Experimento de cinética de adsorção

3.2.5 – Experimentos de equilíbrio

Os experimentos de equilíbrio foram realizados em erlenmeyers de 25 mL, aos quais foram adicionados 0,5 g do mesocarpo do coco verde e soluções do corante *Remazol*

Black B em concentrações que variaram de 10,0 a 70,0 mg/L. O pH 4,0 utilizado foi resultado do planejamento fatorial. O sistema foi deixado em agitação até o tempo necessário para atingir o equilíbrio que foi determinado precedentemente nos experimentos cinéticos. Em seguida, as amostras foram filtradas e as concentrações residuais do adsorbato foram determinadas por espectrofotometria no comprimento de onda de 597 nm. Os ensaios foram realizados em duplicata, e os resultados ajustados ao modelo de Langmuir, conforme a equação (02) e (04) apresentadas na seção 2.6.1:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{kC_e}{1 + kC_e} \quad (02)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot k} + \frac{C_e}{q_m} \quad (04)$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

*"O único homem que nunca comete erros
é aquele que nunca faz coisa alguma.
Não tenha medo de errar, pois você aprenderá
a não cometer duas vezes o mesmo erro."*

Franklin D. Roosevelt

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos na avaliação dos processos de cinética e equilíbrio de adsorção do corante *Remazol Black B* sobre o mesocarpo do coco verde.

4.1 – Avaliação da umidade e cinzas do mesocarpo do coco verde

Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 5. Pode-se observar um teor de cinzas elevado, que indica uma forte predominância de matéria inorgânica. A baixa umidade favorece a adsorção, pois libera os sítios ativos.

TABELA 5 – Avaliação da umidade e cinzas do mesocarpo do coco verde.

ANÁLISES	RESULTADOS
Teor de Cinzas	91,8%
Umidade	6,65%
Sólidos Voláteis	1,55%

4.2 – Otimização da capacidade adsorptiva do mesocarpo do coco verde

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados da quantidade de corante adsorvido (mg) por massa de adsorvente (g) obtidos nos ensaios do planejamento experimental. Os efeitos principais e de interação, estão expostos na Tabela 7 e foram calculados com o auxílio do software *Statistica for Windows* versão 5.0.

TABELA 6 – Resultados dos experimentos do planejamento experimental.

Ensaio	pH	Granulometria	Velocidade de agitação	q (mg/g)
01	-	-	-	0,318
02	+	-	-	0,196
03	-	+	-	0,324
04	+	+	-	0,057
05	-	-	+	0,455
06	+	-	+	0,153
07	-	+	+	0,321
08	+	+	+	0,067
09	0	0	0	0,253
10	0	0	0	0,251
11	0	0	0	0,238

TABELA 7 - Efeitos referentes ao planejamento fatorial 2^3 .

Efeitos	Estimativa
Média Global	0,238±0,0085
Efeitos Principais	
pH	-0,237±0,0085
Granulometria	-0,097±0,0085
Velocidade de agitação	0,029±0,0085
Efeitos de Interação	
pH x Granulometria	-0,022±0,0085
pH x Velocidade de agitação	-0,044±0,0085
Granulometria x Velocidade de agitação	-0,015±0,0085
pH x granulometria x Velocidade de agitação	0,039±0,0085
$t_{(11, 0,95)} \times S_{efeito}$	0,0366

Para avaliar a significância estatística dos efeitos calculou-se com 95% de confiança para cada efeito. Os efeitos considerados significativos foram aqueles cujos valores absolutos excederam o produto do t de Student para 2 graus de liberdade pelo erro padrão do efeito ($4,303 \times 0,0085$) = 0,0366, onde esse valor de 4,303 é retirado da tabela de pontos de probabilidade da distribuição t em função do grau de liberdade (Neto et al., 2001).

Analisando-se os valores da Tabela 7, verifica-se que somente o efeito principal da velocidade de agitação e a interação entre pH x granulometria e granulometria x velocidade de agitação não são significativos.

O aumento do pH de 4,0 para 7,2, diminui a quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (q) em média 0,237 mg/g. A mesma observação pode ser feita quanto ao efeito da granulometria que provoca uma diminuição no valor de q de 0,097 mg/g, em média. No caso das interações, observa-se que as interações de dois fatores ($v \times \text{pH}$), foram significativas apresentando-se de forma antagônica, ou seja, para que haja um aumento na resposta é necessário que os dois fatores estejam em níveis diferentes. Entretanto, devido ao fato que os três efeitos terem se mostrado significativo é necessária uma interpretação conjunta desses efeitos. Sendo assim foi construído o cubo apresentado na Figura 4. Como mostra na Tabela 7, o aumento do pH de 4,0 para 7,2 diminui a quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (q) em média de 0,044 mg/g quando a velocidade de agitação é mantida em 700 rpm. Na interação entre as três variáveis pH, granulometria e velocidade de agitação, observa-se que há um aumento na resposta de 0,039 mg/g quando os níveis entre as variáveis forem diferentes.

