

+

**Universidade Federal do Rio de Janeiro**

**Campus UFRJ Macaé**

**Professor Aloísio Teixeira**

**Sorção de Corantes em Biomassa seca das  
Macrófitas Aquáticas *Salvinia sp.* e *Pistia stratiotes***

**Autora: Nazaré Mouta de Oliveira**

2014



# **Sorção de Corantes em Biomassa seca das Macrófitas Aquáticas *Salvinia sp.* e *Pistia stratiotes***

**Autor: Nazaré Mouta de Oliveira**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Natureza Conservação, da Universidade Federal do Rio de Janeiro/Campus Macaé Aloísio Teixeira, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências da Natureza e Conservação.

**Orientadora: Danielle M. Araujo Stapelfeldt**

**Co-orientadora: Juliana Milanez**

Rio de Janeiro

2014

**Sorção de Corantes em Biomassa seca das  
Macrófitas Aquáticas *Salvinia sp.* e *Pistia stratiotes***

**Autora: Nazaré Mouta de Oliveira**

**Orientadora: Danielle M. Araujo Stapelfeldt**

**Co-orientadora: Juliana Milanez**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Natureza e Conservação, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências da Natureza e Conservação .

Aprovada por:

---

Presidente, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>.Danielle Marques de Araujo Stapelfeldt

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Iracema Takase

---

Prof. Dr. Aricelso Maia Limaverde Filho

M927

Oliveira, Nazaré Mouta.

Sorção de corantes em biomassa seca das Macrófitas Aquáticas *Salvinia* sp. e *Pistia stratiotes* / Nazaré Mouta Oliveira . - Macaé: [s. n.] , 2014.

102 f. ; il.

Orientadoras: Danielle M. A. Starpelfeldt;  
Juliana Milanez

Dissertação (Mestrado em Ciências da Natureza e Conservação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Macaé - Professor Aloísio Teixeira, Macaé, 2014.

1. Flora aquática. 2. Sorção. 3. Biomassa. I. Starpelfeldt, Danielle M. A. II. Milanez, Juliana. III Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Macaé - Professor Aloísio Teixeira. IV. Título.

CDD 581.46

## Resumo

*Salvinia sp.* e *Pistia stratiotes* são plantas aquáticas muito comuns na região norte do estado do Rio de Janeiro. Quando as mesmas se encontram em ambientes contaminados prolifera-se rapidamente causando problemas ambientais. A utilização da *Salvinia sp.* e *Pistia stratiotes* como material adsorvente tem sido estudado no presente trabalho. O processo de preparação incluiu, lavagem, secagem e ativação com ácido, após o qual, foram realizados vários testes para caracterização físico-química a qual incluiu, infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, teor de carbono total, umidade e outros.

O potencial de sorção para remoção dos corantes azul de metileno, violeta cristal e índigo de carmim de soluções aquosas foi testado sob várias condições, tais como: concentração inicial, pH e tempo de contato. Os testes demonstraram que o bioadsorvente obtido da *Salvinia in natura* apresentou o melhor desempenho para o corante azul de metileno obtendo uma capacidade máxima de sorção de 231,14 mg de corante por grama de bioadsorvente. Para o corante violeta cristal o bioadsorvente obtido da mistura *Salvinia sp.* e *Pistia stratiotes* foi o que apresentou melhor resultado, obtendo uma capacidade máxima de sorção de 370 mg de corante por grama de bioadsorvente. E para o corante índigo de carmim, o bioadsorvente obtido a partir da *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* foi o que apresentou melhor desempenho com uma capacidade máxima de 41,2 mg de corante por grama de bioadsorvente.

Os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo segunda-ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais. Para o sistema em estudo, a isoterma de Freundlich forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais de sorção, mostrando que a sorção ocorre em multicamadas com os corantes catiônicos azul de metileno e violeta cristal.

Os resultados obtidos mostram que a *Salvinia sp.* e a *Pistia stratiotes* tem grande potencial para ser utilizada como bioadsorvente para remoção de corantes de soluções aquosas, sendo um material encontrado facilmente na natureza e de baixo custo.

Palavras chave: Sorção; *Salvinia sp.*; *Pistia stratiotes*; Corante; Biomassa; Bioadsorvente.

## **Adsorption of dyes on dry biomass of Aquatic Macrophytes *Salvinia* sp. and *Pistia stratiotes***

### **Abstract**

*Salvinia* sp. and *Pistia stratiotes* are very common aquatic plants in the northern region of the state of Rio de Janeiro. When they are in environments contaminated proliferates rapidly causing environmental problems. The use of *Salvinia* sp. and *Pistia stratiotes* as adsorbent material has been studied in this work. The preparation process included, washing, drying and activation with acid, after which, several tests for physico-chemical characterization which included, infrared, scanning electron microscopy, total carbon, moisture and other were performed.

The adsorption potential for the removal of methylene blue dye, crystal violet and indigo carmine aqueous solutions was tested under various conditions, such as initial concentration, pH and contact time. The tests showed that the biosorbent obtained from *Salvinia* in natura showed the best performance for the methylene blue dye obtained a maximum adsorption capacity of 231.14 mg of dye per gram of biosorbent. For crystal violet dye biosorbent obtained from the mixture *Pistia stratiotes* and *Salvinia* sp showed the best result, obtaining a maximum adsorption capacity of 370 mg of dye per gram of biosorbent. And for the dye indigo carmine, the biosorbent obtained from *Pistia* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> showed the best performance with a maximum capacity of 41.2 mg of dye per gram of biosorbent.

Kinetic studies revealed that the equation of pseudo - second order fornecue best fits the experimental data. For the system under study, the Freundlich isotherm provided the best fit of the experimental adsorption data showing the multilayer adsorption occurs with cationic dyes methylene blue and crystal violet.

The results show that *Salvinia* sp. *Pistia stratiotes* and has great potential to be used as biosorbents for removal of dyes from aqueous solutions with a material easily found in nature and of low cost.

**Key-words:** Adsorption; *Salvinia* sp.; *Pistia stratiotes*; Dye; Biomass; Biosorbent

## Dedicatória

Às vezes insistimos em coisas que não valem a pena, mas Deus sempre faz tudo certo, “Ele” nos mostra a oportunidade em algum momento para podermos mudar de rumo, nós humanos é que não percebemos isso. Um dia você olha para sua vida e percebe que algo não está em harmonia e dentro do nosso merecimento e na hora certa, “Deus” está ali ao nosso lado, apenas ajudando a acertar esse novo rumo e então a gente deixa:

“Deixa a vida me levar  
Vida leva eu....  
“Deixa a vida me levar  
Vida leva eu....  
“Deixa a vida me levar  
Vida leva eu...  
Sou feliz e agradeço  
Por tudo que Deus me deu.”

E vamos seguindo, com amor em busca da felicidade, pois acho que o sentido da vida é ser feliz.

Obrigada Senhor por toda a oportunidade que me foi dada com esta nova jornada. Dedico este trabalho aos meus filhos e agradeço por eles existirem, pois sem eles eu não iria chegar à reta final, sei que minhas ausências constantes complicaram a vida deles, mas espero que eles me entendam e continuem sempre ao meu lado.

E..... finalmente escrevi algo nessa dissertação sem ter que seguir uma referência bibliográfica, só coloquei um pedaço da música do Zeca Pagodinho que não sei quem é o autor.

Nazaré Mouta de Oliveira

## **Agradecimentos:**

Acho que vou ter mais folhas de agradecimentos do que de dissertação. Bem vamos ver:

As primeiras pessoas que vou agradecer são Danielle e Juliana que acreditaram em mim. Depois, eu agradeço a todos os alunos que gentilmente lavaram as plantas aquáticas comigo, Yasmim, Vanessa, Camila, Marcos Antônio, Giovanni Belloni e Emmanuel, depois disso, apareceram alguns anjos na minha vida, o primeiro anjo foi Rachel que me ajuda a centrar minha ansiedade de fazer tudo ao mesmo tempo, então veio Soledad que é igual a mim, vive às vezes no mundo da lua, mas também me ajudou muito no laboratório, não é Soledad? E finalmente se juntando as duas, para me salvar surgem Letícia e Ana Paula, que neste final de experimentos fizeram mutirão se revezando para darmos conta de tudo.

Mas também tenho que agradecer aos professores que tiveram que aceitar por livre e espontânea pressão o empréstimo das placas de agitação e outras coisinhas que eu ia pegando emprestado, desculpe todo o aborrecimento que causei aos professores Chaquip, Andréa, Sabrina, Jorge, Ana e Cid. Agradeço mais uma vez ao Prof. Jorge e peço desculpas por ter queimado o banho termostático, mas graças a Deus não foi tão grave, apenas não pude usar mais tudo junto como eu queria e ao Prof. Cid que me ajudou com o Infravermelho. Aos professores do Nupem que me deram acesso nos laboratórios e ao meu colega Lindomar que me emprestou o banho termostático que ele usa. Não posso esquecer também de todos os professores que procurei para tirar dúvidas e me ajudaram sempre, como os Professores Cleber, Andréa, Nelilma, Cid, Ana Petry, e principalmente o Prof. Daniel por toda a sua paciência comigo, as professoras Kelse e Angélica que me emprestaram o laboratório de alimentos quando precisei e principalmente às minhas colegas Lia e Rosangela que me ajudaram com as referências bibliográficas, pois eu quase as enlouqueci, e se esqueci de alguém me desculpem, pois envolvi muita gente, até chorar com nosso primeiro Diretor Gilberto Zanetti eu chorei.

E finalmente algumas pessoas da UFRJ/Fundão que me ajudaram nesta jornada, como a Prof<sup>ª</sup>. Helen Ferraz e seu aluno doutorando João Vitor Nicolini da Engenharia Química e na Engenharia de Materiais no departamento de microscopia a Adriana de Souza Lusquiños e Manoel Jorge Rodrigues Marim que me receberam muito bem algumas vezes na COOPE/UFRJ.

Obrigada a todos que torceram por mim

Nazaré Mouta de Oliveira

## Sumário

1. Introdução .....	1
2. Objetivos .....	3
2.1. Objetivos específicos.....	3
3. Revisão bibliográfica.....	3
3.1. Corantes.....	3
3.2. Corantes estudados no presente trabalho.....	4
3.2.1 Azul de Metileno .....	4
3.2.2. Índigo de Carmim .....	5
3.2.3. Violeta Cristal .....	6
3.3. Indústria têxtil no Brasil.....	7
3.4 Efluentes têxteis .....	8
3.5. Sorção.....	10
3.6. Adsorvente .....	12
3.7. Macrófitas Aquáticas.....	14
3.8. Isoterma de adsorção.....	16
3.9. Modelo de Cinética de adsorção .....	18
3.9.1. Modelo pseudo-primeira ordem.....	19
3.9.2. Modelo pseudo-segunda ordem.....	19
3.10. Potencial Zeta – Ponto de Carga Zero (PZC).....	20
4. Metodologia .....	20
4.1. Preparo dos Biossorventes .....	20
4.1.1. Preparo in natura .....	20
4.1.2. Modificação da superfície .....	21
4.2. Caracterização físico-química dos biossorventes.....	22
4.2.1. Análise granulométrica .....	22

4.2.2. Determinação .....	22
4.2.3 Determinação do teor de cinzas .....	23
4.2.4 Determinação do teor de umidade .....	23
4.2.5 Determinação do teor de material volátil .....	23
4.3. Espectroscopia do infravermelho .....	24
4.4. Microscopia eletrônica de varredura .....	24
4.5. Determinação do Potencial Zeta .....	24
4.6. Análise dos corantes.....	25
4.7. Testes preliminares de sorção .....	26
4.8. Testes de adsorção.....	26
4.8.1. Efeito da .....	26
4.8.2. Efeito do tempo de contato .....	27
4.8.3. Efeito da temperatura.....	27
5. Resultados e Discussões.....	28
5.1 Caracterizações Físico-químicas.....	28
5.1.1. Granulometria .....	28
5.2. Infravermelho .....	31
5.2.1. Infravermelho da <i>Salvinia in natura</i> .....	32
5.2.2. Infravermelho da <i>Salvinia HCl</i> .....	32
5.2.3. Infravermelho da <i>Pistia in natura</i> .....	34
5.2.4. Infravermelho da <i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> .....	34
5.3. Microscopia eletrônica de varredura .....	36
5.3.1. Biossorventes da <i>Salvinia sp.</i> .....	36
5.3.2. Biossorventes da .....	39
5.4. Potencial Zeta- Ponto de carga zero (PZC).....	41
5.5. Testes de sorção .....	42
5.5.1. Testes preliminares de sorção.....	42

5.5.2 – Testes de sorção com os bio sorventes da <i>Salvinia sp</i> .....	47
5.5.3. Testes de sorção para os bio sorventes da <i>Pistia stratiotes</i> .....	56
5.5.4. Mistura de bio sorventes.....	60
5.5.5 Comparação dos resultados de sorção com os obtidos na literatura.....	66
6. Conclusões .....	68
7. Referência .....	70
Anexo 1 .....	79
Anexo 2 .....	81
Anexo 3 .....	85
Anexo 4:.....	86
Anexo 5:.....	87
Anexo 6:.....	88
Anexo 7:.....	89
Anexo 8:.....	90
Anexo 9:.....	94
Anexo 10:.....	96
Anexo 11:.....	97
Anexo 12:.....	99
Anexo 13: .....	100

## Listas de Abreviaturas

Abiquim	Associação Brasileira de Química
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
<i>Pistia</i> HCl	<i>Pistia stratiotes</i> tratada com HCl
<i>Pistia</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>Pistia stratiotes</i> tratada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<i>Salvinia</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>Salvinia sp</i> tratada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
IR	Infravermelho
PZC	Ponto de carga zero
r	Coefficiente de Correlação
R <sup>2</sup>	Coefficiente de Determinação

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Estimativa de perdas dos corantes .....	4
Tabela 2. Caracterização físico-química das biossorventes .....	31
Tabela 3. Capacidade máxima de sorção do azul Metileno .....	49
Tabela 4. Capacidade máxima de sorção do violeta cristal.....	49
Tabela 5. Dados cinéticos Pseudo-Primeira Ordem para azul metileno.....	53
Tabela 6. Dados cinéticos Pseudo –Segunda Ordem para azul de metileno .....	53
Tabela 7. Dados cinéticos Pseudo -Primeira Ordem para violeta cristal.....	53
Tabela 8. Dados cinéticos Pseudo-Segunda Ordem para violeta cristal.....	54
Tabela 9. Variação da temperatura para azul de metileno.....	55
Tabela 10. Variação da temperatura para violeta cristal .....	55
Tabela 11. Capacidade máxima de sorção para o Índigo de Carmim .....	56
Tabela 12. Dados cinéticos Pseudo Primeira Ordem Índigo de Carmim.....	59
Tabela 13. Dados cinéticos Pseudo Segunda ordem Índigo de Carmim .....	59
Tabela 14. Variação da temperatura Índigo de Carmim.....	60
Tabela 15. Capacidade máxima de sorção para Mistura de biossorventes.....	62
Tabela 16. Mistura biossorvente- Freundlich.....	63
Tabela 17. Mistura biossorvente- Langmuir .....	63
Tabela 18. Cinética do corante Violeta Cristal Mistura biossorventes .....	65
Tabela 19. Pseudo-primeira ordem Violeta Cristal Mistura biossorventes .....	65
Tabela 20. Pseudo-segunda ordem Violeta Cristal com mistura de biossorvente.....	66
Tabela 21. Variação da temperatura violeta cristal com mistura de biossorvente. ....	67
Tabela 22. Comparação dos testes de sorção com a literatura.....	67

## Lista de figuras

Figura 1. Fórmula estrutural do corante Azul de Metileno .....	5
Figura 2. Fórmula estrutural do corante índigo de carmim .....	6
Figura 3. Fórmula estrutural do corante violeta cristal.....	7
Figura 4. Distribuição do setor têxtil no Brasil e estado do Rio de Janeiro .....	8
Figura 5. Faturamento do setor têxtil no Brasil.....	8
Figura 6. Hierarquia nas opções de gerenciamento de resíduos.....	10
Figura 7. Processo de adsorção e absorção.....	11
Figura 8. Macrófita aquática.....	15
Figura 9. <i>Salvinia</i> sp. e <i>Pistia stratiotes</i> .....	15
Figura 10. Tipos de isoterma .....	17
Figura 11. Lagoa do Iriry.....	21
Figura 12. Conjunto de peneiras.....	22
Figura 13. Teste de sorção com controle de temperatura. ....	28
Figura 14. Granulometria da <i>Salvinia sp</i> .....	29
Figura 15. Granulometria da <i>Pistia stratiotes</i> .....	30
Figura 16. Espectro de IV do bioissorvente <i>Salvinia in natura</i> .....	32
Figura 17. Espectro de IV do bioissorvente <i>Salvinia HCl</i> .....	33
Figura 18. Espectro de IV do bioissorvente <i>Pistia in natura</i> .....	34
Figura 19. Espectro de IV do bioissorvente <i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> .....	35
Figura 20. Carga formal do grupamento carbonila de aldeído.....	36
Figura 21. Representação da atração eletrostática.....	36
Figura 22. MEV da <i>Salvinia in natura</i> parte compacta.....	38
Figura 23. MEV da <i>Salvinia in natura</i> parte filetes.....	38
Figura 24. MEV da <i>Salvinia in natura</i> com azul de metileno parte compacta.....	38

Figura 25. MEV da <i>Salvinia in natura</i> com azul metileno parte filetes.....	38
Figura 26. MEV da <i>Salvinia in natura</i> /violetacristalpartecomcompacta.....	38
Figura 27. MEV da <i>Salvinia in natura</i> comVioleta cristal / filetes.....	38
Figura 28. MEV da <i>Salvinia HCl</i> , filetes.....	39
Figura 29. MEV da <i>Salvinia HCl</i> , parte compacta.....	39
Figura 30. MEV da <i>Salvinia HCl</i> com violeta cristal/parte filetes.....	39
Figura 31. MEV da <i>Salvinia HCl</i> com violeta cristal/parte compacta.....	39
Figura 32. MEV da <i>Pistia in natura</i> sem corante, parte filetes.....	40
Figura 33. MEV da <i>Pistia in natura</i> sem corante, parte compacta.....	40
Figura 34. MEV da <i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> sem corante/ parte filete.....	40
Figura 35. MEV da <i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> sem corante/ parte compacta.....	40
Figura 36. MEV da <i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> filetes com índigo (500 mgL <sup>-1</sup> ).....	41
Figura 37. MEV da <i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> com índigo /parte compacta.....	41
Figura 38. Potencial Zeta da <i>Pistia stratiotes</i> .....	42
Figura 39. Potencial Zeta da <i>Salvinia sp.</i> .....	42
Figura 40. Testes de sorção dos biossorventes com o azul de metileno.....	43
Figura 41. Testes de sorção dos biossorventes com o índigo de carmim.....	44
Figura 42. Testes de sorção os biossorventes com o Violeta Cristal.....	45
Figura 43. Capacidade máxima de sorção do azul Metileno.....	47
Figura 44. Capacidade máxima de sorção do violeta cristal.....	47
Figura 45. Cinética do azul de metileno.....	51
Figura 46. Cinética do Violeta Cristal.....	51
Figura 47. Variação da temperatura para o azul de metileno.....	55
Figura 48. Variação da temperatura para o violeta cristal.....	55
Figura 49. Capacidade máxima de sorção para o índigo de carmim.....	57
Figura 50. Cinética de sorção do Índigo de Carmim.....	59
Figura 51. Variação da temperatura do corante Índigo de Carmim.....	61
Figura 52. Capacidade máxima de sorção para mistura de biossorventes.....	64
Figura 53. Cinética do violeta cristal na mistura de biossorventes.....	66
Figura 54. Variação da temperatura para a mistura de biossorvente.....	68

## 1. Introdução

Atualmente, um dos grandes problemas na produção industrial é a contaminação de sistemas terrestres e aquáticos por resíduos tóxicos produzidos por vários processos químicos. A preocupação com estes inconvenientes pode ser claramente observada, pois, nos últimos anos cresce continuamente a pressão sobre as indústrias químicas no sentido de aprimorar o desenvolvimento de processos que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente.

Os corantes são uma importante fonte de poluição. As indústrias têxteis, de celulose, cosméticos e tintas são grandes produtoras de efluentes contendo estes contaminantes. A liberação de efluentes coloridos no ecossistema é uma fonte de poluição estética, além de ser tóxica a biota aquática reduzindo a penetração de luz e dificultando a atividade fotossintética.<sup>1-2</sup>

Os corantes orgânicos geralmente possuem estrutura molecular complexa, sendo resistentes a biodegradação<sup>3-4</sup>. A maioria dos corantes ao degradarem geram como subprodutos CO, CO<sub>2</sub>, óxidos de nitrogênio e outros<sup>3</sup>.

Segundo dados da Associação Brasileira de Química (Abiquim-2006), o Brasil é responsável por 2,6% da demanda mundial de corantes, estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras<sup>4,5</sup>.

A remoção dos corantes presentes em efluentes industriais é um dos grandes problemas do setor têxtil, visto que, não existe um procedimento único de remoção devido a grande variedade de corantes existentes que possuem diferentes reatividade, solubilidade, volatilidade e estabilidade.<sup>6</sup> Várias técnicas vêm sendo desenvolvidas para descolorir as águas residuais desses efluentes industriais. As mais utilizadas são os processos de sorção<sup>3</sup>, precipitação<sup>3</sup>, degradação química<sup>6</sup>, eletroquímica<sup>1</sup>, tratamento com ozônio<sup>5</sup>, fotoquímica<sup>6</sup>, biodegradação<sup>3</sup> e métodos combinados.<sup>3</sup>

O processo de sorção é um método muito estudado, e se baseia na transferência de massa da fase líquida para uma superfície sólida. Sendo um método eficiente na remoção de compostos orgânicos não biodegradáveis presentes em solução aquosa. O

carvão ativado é o adsorvente mais utilizado devido à versatilidade e eficácia<sup>9</sup>, no entanto, o uso deste tipo de adsorvente no tratamento de águas residuais é ainda limitada por causa do seu elevado custo e dificuldade de regeneração.<sup>7</sup>

Na última década, houve um interesse em utilizar adsorventes naturais, baratos e de fácil obtenção. Assim, surgiram os estudos de materiais adsorventes alternativos como o rejeito de chá<sup>8</sup>, argila<sup>9</sup>, casca de arroz,<sup>10</sup> sementes de mamão<sup>11</sup> e macrófitas aquáticas<sup>12</sup> para a utilização em processos de remediação ambiental.

Estudos realizados nas décadas de 1960 e 1970 verificaram que as macrófitas aquáticas removiam poluentes das águas e que, estas propriedades são mantidas quando as mesmas são utilizadas secas e moídas. A vantagem da utilização do biossorvente seco, no lugar de sistemas vivos, é a facilidade para fins de manuseio, conservação e transporte e a possibilidade de recuperação adsorvente/adsorbato por métodos de ciclos de sorção/dessorção.<sup>13</sup>

As plantas aquáticas são vegetais fotossintetizantes e estão total, ou parcialmente, submersas ou flutuantes em água doce ou salobra.<sup>5</sup> As espécies mais comuns são: *Eichornia crassipes*, *Pistia stratiotes* e outras do gênero *Salvinia* e *Potamogeton*.<sup>14</sup> Proliferam-se muito rápido em ambientes eutrofizados, sendo considerados nocivos por obstruírem rios, lagos e represas impedindo a navegação e alterando o ambiente aquático.

No presente trabalho, foi estudado a viabilidade da utilização de adsorventes produzidos a partir das macrófitas aquáticas *Salvinia sp.* e *Pistia stratiotes* na sorção dos corantes orgânicos sintéticos azul de metileno, violeta cristal e índigo de carmim. As macrófitas são muito abundantes na região norte fluminense, sendo um material de baixo custo e que tem apresentado eficiência nos testes realizados.<sup>2</sup>

## **2. Objetivos**

O trabalho possui como objetivo geral avaliar a viabilidade da utilização das macrófitas aquáticas *Salvinia sp.* e *Pistia stratiotes* como material sorvente para remoção de corantes presentes em soluções aquosas.