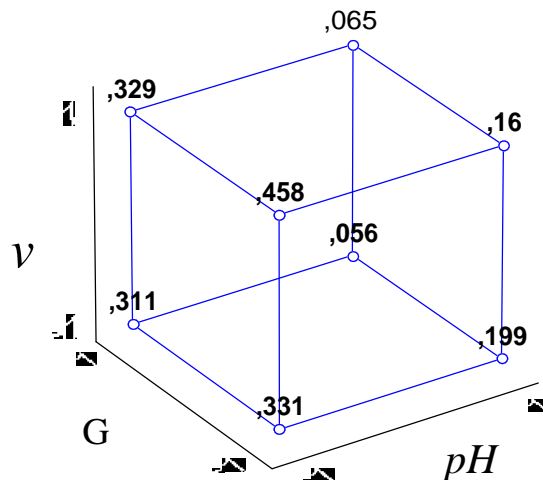


FIGURA 4 –Interpretação geométrica dos resultados do planejamento fatorial 2^3 .

Na Figura 5 encontra-se o gráfico da superfície de resposta para a capacidade máxima de adsorção (q). Observa-se que os melhores resultados poderão ser obtidos se forem realizados experimentos com menores pH da solução e menores velocidades de agitação.

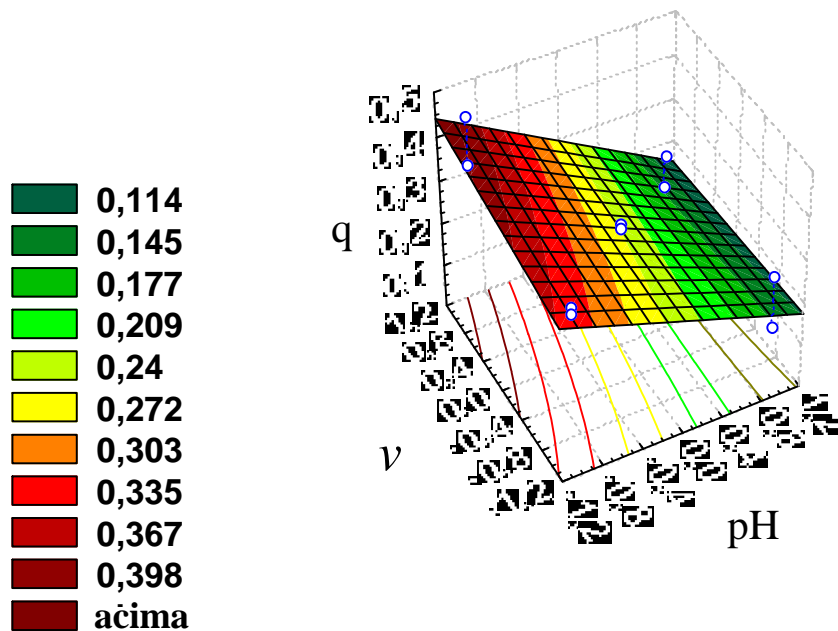


FIGURA 5 – Superfície de resposta para adsorção do corante *Remazol Black B*.

4.3 – Comportamento dos experimentos de cinética

A evolução cinética do processo de remoção do corante *Remazol Black B* por contato com o mesocarpo do coco verde foi avaliada experimentalmente em ensaios descontínuos entre 0 e 120 min (Figura 6). O tempo de equilíbrio para adsorção do corante se dá a partir de 60 min, estabilizando-se a partir de 90 min. Foi escolhido um tempo de 120 min para os experimentos de equilíbrio a fim de garantir que o mesmo seja atingido.