### **2.1. Objetivos específicos**

- Produzir biossorventes a partir da *Salvinia sp* e *Pistia stratiotes*;
- Caracterização físico-química dos materiais obtidos;
- Realizar testes de sorção utilizando os corantes azul de metileno, índigo de carmim e violeta cristal;
- Comparar a eficiência de sorção dos diferentes biossorventes frente aos contaminantes estudados.
- Estudo do mecanismo de deposição dos contaminantes na superfície dos biossorventes produzidos.

## **3. Revisão bibliográfica**

### **3.1. Corantes**

A utilização de corantes têxteis data desde os primórdios das civilizações, sendo encontrados em amostras de tecidos de tumbas egípcias e antigos hieróglifos datados de 2500 a.C. Os pigmentos utilizados naquela época eram os naturais obtidos a partir de vegetais, insetos, minerais e moluscos.<sup>6</sup>

O químico inglês William H. Perkin produziu, em 1856, o primeiro corante sintético, a malva, originado do coque. Atualmente, existe uma variedade de corantes para atender a uma infinidade de materiais a serem tingidos.<sup>6</sup> Cerca de 8 mil corantes orgânicos sintéticos, relacionados à indústria têxtil, estão registrados no Colour Index (catálogo da Society of Dyers and Colourist).<sup>5,6</sup>

Os corantes são classificados em: básicos, ácidos, diretos, mordentes, corantes ao enxofre, corantes de cuba, azoicos e dispersos.<sup>6</sup> Os corantes utilizados neste trabalho foram o azul de metileno, violeta cristal e índigo de carmim, os quais serão descritos em maiores detalhes nos itens posteriores.

A tabela 1 mostra as estimativas para a percentagem de perda de corantes no tingimento de diferentes fibras.<sup>15</sup> Estas perdas ocorridas são as principais fontes dos efluentes têxteis contendo corantes, nota-se que em alguns casos esta perda pode chegar a 50% (tabela 1).

Tabela 1. Estimativa de perdas dos corantes<sup>15</sup>

<b>Tipo de corante</b>	<b>Fibra</b>	<b>Perda para o efluente (%)</b>
Ácido	Poliamida	5-20
Básico	Acrílico	0-5
Directo	Celulose	5-30
Disperso	Poliéster	0-10
Complexos metálicos	Lã	2-10
Reactivo	Celulose	10-50
Sulfuroso	Celulose	10-40
Cuba	Celulose	5-20

## 3.2. Corantes estudados no presente trabalho

### 3.2.1 Azul de Metileno

O azul de metileno é um composto aromático heterocíclico, sólido, verde escuro e muito solúvel em água, ou álcool, produzindo solução azul após diluição. O azul de

metileno possui a fórmula química  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ , e sua estrutura que está apresentada na figura 1.



Figura 1. Fórmula estrutural do corante Azul de Metileno

O azul de metileno é utilizado em indústrias de papel e têxtil, como antisséptico e cicatrizante, sendo também usado como marcador em certas partes do corpo antes ou durante cirurgias, e outros.<sup>16</sup>

O corante é estável quando armazenado e utilizado de forma correta. Os produtos resultantes de sua decomposição são óxido de nitrogênio, sulfúrico e carbono. É incompatível com agentes oxidantes, alcalinos, dicromatos, iodetos alcalinos e agentes redutores.<sup>16</sup>

Quando liberado no solo, ou água, não evapora. Quando liberado no ar, é degradado por reação fotoquímica produzindo radicais hidróxi. A ingestão do corante pode produzir queimação na boca, causar náusea, vômito, diarreia e gastrite. Altas doses podem causar dores abdominais e no peito, dor de cabeça, suor abundante, confusão mental e dor.<sup>16</sup>

### 3.2.2. Índigo de Carmim

O índigo de carmim, ou sal sódico do ácido 5,5'-indigodissulfônico, é um corante ácido, aniônico, pertencente à classe dos indigóis e possui a fórmula química  $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ . A fórmula estrutural do corante é apresentada na figura 2.

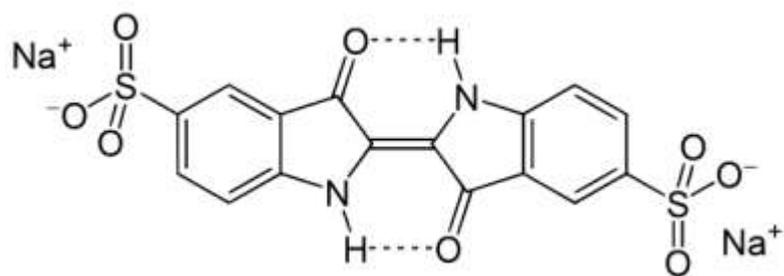


Figura 2. Fórmula estrutural do corante índigo de carmim

O corante índigo carmim é muito utilizado na indústria alimentícia, fabricação de cápsulas, sendo também empregado como corante de contraste para a mucosa colorretal, para melhor visualização de lesões detectadas pela colonoscopia. Entretanto, seu principal emprego ocorre na indústrias têxtil.<sup>17</sup>

O índigo de carmim possui três grupos sulfônicos, que é o responsável por interações de caráter eletrostática<sup>14</sup>. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas e em fibras de poliamida sintética<sup>1</sup>. Os indigóides possuem uma estrutura molecular complexa, o que o torna mais estável quimicamente e mais resistente aos processos de biodegradação e de remoção, mais comumente utilizados para tratamento de efluentes.<sup>18,19</sup>

No homem, o corante índigo carmim provoca irritação na parede gastrointestinal, náuseas, vômito, diarreia, irritação ao trato respiratório, tosse e falta de ar.<sup>17</sup>

### 3.2.3. Violeta Cristal

O corante Violeta Cristal, ou Violeta Genciana, é um corante catiônico e que possui a fórmula química  $C_{24}H_{28}N_3Cl$ . A fórmula estrutural é apresentada na figura 3.

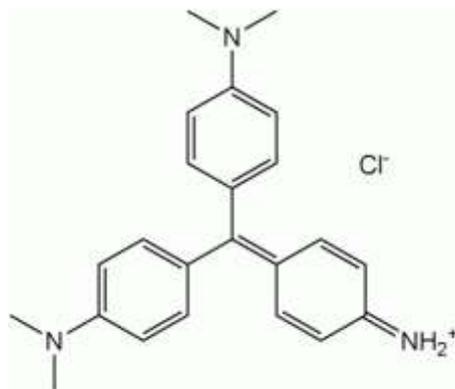


Figura 3. Fórmula estrutural do corante violeta cristal

O violeta cristal é muito utilizado para tingimento de papéis, couro e fibras acrílicas. Sendo também utilizado na área médica como identificador de bactérias, aplicação para o tratamento de queimaduras sérias e outras lesões da pele e gengiva. No Brasil é usado como corante em alimentos e aguardentes de mandioca, em rações de animais e também como carimbo de corte de carnes em matadouros.<sup>19,20</sup>

Considerado um corante tóxico, pode causar câncer e lesões oculares graves. No ambiente aquático acarreta efeitos tóxicos, a longo prazo, com características irreversíveis. Em estudos de toxicidade em animais o corante apresentou atividade cancerígena e uma possibilidade de mutação em células humanas, porém, estes estudos ainda precisam ser confirmados.<sup>19,20</sup>

### 3.3. Indústria têxtil no Brasil

A distribuição do setor têxtil no Brasil está apresentada na figura 4. Segundo os dados apresentados, a região sudeste possui 47% da produção do setor têxtil, seguido pela região sul com 30% da produção. No estado do Rio de Janeiro merecem destaque as cidades de Nova Friburgo, principal polo produtor de lingerie do país e sede da empresa alemã Triumph, em Petrópolis, especializada em malharia e roupas de inverno.<sup>21</sup>

A figura 5 mostra o faturamento do setor têxtil no Brasil nos últimos anos. É notório o crescimento do setor, que teve seu ponto alto no ano de 2011, 67,3 bilhões de dólares. Em 2012 houve um decréscimo no faturamento, mas ainda assim foi alto, cerca de 56,7 bilhões de dólares.<sup>21</sup>



Figura 4. Distribuição do setor têxtil no Brasil e estado do Rio de Janeiro.



Figura 5. Faturamento do setor têxtil no Brasil.

### 3.4 Efluentes têxteis

A indústria têxtil utiliza grandes volumes de água em seu processamento, sendo este um dos principais insumos. Para obtenção de 1 tonelada de produto têxtil se consome de 200 a 270 toneladas de água. O efluente gerado possui uma alta carga

poluidora, pois cerca de 90% dos produtos químicos utilizados durante o beneficiamento são eliminados nos efluentes.<sup>21,22</sup>

Segundo Braile e Cavalcanti, 1993, os resíduos provenientes das várias seções de beneficiamento são compostos basicamente por:<sup>23</sup>

- orgânicos: amido, dextrinas, gomas glucose, graxas, pectina, álcoois, ácido acético, sabões, detergentes e corantes.

- inorgânicos: hidróxido de sódio, carbonato, sulfato e cloreto.

Desta forma, verifica-se que para o tratamento destes efluentes são necessários métodos combinados, pois apenas um procedimento não seria suficiente para o tratamento dos mesmos.<sup>5,14,24</sup>

Os corantes orgânicos sintéticos, presentes nos efluentes têxteis, apresentam estruturas moleculares complexas, que englobam uma variedade de grupos funcionais. Estes compostos podem permanecer por 50 anos em ambientes aquáticos. O produto de degradação de grande parte dos corantes nesses ambientes, e no homem, pode ser ainda mais nocivo que os próprios corantes.<sup>5,6</sup> O tempo e a exposição ao corante é que vai determinar os riscos causados à saúde, alguns corantes em contato direto com o organismo podem ser incorporados causando irritação, dermatites, alergias e problemas respiratórios como asma e rinite.<sup>4,25</sup>

Nos últimos anos, várias tecnologias vêm sendo desenvolvidas com o intuito de retirar os poluentes presentes nos efluentes industriais, dentre as técnicas presentes na literatura, para a descoloração das águas residuais, as mais utilizadas são os processos de eletroquímica<sup>1</sup>, fotoquímica<sup>6</sup>, sorção<sup>3</sup>, precipitação<sup>3</sup>, degradação química<sup>4</sup>, tratamento com ozônio<sup>8</sup>, biodegradação<sup>3</sup> e métodos combinados.<sup>3</sup>, onde a combinação de mais de um método pode garantir a eficiência da remoção do contaminante.

Apesar dos vários processos de tratamento de efluentes que vem sendo estudado nos últimos anos, o conceito sobre a importância do tratamento de efluentes para a conservação do meio ambiente, de um modo geral vem sendo modificado. O novo conceito determina que a solução do problema dos resíduos gerados por uma empresa deve começar pela eliminação dos resíduos em seu local de origem. Se técnica e economicamente não for possível executar esta norma, deve-se então tratar da

reciclagem, se isto também não for possível, deve-se procurar reduzir o volume e/ou toxicidade do resíduo a níveis técnico e economicamente viáveis. E se estas alternativas acima não forem possíveis, então resta apenas confinar este resíduo de maneira segura. A figura 6 mostra resumidamente o que foi discutido acima.<sup>6</sup>



Figura 6. Hierarquia nas opções de gerenciamento de resíduos

### 3.5. Sorção

O processo de tratamento de efluentes estudado no presente trabalho é o da sorção, portanto, será relatado de forma sucinta sobre o mecanismo de funcionamento do mesmo.

A sorção sólido-líquido é definida como a afinidade que certos sólidos têm de concentrar em sua superfície substâncias presentes em soluções aquosas.<sup>26</sup> O sólido, designado como sorvente, irá remover uma espécie (líquido ou gás) de uma solução. Sendo este um dos métodos mais populares e eficientes para remoção de poluentes.

A sorção abrange os processos de adsorção e absorção. A diferença fundamental entre estes dois processos é que na adsorção o adsorvato é retido (adsorvido) na superfície do material sorvente, e no processo de absorção o sorvato é retido na

estrutura interna do material sorvente, a figura 7 ajuda a entender melhor o processo de sorção.

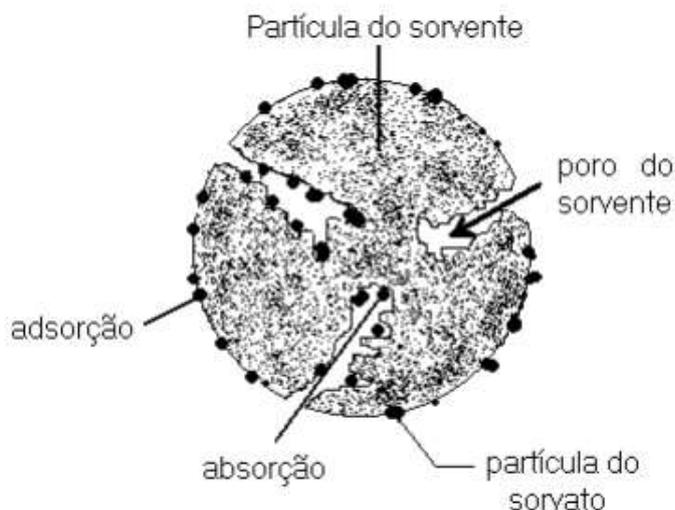


Figura 7. Processo de adsorção e absorção <sup>31</sup>

As moléculas e íons podem se ligar de duas maneiras ao sólido: através da fisiossorção ou quimiossorção: <sup>26</sup>

- Fisiossorção: este processo envolve ligações fracas entre as moléculas, tais como: ligações de van der Waals e ligações eletrostáticas de polarização. É um processo de sorção reversível e rápido, contendo várias camadas de moléculas sorvidas.
- Quimiossorção: envolve o compartilhamento de elétrons entre os compostos sorvidos e a superfície sorvente, com força semelhante às ligações químicas. Sendo este, um processo lento e reversível.

Vários tipos de fenômenos estão envolvidos em um processo de sorção, os quais dependerão da estrutura química dos componentes envolvidos. <sup>27</sup> A sorção de moléculas orgânicas, por exemplo, resultam de interações específicas entre as espécies envolvidas. Os grupos lipofílicos, tais como radicais parafínicos ou aromáticos e grupos hidrofílicos ou polares, como hidroxilas e carbonilas, irão determinar a hidrofobicidade das moléculas orgânicas, onde elas tendem a “deixar” o meio aquoso, facilitando assim a sorção. <sup>27</sup>

Os motivos que fazem ocorrer a interação do sólido (adsorvente) e da substância a ser atraída (adsorvato) é o campo de força produzido em volta de cada íon, átomo ou molécula, independente da natureza das forças de coesão entre o sólido e a solução.<sup>28</sup>

A quantidade de corante adsorvido no equilíbrio ( $Q_e$ ), e a eficiência de remoção, são determinadas pelas seguintes equações:<sup>29</sup>

$$Q_e = V (C)/m \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Remoção (\%)} = (C_0 - C_e)/(C_0) \quad \text{Equação 2}$$

Onde:  $Q_e$  é a massa de corante adsorvida por grama de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $V$  é o volume da solução (L);  $C_0$  e  $C_e$  as concentrações inicial e no equilíbrio de corante em solução ( $\text{mgL}^{-1}$ );  $m$  é a massa de adsorvente.

### 3.6. Adsorvente

Uma característica importante da capacidade de sorção de um adsorvente é o tamanho dos poros, pois determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente, e são classificados como:<sup>28</sup>

- Microporosos:  $d_p \leq 20 \text{ \AA}$
- Mesoporosos;  $20 \text{ \AA} < d_p < 200 \text{ \AA}$
- Macroporosos:  $d_p > 200 \text{ \AA}$

A distribuição de tamanho dos poros depende do tipo de material e do método de obtenção. Os macroporos servem como condutos de transporte do adsorvato desde a superfície externa da partícula até as superfícies internas dos mesoporos e microporos, onde a maior parte da sorção ocorre.<sup>28</sup>

Um adsorvente muito utilizado é o carvão ativado, devido a sua característica estrutural e natureza química. O carvão ativado é um material único, sendo esta uma

denominação genérica dada a uma grande quantidade de materiais carbonosos amorfos com elevada superfície específica (de até 1200m<sup>2</sup>/g), devido à altíssima quantidade de poros em sua estrutura. É um adsorvente com alta capacidade de sorção, porém apresenta alto custo e não é eficiente para alguns tipos de corantes e possui dificuldade de regeneração.<sup>26,30</sup>

A alta capacidade de sorção, facilidade de ser adquirida (abundância) e baixo custo são requisitos importantes para a escolha de um adsorvente. Atualmente, vários materiais vem sendo testados para o uso como sorventes, um exemplo, são os estudos utilizando biossorventes.<sup>30</sup>

Segundo a ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) biossorventes é toda matéria orgânica, de origem animal ou vegetal que, no processo de fotossíntese captura a energia do sol e a transforma em energia química.<sup>28</sup> Pode-se citar como exemplo de biossorvente: os resíduos florestais e agroindustriais (resíduos de indústria de papel e celulose), borra de café, palha de arroz, serragem e resíduos de animais (dejetos suínos, aves e gado) e também microrganismos como fungos e bactérias.<sup>28, 31</sup>

As biossorventes, em geral, possuem propriedades hidrofóbicas e elevada porosidade, esta última propriedade, promove força capilar no sentido da sorção o que permite que as mesmas sejam usadas como materiais sorventes. Os adsorventes obtidos através destes materiais recebem a denominação de biossorventes.<sup>28</sup>

Os biossorventes obtidos das plantas aquáticas vêm sendo amplamente estudados. Para avaliação do potencial de uma determinada planta em ser utilizada como biossorvente é necessário avaliar a composição dos grupos presentes em sua estrutura, suas propriedades físicas e químicas e funções no seu habitat natural, envolvendo assim várias áreas de conhecimento.<sup>12,32</sup>

Estudos mostraram que, após a secagem, as plantas mantêm, mesmo que biologicamente inativas muitas de suas propriedades químicas. Por exemplo, a presença de ceras nos pêlos das folhas da *Salvinia* confere ao vegetal um comportamento hidrofóbico, que repele a água e permite a absorção de óleos. As plantas são ricas também em grupos carboxila, um radical que apresenta a capacidade de reagir e fixar metais pesados.<sup>12,32</sup>

A capacidade de se modelar e prever o desempenho de um bioissorvente em se ligar a um metal, ou composto orgânico, vai depender do conhecimento de sua estrutura química. Outros fatores também vão influenciar na capacidade de sorção, tais como: faixa de concentração, pH, cinética de sorção e composição do efluente. Para a escolha de um bioissorvente é interessante identificar seus sítios de ligação para uma eficiência de sorção.<sup>33</sup>

Os adsorventes naturais de origem biológica (bioissorventes) estão sendo enfatizados nas pesquisas como material alternativo de baixo custo e abundância para remoção de poluentes, principalmente íons metálicos, em efluentes.<sup>28</sup>

Exemplos de alguns bioissorventes de baixo custo: casca de arroz<sup>1</sup>, resíduos de curtume<sup>14</sup>, bagaço de cana de açúcar<sup>24</sup>, macrófitas aquáticas<sup>11,30,34</sup>, resíduos agrícolas<sup>36</sup>, materiais contendo quinina<sup>33</sup>, casca de semente do pinhão<sup>26</sup>, microalga verde azulada<sup>31</sup>.

### 3.7. Macrófitas Aquáticas

No Brasil existe uma grande diversidade de plantas aquáticas. As macrófitas aquáticas (denominação dada as plantas aquáticas) são vegetais fotossintetizantes e estão total ou parcialmente submersas ou flutuantes em água doce ou salobra.<sup>30</sup>

As espécies mais comuns são: *eichornia crassipes* (aguapé, lírios-d'água, jacinto-d'água), *Pistia stratiotes* (alface d'água), outras do gênero *Salvinia* (samambaia aquática) e *Potamogeto*. (figuras 8 e 9).



Figura 8. Macrófita aquática.(imagem [www.hkfishbook.com](http://www.hkfishbook.com)).



Figura 9. *Salvinia* sp. e *Pistia stratiotes*. (Imagem: Nazaré Mouta de Oliveira).

As macrófitas aquáticas *Salvinia sp* e *Pistia stratiotes* servem de nutrição para algas periféricas e bactérias fixadoras de nitrogênio, aumentando sua capacidade de retenção de nutrientes no meio aquático.<sup>36</sup>

As macrófitas proliferam-se muito rápido em ambientes eutrofizados, sendo nocivas por obstruírem rios, lagos e represas, impedindo a navegação e alterando o ambiente aquático.

Nas décadas de 1960 e 1970 houve um grande interesse na utilização de plantas aquáticas para despoluir ambientes aquáticos. Verificou-se que estas plantas removiam poluentes das águas, dentre eles, nitrogênio, fósforo, metais pesados e fenóis. Porém,

estes poluentes intoxicavam as plantas e as mesmas adoeciam. Atualmente, as macrófitas aquáticas são utilizados apenas como bioindicadores.<sup>12</sup>

Em anos posteriores surgiu, então, a alternativa de utilizar a plantas aquáticas secas e moídas para despoluição de ambientes aquáticos. A grande vantagem na utilização da planta seca, em relação à planta viva, é que a mesma pode ser embalada, facilitando o armazenamento e transporte, além disso, podem ser usadas em corpos d'água poluídos ou tratamento de efluentes. Apresentam um custo de produção bem mais baixo quando comparado a outros materiais, como o carvão ativado.<sup>12</sup>

As propriedades químicas das plantas se mantêm inalteradas mesmo após a secagem. O comportamento hidrofóbico, que repele a água e permite a sorção de metais e corantes são características dos pêlos das folhas da *Salvinia*, por exemplo. A presença de grupos carboxila, um radical que apresenta a capacidade de reagir e fixar metais pesados estão presentes nestas plantas.<sup>12, 45</sup>

### **3.8. Isoterma de adsorção**

A relação entre a quantidade de adsorvato (mg), ou seja, o soluto removido da solução, por unidade de massa do biossorvente (g), a uma temperatura constante, é a representação de uma isoterma de adsorção que são essenciais em um planejamento de um sistema de sorção.<sup>30</sup>

Na figura 10 está a concentração de equilíbrio em solução (C), que é dada em  $\text{mg L}^{-1}$ , e a quantidade de material retido (q), em  $\text{mg g}^{-1}$ .

As isotermas lineares apenas indicam que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração a solução, porém, não mostram a saturação do biossorvente. Já por retirarem quantidades relativamente altas, mesmo em concentrações baixas as isotermas côncavas são as respostas mais positivas de uma isoterma e as isotermas convexas são chamadas não favoráveis, pois representam baixa capacidade de sorção em baixas concentrações.<sup>30</sup>

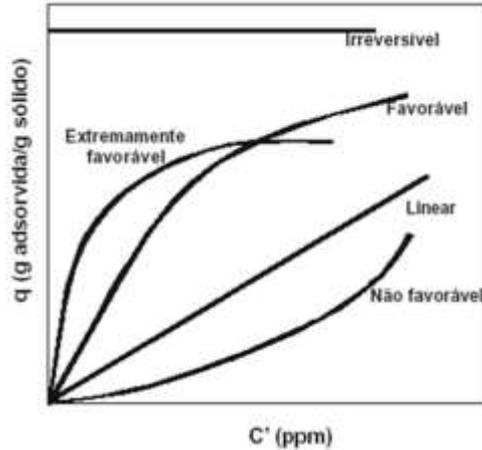


Figura 10. Tipos de isoterma (q é a quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e C é a concentração no equilíbrio).