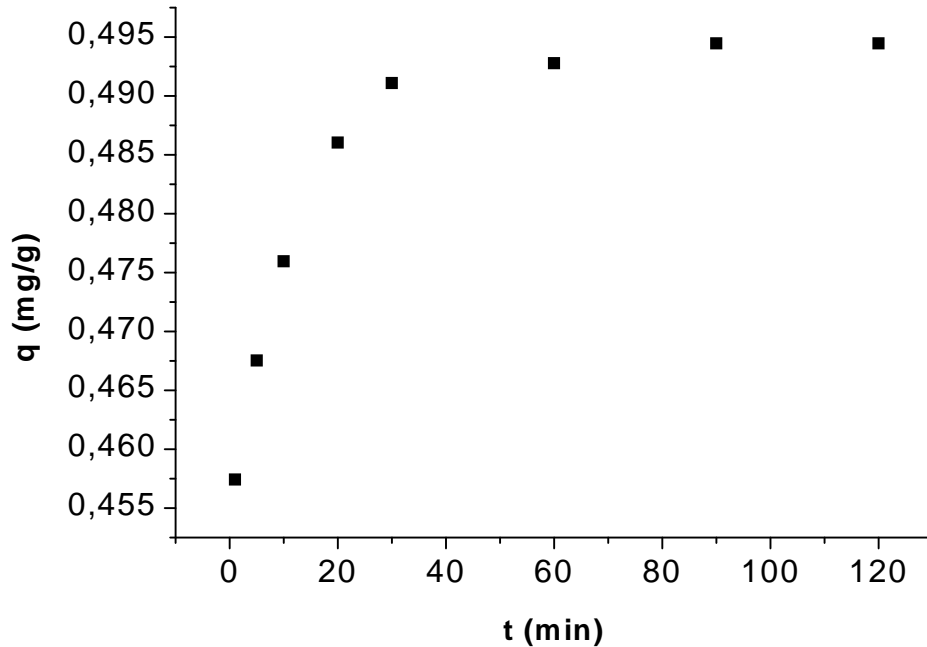


FIGURA 6 – Comportamento cinético da adsorção do corante *Remazol Black B*.
T = 30°C, pH = 4,0, velocidade de agitação = 700 rpm, granulometria = <0,149 mm, m = 0,5 g, concentração inicial = 10 mg/L

4.4 – Equilíbrio de adsorção

A isoterma de adsorção do corante *Remazol Black B* está apresentada na Figura 7. O modelo utilizado para representar o comportamento de adsorção deste corante na superfície do mesocarpo do coco verde foi de Langmuir. Linearizando a equação do modelo (Figura 8), pôde-se estimar a capacidade máxima de adsorção q_m , como sendo igual a 2,93 mg/g e a constante de equilíbrio de Langmuir, k , como sendo igual a 0,26 L/mg. Na linearização obteve-se um R^2 de 0,9953 (R - coeficiente de correlação).

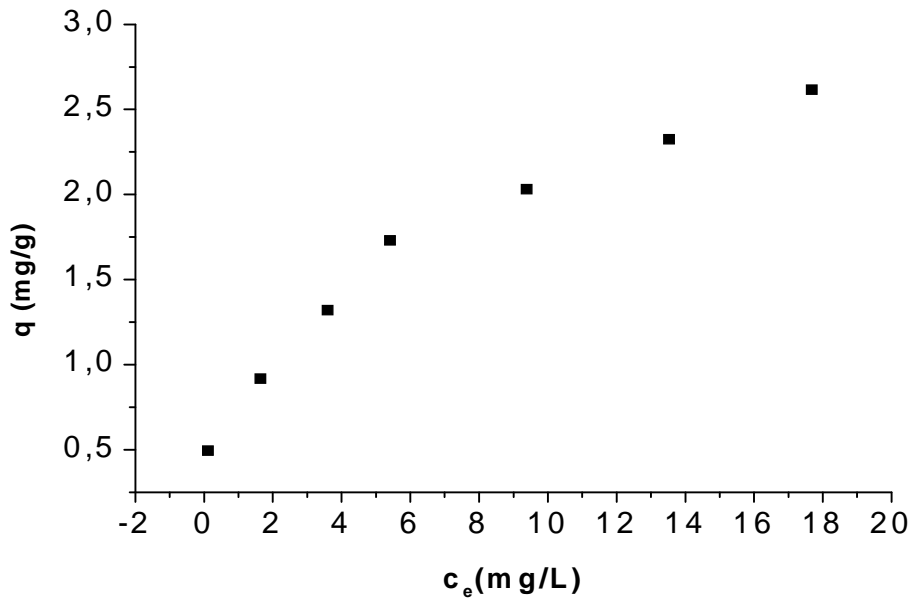


FIGURA 7 – Isotherma de adsorção do corante *Remazol Black B* sobre o mesocarpo do coco verde. $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4,0$, $V = 700$ rpm, $G = <0,149$ mm, $m = 0,5$ g.