Temos alguns exemplos de isoterma de adsorção: Langmuir, Freundlich, Brunauer, Enmett, entre outras.<sup>30</sup> Neste trabalho foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich.<sup>30</sup>

A isoterma de Langmuir estuda a sorção como um fenômeno químico e mostra que a sorção ocorre em monocamada, onde cada sítio ativo do bioadsorvente é ocupado por uma única molécula ou íon do bioadsorvente.<sup>31, 37, 38</sup>

A expressão matemática do modelo de Langmuir é apresentada na equação (1), onde: M representa a massa adsorvente; a é a massa de soluto necessária para saturar a superfície; C é a concentração de equilíbrio; e b é a constante que depende da temperatura do sistema e independe da fração da superfície ocupada pelo adsorvido.<sup>30</sup>

$$\frac{x}{M} = \frac{aC}{1+bC} \quad \text{Equação 3}$$

Geralmente a equação 3 é empregada na forma linearizada, como mostrado na equação 4.

$$\frac{C}{x/M} = \frac{1}{a} + \frac{bC}{a} \quad \text{Equação 4}$$

Com o gráfico de  $\frac{C}{x/M}$  versus C encontra-se  $a$  em função do parâmetro linear e  $b$  pelo parâmetro angular.<sup>30</sup>

A Isoterma de Freundlich estuda a adsorção em monocamada (sorção química) e em múltiplas camadas (sorção de van der Walls). A equação 5 representa o modelo de Freundlich, e é usada quando a superfície é heterogênea com interações laterais entre as moléculas adsorvidas.<sup>30</sup>

$$\frac{x}{M} = K C_e^{1/n} \quad \text{Equação 5}$$

Na equação 5 tem-se que:  $x$  representa a quantidade de material adsorvido, ou seja adsorvato,  $M$  é a massa do adsorvente,  $K$  e  $n$  constantes características do sistema que dependem a temperatura e  $C$  é a concentração de equilíbrio.<sup>30</sup>

A equação 5 é usualmente utilizada na forma logarítmica usando se reduz a uma reta, que é apresentada na equação 6.

$$\log \frac{x}{M} = \log k + n \log C \quad \text{Equação 6}$$

Fazendo-se o gráfico  $\log x / M$  versus  $\log C$ , e obtemos o parâmetro linear, que é o  $\log K$ , e o parâmetro angular é o valor de  $n$ .<sup>31, 39,40</sup>

### 3.9. Modelo de Cinética de adsorção

Para os estudos envolvendo os sistemas de tratamento de efluentes, em bateladas, é necessária a avaliação da cinética de adsorção. Com a cinética de adsorção que é determinado o tempo necessário para que o adsorvato seja adsorvido pelo

adsorvente.<sup>40</sup> A velocidade de sorção é influenciada pelas características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e da solução. Assim, parâmetros como pH, temperatura e concentração deverão ser avaliados.<sup>26,30</sup>

Em um mecanismo de sorção, o aumento da concentração inicial do corante pode acelerar o processo de sorção do corante para a superfície do sólido. A característica da superfície do adsorvente e a natureza das moléculas do corante também influenciam na sorção.<sup>30,39</sup>

No estudo da cinética de adsorção são utilizadas equações matemáticas que auxiliam no conhecimento do comportamento do biossorvente. Neste estudo foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.<sup>40</sup>

### 3.9.1. Modelo pseudo-primeira ordem

É uma cinética de adsorção simples descrita pela expressão de Lagergren, que descreve o processo cinético de difusão entre o adsorvato e a superfície do adsorvente.<sup>26,38,42</sup>

$$\text{Log} (q_{\text{max}} - q_t) = \text{log} q_{\text{max,calc}} - \frac{K_1}{2,303} \cdot t$$

Equação 7

Onde:  $q_t$  representa a quantidade de adsorvato que foi adsorvida em um determinado tempo  $t$  ( $\text{mgg}^{-1}$ );  $q_{\text{max}}$  é a capacidade de sorção no equilíbrio ( $\text{mgg}^{-1}$ );  $k_1$  é a constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ); e  $t$  é o tempo de contato.<sup>26</sup>

### 3.9.2. Modelo pseudo-segunda ordem

Neste modelo, a taxa de sorção depende da quantidade adsorvida ao quadrado.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_{\text{máx,calc}}^2} + \frac{1}{q_{\text{máx,calc}}} \times t$$

Equação 8

Onde:  $q_t$  é a quantidade de adsorvato que foi adsorvida em um determinado tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{\text{máx.calc}}$  é a capacidade de sorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $k_2$  a constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).<sup>26, 42</sup>

### **3.10. Potencial Zeta – Ponto de Carga Zero (PZC)**

O pH da solução é um parâmetro significativo pois ele determina a interação entre o corante e o biossorvente. Tanto a estrutura do corante como do biossorvente apresentam grupos funcionais ionizáveis tais como: hidroxila, carbonila e outros grupos nitrogenados (aminas e amidas). Estes grupos podem modificar sua carga superficial ganhando ou perdendo elétrons com a variação do pH da solução. O tratamento realizado com ácido pode variar o pH da superfície do adsorvente. Em potenciais hidrogeniônicos abaixo do PZC os sítios (grupamentos) estão sendo protonados e a superfície carregada positivamente, entretanto em pH abaixo do PZC os grupos ionizáveis perdem seus prótons e a superfície fica carregada negativamente.

Determinar o Ponto de Carga Zero (PZC) em que o somatório das cargas superficiais se anula é importante para saber a distribuição da carga em função do pH, neste ponto a sorção não apresenta muita eficiência. Para valores de pH maior do que o  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  teremos a sorção de cátions favorecida enquanto que para valores de pH menores do que o pH no PZC serão os ânions que serão sorvidos.<sup>31, 39, 44</sup>

## **4. Metodologia**

### **4.1. Preparo dos Biossorventes**

#### **4.1.1. Preparo in natura**

As macrófitas aquáticas *Pistia stratiotes* e *Salvinia sp.* foram coletadas na Lagoa do Iriri, no município de Rio das Ostras, estado do Rio de Janeiro (Figura 11). As

plantas coletadas foram lavadas em água corrente e em seguida em água destilada, para retirada das impurezas. Após a lavagem, as macrófitas foram expostas ao sol até a secagem, e em seguida, as mesmas foram levadas, separadamente, à estufa a temperatura de 80<sup>0</sup>C. Após a secagem, as macrófitas foram trituradas e devidamente homogeneizadas e embaladas em sacos plásticos. Para obtenção dos biossorventes utilizou-se a mistura das folhas e raízes.



Figura 11. Lagoa do Iriry. Fonte: A.Chieu Selected for Google Earth [?] - ID: 6136717.

#### 4.1.2. Modificação da superfície

Com a proposta de verificar um aumento na sorção foi utilizado o tratamento para a modificação da superfície do biossorvente colocando-o em contato com solução ácida.<sup>44</sup>

Depois de secas e trituradas, as macrófitas foram colocadas em presença de soluções ácidas, sob constante agitação, e na proporção de 50g de biomassa para 500 mL de solução. Após o contato, as biomassas foram lavadas com água destilada, em abundância, para remover o excesso da solução de tratamento sendo, em seguida, filtradas e levadas à estufa à 80<sup>0</sup> C até secagem completa.

Após este procedimento foram obtidos os biossorventes modificados, as quais receberam as seguintes denominações: *Pistia stratiotes*/HCl, *Pistia stratiotes*/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Salvinia*/HCl, *Salvinia*/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 4.2. Caracterização físico-química dos biossorventes.

### 4.2.1. Análise granulométrica

Para o ensaio granulométrico foi utilizada a série de peneiras TYLER (figura 12). Os diâmetros das peneiras foram 2mm, 1mm, 0,5mm, 0,25mm, 0,125mm e 0,063mm. A massa dos biossorventes utilizadas nos testes foi de 50g e o peneiramento foi feito por 15 minutos nas peneiras dispostas em forma de pilhas na ordem em que as peneiras inferiores tenham abertura menor que as superiores, sendo a do fundo da pilha um coletor sem perfuração, que é acoplado em um sistema que gera vibração. Após agitação por 15 minutos foram determinadas as massas de cada fração que ficaram retidas nas peneiras. Os ensaios foram feitos em triplicata.



Figura 12. Conjunto de peneiras para ensaio granulométrico.

### 4.2.2. Determinação do teor de carbono fixo

É feita pela diferença entre as somas dos teores de umidade, material volátil e cinzas e 100%, conforme a equação 9 abaixo:<sup>7</sup>

$$\text{Carbono fixo (\%)} = 100 - \text{umidade(\%)} - \text{material volátil(\%)} - \text{teor de cinzas(\%)}$$

Equação 9

### 4.2.3 Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi feito por incineração simples. Pesou-se, aproximadamente, 2g de amostra em cadinhos de porcelana e aqueceram-se as mesmas na estufa a 550°C por 4 horas, ou até a obtenção de uma cinza clara, que indicou a ausência de matéria orgânica. Em seguida as amostras foram deixadas em dessecador para esfriar, antes de serem pesadas, e após pesagem, as amostras foram levadas para estufa novamente por 2h, e em seguida, levadas para esfriar e pesar, este procedimento foi feito até peso constante. As análises foram feitas triplicata.<sup>7</sup>

### 4.2.4 Determinação do teor de umidade

Pesou-se, aproximadamente, 2g de amostra em cadinhos de porcelana e aqueceram-se as mesmas a 105°C, por 8 horas, na estufa. Em seguida as amostras foram deixadas em dessecador para esfriar e posteriormente serem pesadas. Após pesagem, as amostras foram levadas para estufa novamente por 1h e em seguidas levadas para esfriar e pesar, este procedimento foi feito até peso constante. As análises foram feitas em quintuplicata. A determinação do teor de umidade foi feita conforme a equação 10 abaixo:<sup>7</sup>

Sendo:

$$\text{Umidade (\%)} = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100$$

Equação 10

$$\left\{ \begin{array}{l} m_1 = \text{massa do bioissorvente úmido} \\ m_2 = \text{massa do bioissorvente seco} \end{array} \right.$$

### 4.2.5 Determinação do teor de material volátil

Colocou-se 1,0 g de amostra, isenta de umidade, em um cadinho com tampa, previamente seco e tarado, próximo a porta (parte da frente) da mufla aberta com temperatura de 900°C durante 3 minutos. A seguir, colocou-se o cadinho no meio da mufla por 7 minutos com a porta fechada. As amostras quando retiradas da mufla foram colocadas em dessecador para resfriar, e em seguida foi feita a determinação da massa.

A massa volátil corresponde a porcentagem da massa perdida em relação à massa original. Os ensaios foram feitos em triplicata.<sup>7, 45</sup>

### **4.3. Espectroscopia do infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento do tipo Infrared Spectrophotometer, RAffimty-1, Shimadzu, na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas na proporção de 1:100 (amostra:KBr). As pastilhas foram preparadas desaglomerando-se as partículas de KBr em almofariz e submetendo-se a mistura à prensa hidráulica, em porta amostra adequado. Antes da análise, uma pastilha de KBr foi submetida a varredura na mesma região do espectro para realização da linha de base (“background”). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

### **4.4. Microscopia eletrônica de varredura**

A morfologia dos biossorbentes foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um aparelho modelo JSM6460LV, usando uma tensão de 20 KV. As amostras foram colocadas sobre a superfície do suporte de alumínio com fita de carbono dupla face e coberto com uma fina camada de ouro em um metalizador marca EMITECH, modelo JSM6460LV.

### **4.5. Determinação do Potencial Zeta**

Duas metodologias foram utilizadas para determinação do potencial zeta. A primeira foi com variação de pH em solução eletrolítica. Colocou-se 0,01g de biossorbente em contato com 100 mL de uma solução eletrolítica de KCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  durante 1 h. Inicialmente o pH das soluções foram ajustados, utilizando HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e NaOH 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , e após 1h, o pH das soluções foram medidos novamente. As faixas de pH utilizadas foram: 2, 4, 6, 8 e 10. O Phmetro utilizado foi o DM 22, Digimed. O potencial Zeta foi determinado no ponto de intercessão do eixo zero a partir do gráfico

de  $\Delta\text{pH} \times \text{pH}_i$ , onde:  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ . Todos estes ensaios foram feitos em triplicata.<sup>7,30</sup>

A outra determinação foi realizada com o aparelho Zeta Potential Analyzer com variação de potencial -150 to + 150 mV, com alcance de tamanho entre 10 nm à 30  $\mu\text{m}$  dependendo da densidade da partícula, repetibilidade de  $\pm 2\%$  com amostras livre de poeira.

#### 4.6. Análise dos corantes

Os corantes utilizados nos experimentos foram o azul de metileno, violeta cristal e índigo de carmim, todos da marca vetec. As curvas analíticas foram realizadas para todos os corantes. Foram utilizados padrões de 1, 2, 3, 4, 5 e 6  $\text{mg L}^{-1}$  para os corantes azul de metileno e violeta cristal e para o corante índigo de carmim foram utilizados os padrões de 10, 15, 20, 25,30 e 35  $\text{mg L}^{-1}$  em torno de pH 5.

As leituras de absorvância foram realizadas em um espectrofotômetro ultravioleta visível (UV VIS) Spectrophotometer, UV-2600, Shinmadzu nos comprimentos de onda específicos para cada corante, azul de metileno 665nm, índigo de carmim 610nm e violeta cristal 590nm, e cubeta de vidro de 10 mm.

Os brancos foram feitos com água destilada, em substituição às soluções dos corantes. Os gráficos das varreduras de comprimento de onda encontram-se em Anexos 1.

Para determinação da concentração dos corantes durante os testes de sorção, as alíquotas foram retiradas, com auxílio de pipeta pasteur e, em seguida foram centrifugadas por 15 min a 1200 rpm, antes da determinação da concentração. Nos testes de sorção foram utilizados brancos que eram compostos pelas soluções sem adição de biossorvente.<sup>7</sup>

A quantidade de corante adsorvido foi calculada usando a seguinte equação:

$$q = \frac{C_0 - C_f}{M} V \quad \text{Equação 11}$$

Onde:  $q$  representa a quantidade de corante adsorvido (mg/g);  $C_0$  é a concentração inicial de corante (mg/L);  $C_f$  a concentração do corante final (mg/L);  $V$  representa o volume de solução de corante (L) e  $M$  a massa do adsorvente (g). Todos experimentos foram realizados em triplicatas.

#### **4.7. Testes preliminares de sorção**

Os primeiros testes para avaliar a eficiência de sorção dos corantes pelos adsorventes foram realizados através de ensaios em bateladas, feitos em quintuplicata, variando as concentrações dos corantes da seguinte forma:

- Azul de Metileno: 10, 20 e 30 mg L<sup>-1</sup>;
- Índigo de Carmim: 30, 50 e 75 mg L<sup>-1</sup>;
- Violeta Cristal 20, 30 e 40 mg L<sup>-1</sup>

Para os testes foram utilizadas 50 mL de solução de cada corante e 0,25 g de cada bioadsorvente. Os bioadsorventes foram deixados em contato com as soluções, sob agitação, por 24 horas, após o qual se retirou alíquotas das soluções para determinação da concentração dos corantes presentes das mesmas. Os bioadsorventes utilizados foram: *Pistia in natura*, *Pistia stratiotes/HCl*, *Pistia stratiotes/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Salvinia in natura*, *Salvinia/HCl*, *Salvinia/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. O Carvão ativado também foi utilizado para fins de comparação.

#### **4.8. Testes de adsorção**

##### **4.8.1. Efeito da concentração inicial do corante**

O estudo do efeito da concentração inicial de corantes feitos em bateladas a partir de soluções dos corantes nas concentrações de 30, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mgL<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (25°C) e pH em torno de 5. As soluções (50mL) foram deixadas em contato com os materiais adsorventes

(0,05g), sob agitação por um período de 24h. Também foram realizados testes de sorção utilizando carvão ativado para fins de comparação.<sup>7</sup>

As curvas de equilíbrio das isotermas de sorção foram correlacionadas neste trabalho aos modelos de Freundlich e de Langmuir.

Os valores das sorções obtidos foram avaliados por análise de variância (ANOVA) tanto para o bioissorvente in natura como para os tratados com ácido. A análise estatística é um fator importante, uma vez que os dados experimentais serão utilizados para produzir um modelo empírico através de regressão.<sup>47</sup> Os modelos cinéticos e de equilíbrio foram ajustados empregando-se o software Microcal ORIGIN 8.0, sendo avaliados pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e coeficiente de correlação.<sup>30</sup>

#### **4.8.2. Efeito do tempo de contato**

O estudo da cinética de sorção foi realizada a temperatura ambiente de 25°C, usando 3 concentrações diferentes dos corantes, 50, 100 e 200 mgL<sup>-1</sup>. O tempo máximo de contato foi de 24 horas. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo. Para estes testes, utilizou-se 0,2 g de bioissorvente em 200 ml de solução de corante.

Para verificar qual o modelo cinético melhor se ajustou aos testes corante/bioissorvente foram usados os dados experimentais médios e construídos os gráficos  $\log(q_{\max} - q_t)$  vs  $t$  para o modelo de primeira ordem, e  $t/q_t$  vs  $t$  para o modelo de pseudo-segunda ordem.<sup>38, 42</sup>

#### **4.8.3. Efeito da temperatura**

Os testes de sorção com variação de temperatura também foram realizados. Foram realizados bateladas de sorção nas temperaturas de 20°, 25° e 35°C, utilizando 200 mL de solução dos corantes na concentração de 100mg L<sup>-1</sup> e massa de adsorvente de 0,2g. Os bioissorventes foram deixados em contato com as soluções por um período de 8 horas, sendo que alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo. A

figura 13 mostra o sistema utilizado para garantir o controle da temperatura, foi utilizado um banho termostático TE-184 marca TECNAL.



Figura 13. Teste de sorção com controle de temperatura.

## 5. Resultados e Discussões

### 5.1 Caracterizações Físico-químicas

#### 5.1.1. Granulometria

As figuras 14 e 15 mostram os resultados das análises granulométricas para os adsorventes obtidos das macrófitas *Salvinia sp* e *Pistia stratiotes*. Verifica-se na figura 14, adsorventes obtidos a partir da *Salvinia sp*, que para a *Salvinia in natura* cerca de 70,5% das frações se encontram entre 0,25mm e 2mm, para os adsorventes tratados com ácidos verifica-se que houve um ligeiro aumento na porcentagem de frações maiores entre 0,25mm e 2mm, para a *Salvinia /HCl* a porcentagem foi de 85,7%, para a *Salvinia /H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* foi 89%. Isto mostra que o tratamento realizado com ácido alterou a granulometria dos adsorventes.

Para os adsorventes obtidos a partir da *Pistia stratiotes* verifica-se na figura 15 que, para a *Pistia in natura*, *Pistia HCl* e *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, aproximadamente 80% da granulometria ficou entre 0,25mm e 2mm. Não foi verificada mudança significativa na granulometria destes adsorventes.

A granulometria interfere diretamente no processo de sorção, sendo que, quanto menor o tamanho da partícula maior será a sorção, porém, não é interessante trabalhar com uma granulometria muito pequena pela dificuldade de retirada deste adsorvente após contato com o contaminante. Outros trabalhos existentes na literatura mostram variações na granulometria, um adsorvente obtido a partir de cinzas de casca de arroz apresentou granulometria média de 5 mm<sup>46</sup> e outro trabalho realizado com a *Salvinia herzogii* mostrou granulometria entre 0,5 e 3mm.<sup>27</sup>

Estudos realizados por Ribeiro (2000) com a *Salvinia herzogii* mostraram que as frações menores (< 1mm) correspondem a uma fração rica em raízes e que possuem tendência de apresentarem também maior área superficial, portanto, maior eficiência de sorção. As raízes são mais porosas, apresentam maiores irregularidades, o que confere maior valor de área superficial. As frações maiores (> 1mm) são ricas em folhas e tem menor área superficial.<sup>27</sup>

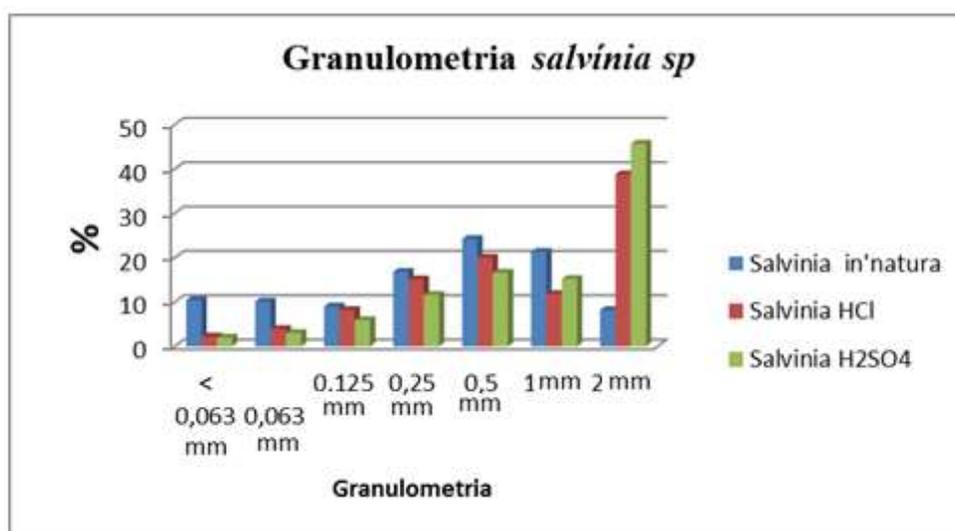


Figura 14. Granulometria dos adsorventes obtidos a partir da *Salvinia sp*.

Neste trabalho, analisando a *Salvinia in natura*, observa-se que 45 % das frações são maiores que 1 mm, o restante é  $\leq$  a 1 mm, o que mostra que o lote de biomassa

obtido para este estudo apresenta um pouco mais de frações contendo raízes em sua composição. No caso da *Pistia in natura*, a maior parte das frações foi < que 1 mm, indicando predominância de raízes em relação as folhas. Para os adsorventes obtidos após tratamento ácido, não foi possível fazer esta afirmação, pois a superfície pode ter sido modificada.

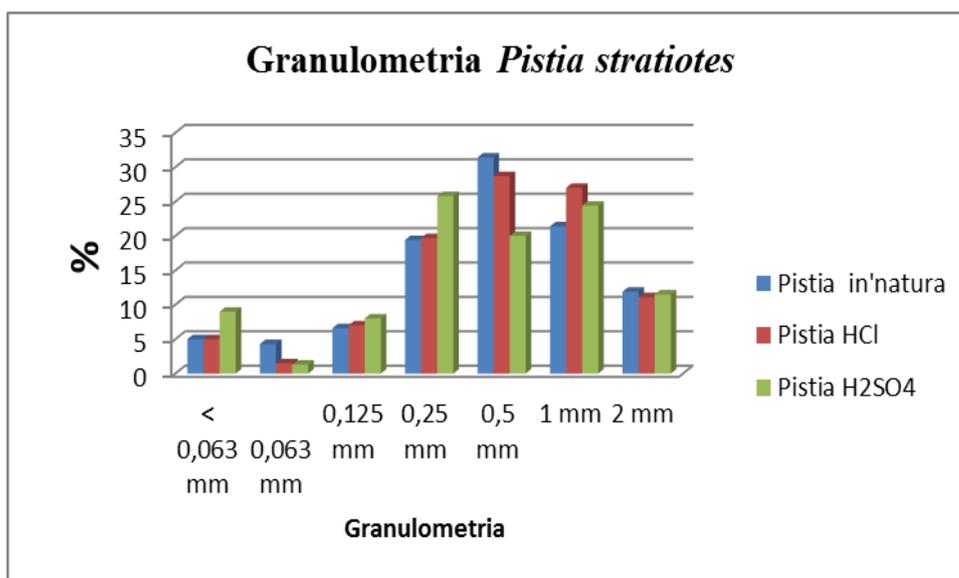


Figura 15. Granulometria dos adsorventes obtidos a partir da *Pistia stratiotes*.