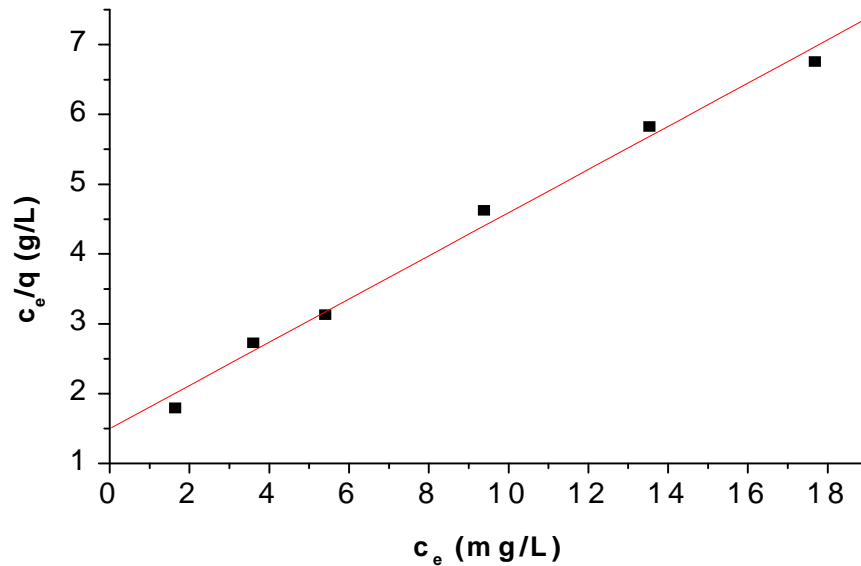


FIGURA 8 – Linearização do modelo de adsorção Langmuir.
 $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4,0$, $V = 700$ rpm, $G = <0,149$ mm,
 $m = 0,5$ g (modelo — , experimental <).

Na Tabela 8 encontram-se alguns resultados de trabalhos de adsorção de corantes em produtos naturais e carvões ativados

Tabela 8 - Resultados encontrados na literatura de parâmetros de adsorção de corantes em produtos in natura e carvões ativados.

Adsorvente	q mg/g	Tempo (minutos)	Corante	Referência
Carvão comercial	434	–	<i>Remazol Black B</i>	AL-DEGS et al., 2000
Carvão comercial	400	–	<i>Remazol red</i>	AL-DEGS et al., 2000
Casca de eucalipto	90	360	<i>Remazol Black B</i>	MORAIS L.C. et al., 1999
Carvão de casca de coco	11,04	<400	<i>Remazol vermelho RG</i>	BONAN L.C. et al., 2000
Serragem	2,19	400	<i>Remazol vermelho RG</i>	BONAN L.C. et al., 2000
Microesfera de Quitosana	30,4 (pH 2,0) 5,69 (pH 9,5)	480	<i>Reativo Laranja 16</i>	FURLAN, L. et al., 1998
Carvão	0,68	-	<i>Monoclorotriazina Amarelo</i>	ZANOTTA, P. A., 2000
Carvão	0,38	-	<i>Monoclorotriazina Vermelho</i>	ZANOTTA, P. A., 2000
Alumina	20,48	-	<i>Monoclorotriazina amarelo</i>	ZANOTTA, P. A., 2000
Salvília sp	133	360	<i>Rodamina B</i>	FINCATO et al., 2000
Mesocarpo do coco verde	2,93	120	<i>Remazol Black B</i>	Presente trabalho

Quando comparamos o adsorvente utilizado nesse trabalho com algumas biomassas, tais como a serragem e *Salvinia* sp, observamos uma maior capacidade de adsorção da *Salvinia* sp., seguida do Mesocarpo de coco verde. Apesar de oferecer um baixo custo de aplicação a *Salvinia* necessita de uma área grande, uma vez que é uma macrófita que tem raiz grande tomando um espaço considerável.

Quanto ao tempo de residência para atingir a saturação, pode ser observado que o mesocarpo de coco verde apresenta um tempo de residência de 120 minutos para atingir o equilíbrio enquanto que para a *Salvinia* sp. e casca de eucalipto o tempo necessário para atingir o equilíbrio é de 360 minutos.

Por outro lado, ao compararmos o carvão ativado da casca de coco, para o mesmo tipo de corante (*Remazol Black B*) com o mesocarpo do coco verde, observamos que o mesmo possui uma capacidade máxima de adsorção 3,8 vezes maior que o mesocarpo do coco natural, provavelmente devido à presença de poros favoráveis à adsorção no carvão, enquanto que a biomassa não apresenta porosidade considerável e desta forma a adsorção do corante deve ocorrer principalmente em sua superfície .

A maior parte dos adsorventes utilizados para remoção de cor tem sido os carvões ativados, o que eleva o custo do tratamento. Mesmo assim, algumas vezes produtos naturais minerais também têm sido usados com melhores resultados que os carvões, como é o caso da alumina. ZANOTTA et al.(2000) encontrou uma capacidade máxima de adsorção de

20,48 mg/g contra 0,68 e 0,38 mg/g para adsorção de monoclorotriazina amarela em alumina e monoclorotriazina amarela e vermelha em dois carvões respectivamente.

O mesocarpo de coco verde, não se apresenta com uma capacidade de adsorção máxima alta quando comparado com os outros adsorventes, principalmente os comerciais, mas conseguiu remover em torno de 88% de corante numa concentração de 70 mg/L, em 120 minutos e com um custo muito baixo, uma vez que é um resíduo abundante no litoral nordestino do Brasil. Em nosso trabalho este material foi usado para remover os corantes e após esta utilização pode ser recuperado e reutilizado no próprio processo industrial.

De uma só vez tenta-se resolver o problema de remoção da cor do efluente e o reaproveitamento do resíduo, podendo sempre que possível e de forma adequada, usar o mesocarpo como combustível para gerar energia dentro do próprio processo.

CAPÍTULO 5

MODELAGEM CINÉTICA

“O homem tem por objetivo não o prazer, mas o conhecimento”

Vivekananda

5 – MODELAGEM DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para esta etapa foi considerado que ocorreu uma cinética de adsorção do corante sobre o mesocarpo do coco verde de segunda ordem e foram desprezados os efeitos da resistência à transferência de massa.

Sendo assim, tem-se:

$$r_{ads} = K_{ads} \cdot C \cdot (1 - q)^2 \quad (12)$$

$$r_d = K_d \cdot q^2 \quad (13)$$

Sabendo-se que:

$$r = r_{ads} - r_d \quad (14)$$

sendo:

$$q = q / q_m$$

Substituindo-se as equações 12 e 13 na equação 14, obtém-se:

$$r = K_{ads} \cdot C \cdot (1 - q)^2 - K_d \cdot q^2 \quad (15)$$

$$r = K_{ads} \cdot C \cdot \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^2 - K_d \cdot \left(\frac{q}{q_m}\right)^2 \quad (16)$$

$$\text{com } K_d / K_{ads} = 1/k \quad (17)$$

sendo K_{ads} : constante cinética de adsorção

K_d : constante cinética de dessorção

A equação (16) pode ser apresentada na seguinte forma:

$$\frac{dq}{dt} = K_{ads} \cdot \frac{1}{q_m^2} \cdot \left[C(q_m - q)^2 - \frac{1}{k} \cdot q^2 \right] \quad (18)$$

temos que:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (19)$$

Substituindo-se a equação (19) em (18), obtemos:

$$\frac{dq}{dt} = K_{ads} \cdot \frac{1}{q_m^2} \cdot \left[C \left(q_m - \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \right)^2 - \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \right)^2 \right] \quad (20)$$

Pelo balanço de massa sobre o soluto, temos:

$$-V_L \frac{dC}{dt} = m \frac{dq}{dt} \quad (21)$$

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{m}{V_L} \frac{dq}{dt} \quad (22)$$

finalmente com o uso da equação (20), temos:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{m}{V_L} K_{ads} \cdot \frac{1}{q_m^2} \left[C \left(q_m - \frac{(C_0 - C)V}{m} \right)^2 - \frac{1}{k} \left(\frac{(C_0 - C)V}{m} \right)^2 \right] \quad (23)$$

Dados iniciais e valores obtidos experimentalmente a partir da isoterma de Langmuir, são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 – Dados utilizados para desenvolvimento do modelo cinético de adsorção.

Parâmetro	Valor
m	0,5 g
V	25 mL
C ₀	10 mg/L
q _m	2,93 mg/g
k _{eq}	0,26 L/mg

Utilizando-se os valores citados acima em um programa para ajuste de modelos, baseado em solução numérica pelo método de integração de Runge-Kutta de 4^a ordem,

seguido da aplicação de um método de otimização Box3, procurou-se minimizar a função objetiva entre os valores calculados e experimentais das concentrações dos componentes da adsorção.