A tabela 1 apresenta os valores de alguns parâmetros físico-químicos característicos dos biossorventes derivados da *Salvinia sp.* e da *Pistia stratiotes*.

Os teores de cinzas para os biossorventes *Salvinia in'natura* e *Pistia in'natura* foram de aproximadamente 18,9 % e 25,98%, respectivamente. Quando as mesmas foram tratadas com ácido, os dois biossorventes tiveram diminuição do teor de cinzas (5-6%), o que, provavelmente, foi devido ao ganho de matéria orgânica durante o processo de tratamento ácido. O aumento de matéria orgânica nos biossorventes tratados com ácidos pode favorecer o processo de sorção, uma vez que a fração de cinzas de um produto não tem capacidade de absorção, ou seja, quanto maior o teor de cinzas, menor a capacidade de absorção. O teor de cinzas é a medida do conteúdo mineral e outras matérias inorgânicas contidas nos biossorventes. Pelo aquecimento todas as substâncias voláteis, que se decompõe em altas temperaturas, são eliminadas e a matéria orgânica é toda transformada em CO<sub>2</sub> e água. Os valores encontrados aqui são muito próximos de alguns valores encontrados na literatura, os biossorventes obtidos do bagaço de laranja,

por exemplo, possuem teores de cinzas entre 3,17 – 6,9 %.<sup>28</sup> Teor alto de cinzas também foi encontrado na literatura, Ribeiro (2000) trabalhou com a *Salvinia herzogii*, e encontrou um teor médio de 19,9 %.<sup>27</sup>

Verificou-se ainda na tabela 2 que os teores de umidade ficaram em torno de 10 % para todos os bioissorventes. Os teores encontrados estão abaixo do especificado pela Anvisa para farinhas, amido de cereais e farelos, por exemplo, onde a umidade máxima permitida é de 15%.<sup>47</sup> Estes valores são importantes porque da umidade depende a melhor ou pior preservação do material. Bioissorvente com alto teor de umidade se deteriora mais facilmente. Para o adsorvente obtido a partir da *Salvinia herzogii* o teor médio foi de 10,5%, encontrado na literatura.<sup>27</sup>

O teor de materiais voláteis foi, em média, de 65% para todos os bioissorventes estudados, os resultados não mostraram alteração significativa nos bioissorventes in natura e modificados. O teor de materiais voláteis indica a característica do bioissorvente quanto a maior ou menor facilidade de incendiar e queimar. Um alto teor de matérias voláteis também pode afetar o processo de combustão, em geral.<sup>48</sup> O teor de carbono fixo é a massa restante após a saída de compostos voláteis, excluindo as cinzas e teores de umidade<sup>49</sup> e também está apresentado na tabela 2.

Tabela 2. Caracterização físico-química dos bioissorventes obtidos a partir da *Salvinia sp.* e *Pistia stratiotes*

<b>Resultados</b>	<b><i>Salv. in nat.</i></b>	<b><i>Salvinia HCl</i></b>	<b><i>Pistia. in nat.</i></b>	<b><i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i></b>
Teor Umidade(%)	12,76 ± 0,002	12,01 ± 0,001	15,37 ± 0,06	11,22 ± 0,06
Teor de Cinza(%)	18,91 ± 0,007	5,98 ± 0,003	25,98 ± 0,005	5,73 ± 0,002
Mateial Volátil(%)	63,3 ± 0,007	66,27 ± 0,004	64,32 ± 0,02	71,43 ± 0,02
Carbono Fixo(%)	5,03 ± 0,005	15,74 ± 0,003	5,67 ± 0,003	11,62 ± 0,03
Granulometria (µm)	0,25 -1,0	0,5 - 2,0	0,25 - 2,0	0,25 - 2,0

## 5.2. Infravermelho

Para a identificação dos grupos funcionais presentes nos bioissorventes foi utilizado a espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A radiação infravermelho (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das micro-ondas (4000 e 400 cm<sup>-1</sup>).

### 5.2.1. Infravermelho da *Salvinia in natura*

O espectro de infravermelho do bioissorvente *Salvinia in natura* (figura 16) mostra uma banda intensa na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  que indica a deformação axial de O-H de ácidos carboxílicos, álcoois e fenóis (ligação de hidrogênio intramolecular), a banda que ocorre na faixa  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  representa a deformação axial de alcanos (C-H), a banda na faixa  $2300\text{ cm}^{-1}$  indica também deformação axial de Si-H, esta última banda corresponde a impurezas como areia.<sup>50</sup>

A confirmação da presença de ânion carboxilato é indicada pela banda intensa na região  $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ , devido a deformação axial assimétrica e outra mais fraca em torno de  $1400\text{ cm}^{-1}$  de deformação axial simétrica. A banda forte na faixa  $1200\text{-}1000$  representa a deformação axial de C-O.

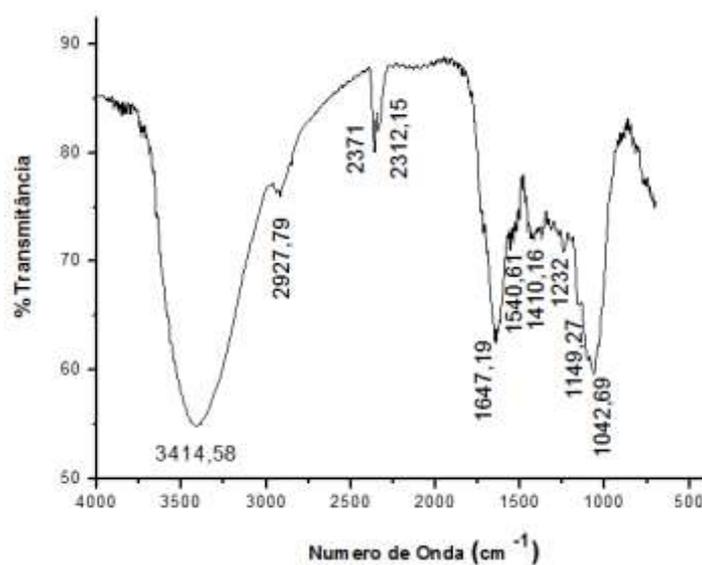


Figura 16. Espectro de IV do bioissorvente *Salvinia in natura*

### 5.2.2. Infravermelho da *Salvinia HCl*

O espectro de infravermelho do bioissorvente *Salvinia HCl* (figura 17) apresenta-se muito semelhante ao da *Salvinia in natura*, mostra uma banda intensa na região de

3400  $\text{cm}^{-1}$  que indica a deformação axial de O-H de ácidos carboxílicos, álcoois e fenóis, (ligação de hidrogênio intramolecular), a banda que ocorre na faixa 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  representa a deformação axial de alcanos (C-H).<sup>50</sup>

A confirmação da presença de ânion carboxilato é indicada pela banda intensa na região de 1650-1550  $\text{cm}^{-1}$  devido a deformação axial assimétrica, e outra mais fraca em torno de 1400  $\text{cm}^{-1}$  de deformação axial simétrica. Uma suave banda em torno de 1742  $\text{cm}^{-1}$  pode indicar banda de ácidos carboxílicos ou ésteres que aparece após o tratamento da superfície com ácido. A banda forte na faixa 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  representa a deformação axial C-O.<sup>50</sup>

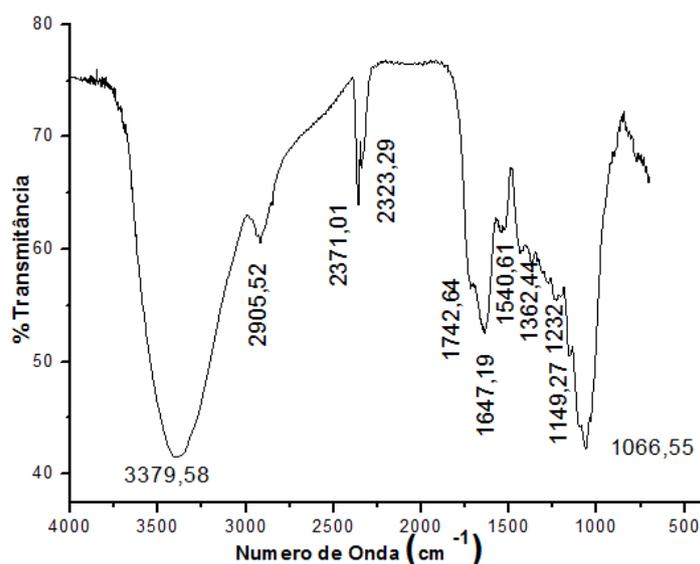


Figura 17. Espectro de IV do biosorvente *Salvinia HCl*.

A partir da análise dos espectros na região do infravermelho da *Salvinia in natura* e *Salvinia HCl* é possível afirmar que esses materiais apresentam grupos funcionais ionizáveis interessantes para a sorção de espécies iônicas. Os ânions carboxilatos presentes na superfície desses materiais favorece a sorção dos corantes catiônicos, como o azul de metileno e o violeta cristal.

### 5.2.3. Infravermelho da *Pistia in natura*

O espectro de infravermelho do bioissorvente *Pistia in natura* (figura 18) mostra uma banda intensa na região de  $3400\text{cm}^{-1}$  que indica a deformação axial de O-H de ácidos carboxílicos, álcoois e fenóis (ligação de hidrogênio intramolecular), a banda que ocorre na faixa  $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$  representa a deformação axial de alcanos (C-H), a banda na faixa  $2300\text{cm}^{-1}$  indica também deformação axial de Si-H (impureza - areia).<sup>50</sup>

A confirmação da presença de ânion carboxilato é indicada pela banda intensa na região  $1650\text{-}1550\text{cm}^{-1}$  devido a deformação axial assimétrica e outra mais fraca em torno de  $1400\text{cm}^{-1}$  de deformação axial simétrica. Banda forte na faixa  $1200\text{-}1000\text{cm}^{-1}$  representa a deformação axial C-O.<sup>50</sup>

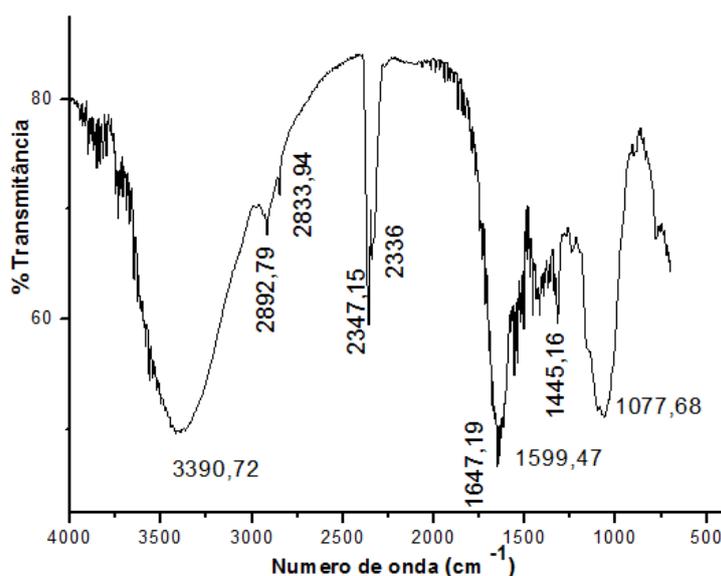


Figura 18. Espectro de IV do bioissorvente *Pistia in natura*.