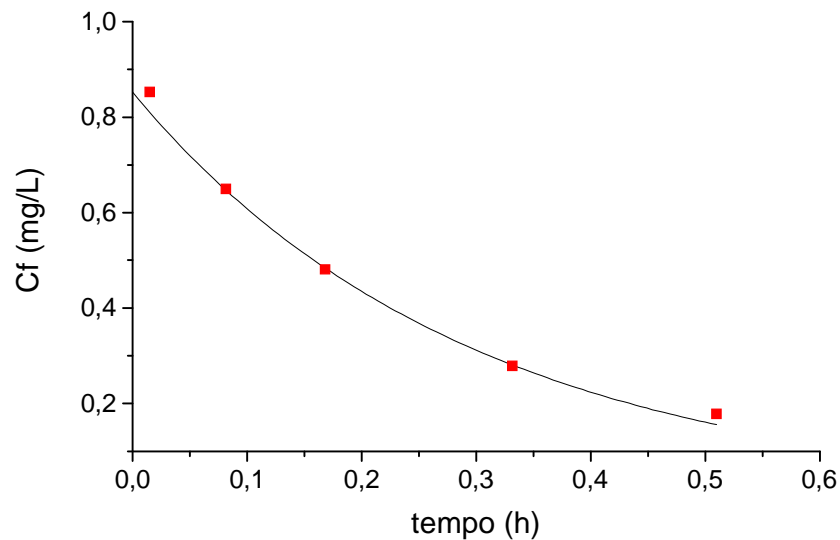


FIGURA 9 – Comparação entre os valores obtidos a partir do modelo teórico desenvolvido com os valores experimentais (pontos experimentais e curva teórica).

A Figura 9 apresenta a comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e os gerados a partir do modelo de segunda ordem, descrito anteriormente. A Tabela 10 apresenta as constantes de cinética e de equilíbrio nas etapas do processo de adsorção, utilizando-se o programa citado anteriormente. O coeficiente de correlação entre estes valores foi plenamente satisfatório ($R^2 = 0,9955$) e o erro relativo foi muito baixo (2,2%), indicando o bom ajuste do modelo.

TABELA 10 – Constantes do processo de adsorção

K_{eq} (L/mg)	K_{ads} (L/g.h)
0,26	3,31

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O estudo da remoção de corantes em efluentes têxteis, apresentou para os níveis das variáveis estudadas pH, v , G, nas faixas 4,0-7,2, 300-700 rpm, >0,149-0,42 mm, respectivamente, sendo a velocidade de agitação uma variável sem influência dentro do processo de adsorção. As variáveis pH e granulometria apresentam importância significativa, obtendo a melhor condição para o processo que demonstrou uma capacidade máxima de adsorção na monocamada avaliada pela equação de Langmuir de 2,93 mg/g para o corante *Remazol Black B* sobre o coco verde tratado.

O estudo da isoterma de equilíbrio, a 30°C, com pH = 4,0, v = 700 rpm, m = 0,5 g, V = 25 mL e concentrações de 10,0 a 70,0 mg/L, conduz a resultados experimentais satisfatoriamente apresentados pela equação de Langmuir, sendo a constante de equilíbrio de adsorção K_{rq} avaliada nessas condições a 0,26 L/mg.

A cinética de adsorção foi identificada como uma cinética reversível de 2º ordem, com constante de adsorção $K_{ads} = 3,31$ L/g.h.

A capacidade máxima da adsorção do *Remazol Black B* sobre o mesocarpo do coco verde tratado com albumina somente para eliminação do tanino, apresenta um valor abaixo dos demais adsorventes apresentados na literatura, particularmente o carvão ativado. A melhoria da capacidade da adsorção do mesocarpo para remoção do corante *Remazol Black B* passa necessariamente pela ativação do coco verde.

Como sugestões para novos trabalhos , podemos citar:

1. Estudar a dessorção do corante e reaproveitamento do mesmo no processo;
2. Testar outros produtos naturais que possam ser utilizados na remoção de cor;
3. Realizar um estudo de viabilidade econômica entre os corantes testados;
4. Estabelecer um protocolo de tratamento e distribuir em áreas de processo têxteis como por exemplo Toritama no interior de Pernambuco, onde se encontram algumas indústrias têxteis;
5. Testar com outros tipos de corantes isoladamente e com misturas de corantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS S. D.; FUSCO, W. e KANZELMEYER, T. Ozone, hydrogen peroxide/ozone and UV/ozone treatment of chromium- and copper-complex dyes: decolorization and meta release. *Ozone Sci. Engng*, v. 17, p. 149-162, 1995.
- AGUIAR, A. L. C.; SCHONBERGER, H. *Revista Têxtil*, São Paulo: R. da Silva Haydu e Cia Ltda, v. 3, p 100-114, 1995.
- 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, *Wat. Res.*, v 34, n.3, p. 927-935, 2000.
- ANILIKER, R., CLARKER, E. A e MOSER, P. Use of the partition coefficient as an indicator of bio-accumulation tendency of dyestuffs in fish. *Chemosphere*, v 10, p. 263-274, 1981.
- APHA – AWWA – WEF . Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th edition. American Public Health association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington, 1995.
- 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.
- BELTRAME, L. T. C. Caracterização de efluente têxtil e Proposta de Tratamento. 1999. 156f. Tese (Mestrado) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1999.
- BOLETIM ETAD. Corantes e Meio Ambiente – guia para usuários. *Química Têxtil*. São Paulo, v. 18, p. 22-31, 1995.
- BONAN, L. C.; KOROISHI, E.T.; SILVA, C. F. Remoção de corantes de efluentes de indústrias têxteis utilizando diferentes adsorventes. *Anais do III Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, p. 217, 2000.
- BROWER, G. R.; REED, G. D. Economical pretreatment for color removal from textile dye wastes. *Piwc.*, Michigan, v. 41, p. 612, 1986.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**: 309, 1938.
- BUMPUS, J. A. Microbial degradation of azo dyes. In Singh, V.P. (Ed.) – *Biotransformations: Microbial degradation of health-risk compounds*, Elsevier Science, Amsterdam, p. 157-175, 1995.

- CAIRNCROSS, F. Meio ambiente: custos e benefícios. Nobel, São Paulo, p. 269, 1992.
- CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE-CEPIS. Informe técnico sobre minimización de residuos em la industria textil. Lima: Ops/Cepis/Pub/96.14., p. 52, 1995.
- CHOY, K. K.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources. Conservation and Recycling*, v. 27, p. 57-71, 1999.
- CIOLA, R. Fundamentos da catálise. Editora moderna, São Paulo, 1981.
- CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S., Characterisation of textile wastewaters – a review. *Environmental Technology*, vol. 15, p. 917-929, 1994.
- CLARKER, E. A. e ANILIKER, R. Organic dyes and pigments. In the *Handbook of Environmental Chemistry*, 3, Part A Anthropogenic Compounds, ed. O. huntzinger. Springer, Heidelberg, p. 181-215, 1980.
- DALTIN, D. Estudo dos parâmetros físico-químicos da estamperia têxtil com corantes reativos visando a substituição dos espessantes nas formulações de tintas. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 140, 1997.
- FINCATO, F.; WALBER, M. & SCHNEIDER, I. A. H. Remoção do corante Rodamina B de efluentes do tingimento de ágatas por adsorção na biomassa do macrófito aquático *salvília sp.*. *Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Florianópolis, SC, p. 357-364, 1998.
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, v. 57, p. 385-470, 1956.
- FURLAN, L.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M. e DURAN, N. Adsorção do corante C. I. Amarelo Reativo 135 sobre o biopolímero Quitosana. *Anais do II Encontro Brasileiro de adsorção*, p. 439-447, Florianópolis, SC, 1998.
- FURTADO, M. P. Têxtil: beneficiamento lucra com alta tecnologia. *Química e Derivados*, p. 10-16, 1996.
- GRAU, P. Textile industry wastewater treatment. *Water Science Technology*, v. 24, p. 97, 1991.
- GUARATINI, C. I. C, ZONANI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova* 23 (1), p. 71-79, 2000.

- JUANG, R. S.; TSENG, R. L.; WU, F. C. Use of chitin and chitosan in lobster shell wastes for colour removal from aqueous solutions. *Journal of environmental Science and Health A.*, vol. 31, n^o. 2, p. 325-338, 1996.
- KIRBY, N.; MULLAN, G. M.; MARCHANT, R. Decolourisation of an artificial textile effluent by *Phanerochaete chrsosporium*. *Biotechnology Letters*, v. 17, n^o 7, p. 761-764, 1995.
- KOLPIN, D. W., FURLONG, E. T., MEYER, M. T., THURMAN, E. M., ZAUGG, S. D., BARBER, L. B., BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science Technology* v. 36, n^o 6, p. 1202-1211, 2002.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n^o. 1, p. 78-82, 2002.
- LAMBERT, S. D. GRAHAM, N. J. D., SOLLAR, C. J. e FOWLE, G. D. Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Wat. Sci. Tech.*, v. 36, p. 173-180, 1997.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American of Chemical Society*, v. 40, p. 1361, 1918.
- LEONAS, K. K. AND LEONAS, M. L. Textileprocess Wastewater permits: an update and strategies. *Am. Dyest. Rep.* v. 83, p. 26-34, 1994.
- LIN, S. H. e PENG, F. C., Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge, *Wat. Res.*, v. 30, p. 587-592, 1996.
- MAJEWSKA-NOWAK, K. Effect of flow conditions on ultrafiltration efficiency of dye solutions and textile effluents. *Desalination*, v. 71, p. 127, 1989.
- McKAY, G. Coloured effluent - Environmental and legal aspects. *Water & Waste Treatment*, p. 37-41, 1979.
- McKAY, G. Colour removal by adsorption. *Am. Dyestuff Rep.*, v. 69, p. 38-46, 1980.
- McKAY, G. Design Models for adsorption systems in wastewater treatment. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 31, p. 717-731, 1981.
- MESHKO, V.; MARKOWSKA, L.; MINCHEVA, M.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water research*, v. 35, n^o 14, p. 3357-3366, 2001

- MEYER, V.; CARLSSON, F. H. H.; OELLERMANN, R. A. Decolourization of textile effluent using a low cost natural adsorbent material., *Wat. Sci. Tech.*, v.26, n° 5-6, p. 1205-1211, 1992.
- 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, n° 4, p. 979-988, 1999.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, Editora da Unicamp, Campinas, p. 401, 2001.
- PELEKANIC; SMOEYNINK, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, v. 38, p. 1423-1436, 2000.
- PIERCE, J. Colour in textile effluents – the origins of the problem. *J. Soc. Dyers Colourists*, v. 110, p. 131-133, 1994.
- PORTO, L. C. Ecotêxtil, Informativo eletrônico sobre gerenciamento ambiental na indústria têxtil, 2000. Disponível em <http://www.silvaporto.com.br/eco7.html>. Acesso : julho 2001.
- PROJETO CPRH/GTZ. Roteiro complementar de fiscalização e licenciamento da tipologia têxtil. Recife, p. 110, 2001.
- ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. .P.; CORREIA, D.; ARAÚJO, F. B. S.; V. NORÕES, E. R. – Caracterização do pó da casca do coco verde usado como substrato agrícola. Comunicado Técnico Embrapa Agroindústria Tropical, n° 54, p. 1-6, maio/2001.
- SOUZA, J. R. DE MELO; F. DE MELO, M. A.; A. DE MELO, D. M. Clarificação de efluentes da indústria têxtil utilizando vermiculita ativada como adsorvente: Estudo cinético e termodinâmico, *Anais do. II Encontro Brasileiro de adsorção*, Florianópolis, SC, 1998.
- SLOKAR, Y. M. & MAJCENTE MARECHAL, A. Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, v. 37, n° 4, p. 335-356, 1998.
- SMÍŠEK, M.; CERNÝ, S. Active carbon manufacture, properties and applications. Elsevier, Amsterdam, 1967.
- SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R.; PANT, N & PAL, N. Studies on the removal of some toxic metal ions. Part II (Removal of lead and cadmium by montmorillonite and kaoline). *Environm, Technol. Letters.*, v. 10, p. 275-282, 1989.

- TSAI, J. H.; CHEN, X. G.; JEYASEELAN, S.; GRAHM, N. Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosphere*, v. 44, p. 45-51, 2001.
- UYGUR, A. Reuse of decolourised wastewater of azo dyes containing dichlorotriazinyl reactive groups using an advanced oxidation method. *Coloration Technology*, v 117, p 111-113, 2001.
- VAIDYA, A. A .e DATYE, K. V. Environmental pollution during chemical processing of synthetic fibers, *Colourate*, v.14, p. 3-10, 1982.
- VALLE, C. E. Qualidade ambiental: como ser competitivo protegendo o meio ambiente, como se preparar para as normas ISO 14000, São Paulo, p. 137, 1995.
- VAZOLLER, R. F. Biodiversidade: perspectivas e oportunidades tecnológicas, Microbiologia e saneamento ambiental. Disponível em <http://www.bdt.org.br/publicações>. Acesso em janeiro 2001.
- WEBB, P. A.; ORR JR, C. Analytical methods in fine particle technology. Micromerities Instrument Corp., Norcross, 1997.
- WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Pore structure and adsorption performance of the activated carbons prepared from plum kernels. *Journal of hazardous materials*, v. 69, p. 287-302, 1999.
- ZANONI, M.V.B., CARNEIRO, P.A., O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, v. 29, nº 174, p. 61-64, 2001.
- ZANOTTA, P. A.; PERUCH, M. G. B.; MOREIRA, R. F. P. M. e PORTO, L. M. Remoção de corantes de efluentes têxteis por adsorção. *Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Florianópolis, SC, p. 475-484, 1998.