### 5.2.4. Infravermelho da *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

O espectro de infravermelho do bioissorvente *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* (figura 19) também apresenta-se muito semelhante ao da *Pistia in natura* e *Pistia HCl*, mostra uma banda intensa na região de  $3400\text{cm}^{-1}$  que indica a deformação axial de O-H de ácidos

carboxílicos, álcoois e fenóis, (ligação de hidrogênio intramolecular), a banda que ocorre na faixa  $3000-2800\text{cm}^{-1}$  representa a deformação axial de alcanos (C-H). A banda dublete acentuada que ocorre na faixa  $2800\text{cm}^{-1}$ , que não está presente nos outros espectros, confirma o grupo C-H de aldeído junto à banda em torno de  $1720-1740\text{cm}^{-1}$  que aparece após o tratamento do bioissorvente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e a banda intensa na faixa  $2300\text{cm}^{-1}$  indica deformação axial de Si-H (impureza - areia)

A confirmação da presença de ânion carboxilato é indicada pela banda intensa na região  $1650-1550\text{cm}^{-1}$  devido a deformação axial assimétrica e outra mais fraca em torno de  $1400\text{cm}^{-1}$  de deformação axial simétrica. Banda forte na faixa  $1200-1000$  representa a deformação axial C-O.<sup>50</sup>

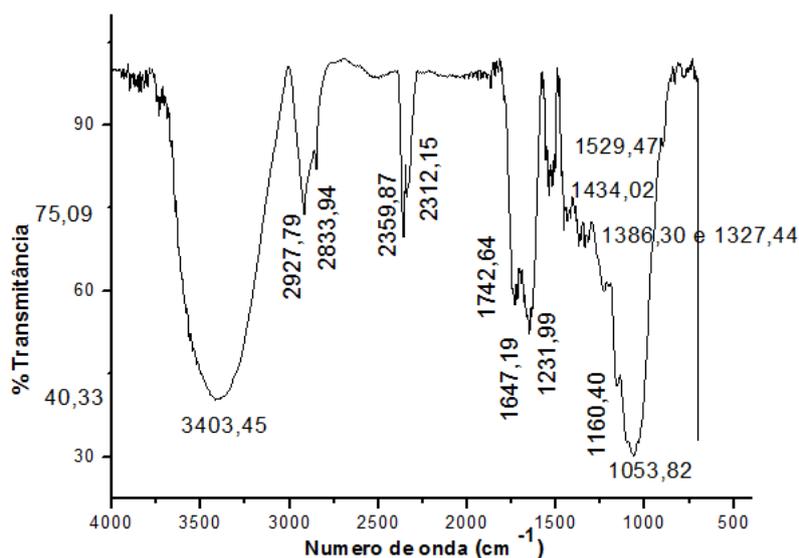


Figura 19. Espectro de IV do bioissorvente *Pistia*  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Os bioissorventes *Pistia in natura* e *Pistia*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , conforme mostrado nos espectros IV, possuem vários grupos funcionais. Os grupos ativos presentes na superfície dos bioissorventes é que serão os responsáveis pelos efeitos eletrostáticos da sorção.<sup>27,28</sup>

A *Pistia in natura* possui ânions carboxilatos que favorecem a sorção dos corantes catiônicos azul de metileno e violeta cristal, o que já não favorece ao corante índigo de carmim, que é um corante aniônico. Essas tendências foram confirmadas nos testes de sorção. A carbonila do ácido carboxílico presente no bioissorvente *Salvinia sp*

e *Pistia stratiotes*, possui caráter negativo como sítio ativo, e também favorece a sorção de compostos catiônicos (Figura 20).

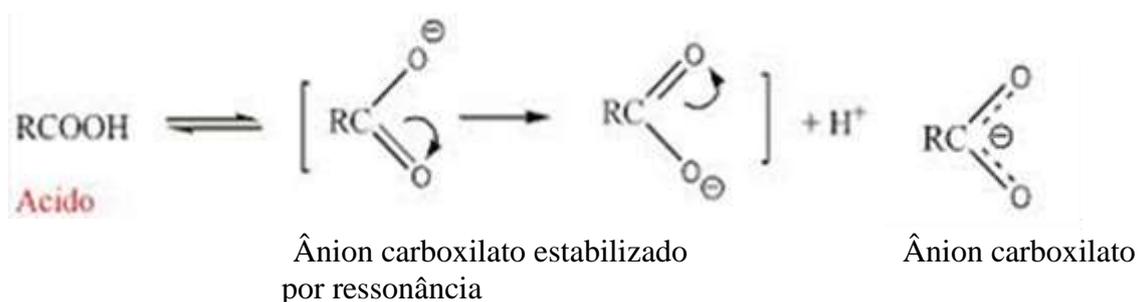


Figura 20. Carga formal do grupamento carboxilato

O biossorbente *Pistia* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou uma melhor sorção para o corante aniônico índigo de carmim. Observando o espectro IV deste biossorbente tem-se a indicação da presença de aldeído que ameniza um pouco a carga negativa da superfície, aparecendo um campo eletropositivo devido à carga formal da carbonila do aldeído, como mostrado na figura 21.<sup>14</sup>

O aldeído possui em seu carbono carbonílico um hidrogênio. Átomo de volume muito pequeno e que não possuiria nenhum tipo de impedimento espacial (estérico). De modo que quando um grupamento nucleofílico se aproxima vai ocorrer uma atração eletrostática.

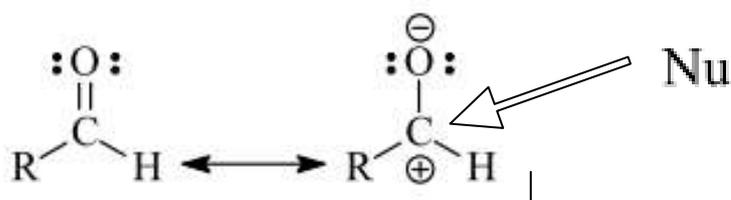


Figura 21. Representação da atração eletrostática do grupamento aldeído e um grupamento nucleofílico.

### 5.3. Microscopia eletrônica de varredura

#### 5.3.1. Biossorventes da *Salvinia* sp.

A morfologia dos bioabsorventes foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme mostrado nas figuras de 22 a 31. Nas Figuras 22 e 23 observam-se as micrografias da *Salvinia in natura*. Notam-se dois tipos de estruturas morfológicas distintas; na Figura 22 a morfologia possui uma superfície rugosa e compacta de filamentos colapsados, e na Figura 23 é apresentada uma estrutura de filamentos soltos, porém, enrolados. Essa diferença nas estruturas se deve, provavelmente, ao fato de ser o bioabsorvente da macrófita aquática formada pelas diferentes partes da planta (raiz e folha), as quais possuem diferentes constituições. A Figura 22 é, provavelmente, a estrutura morfológica da folha e a estrutura de filamentos da Figura 23 é, provavelmente, da raiz. Observa-se ainda que ambas as superfícies das figuras 22 e 23 possuem reentrâncias de tamanhos variados indicando uma alta área de superfície, o que favorece o processo de sorção.

As figuras 24 e 25 mostram as micrografias da *Salvinia in natura* após testes de sorção realizados com o corante azul de metileno. A figura 24 mostra que a parte compacta do bioabsorvente apresenta-se com uma ligeira sobreposição de camadas, e na figura 25 é possível observar que a estrutura de filamentos está um pouco mais retorcida, mas com pouca modificação.

Foi feita também a microscopia eletrônica de varredura da superfície da *Salvinia in natura* após testes de sorção com o corante violeta cristal, os quais são mostrados nas figuras 26 e 27. A figura 26 mostra que a parte de filamentos presentes na superfície do bioabsorvente deixaram de apresentar uma aparência lisa e tornaram-se grossas e aglutinadas, porém, mais definidas e com muitas reentrâncias formadas, aparentemente, por sobreposições de camadas de adsorvato sob a área de superfície do bioabsorvente (figura 26).<sup>34,42</sup>

As Figuras 28 e 29 mostram as micrografias da *Salvinia* modificada com solução de HCl (*Salvinia HCl*). Como acontece para a *Salvinia in natura*, podem ser observados também dois tipos de estruturas morfológicas. Na Figura 28 nota-se que a estrutura - mais lisa para a *Salvinia in natura* - mostra-se mais enrugada, e a figura 29 mostra que a parte de filamentos apresenta-se mais emaranhada, sugerindo que o processo de modificação pode atuar também na estrutura externa do bioabsorvente, contribuindo para um aumento na área superficial e, portanto, para o processo de sorção. A detecção dos elementos químicos presentes nos bioabsorventes foi avaliada por Energy dispersive x-ray detector (EDS) e é demonstrado em Anexo 2.

As figuras 30 e 31 mostram as micrografias *Salvinia HCl* após contato com corante violeta cristal. A figura 30 mostra a parte de filamentos com uma superfície bastante enrugada e com várias sobreposições de camadas.

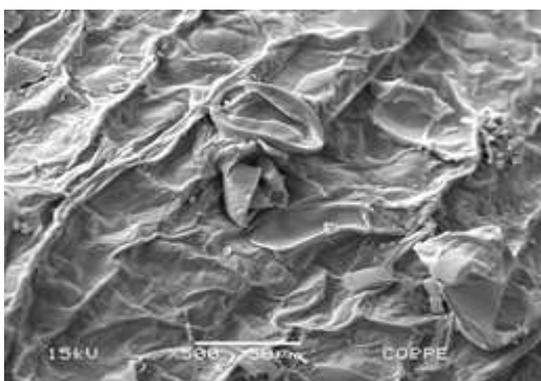


Figura 22. MEV da *Salvinia in natura* parte compacta.

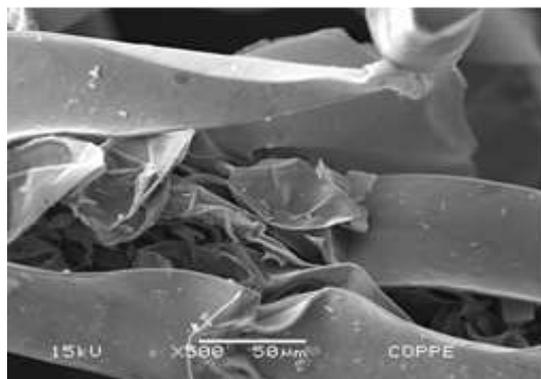


Figura 23. MEV da *Salvinia in natura* parte filetes.

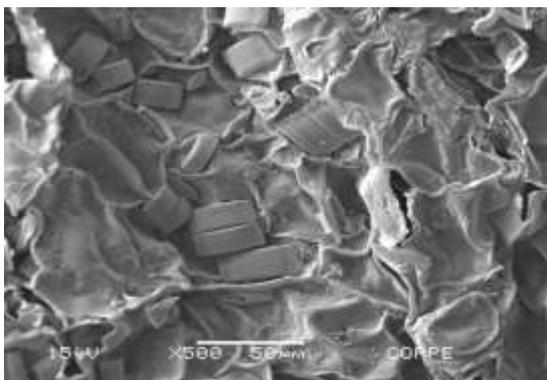


Figura 24. MEV da *Salvinia in natura* com azul de metileno parte compacta.

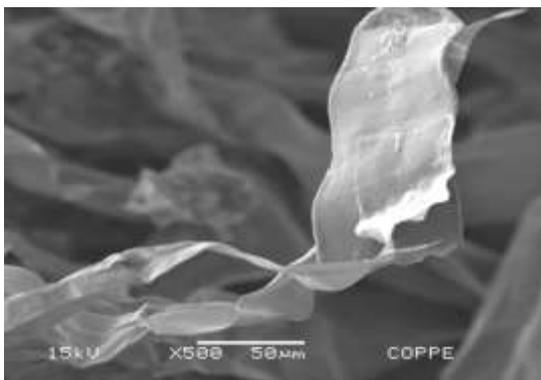


Figura 25. . MEV da *Salvinia in natura* com azul metileno parte filetes



Figura 26. MEV da *Salvinia in natura* com violeta cristal ( $500 \text{ mgL}^{-1}$ ), parte filetes.

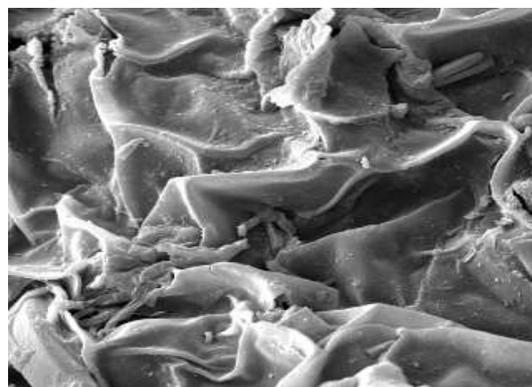


Figura 27. MEV da *Salvinia in natura* com Violeta cristal ( $500 \text{ mgL}^{-1}$ ), parte compacta

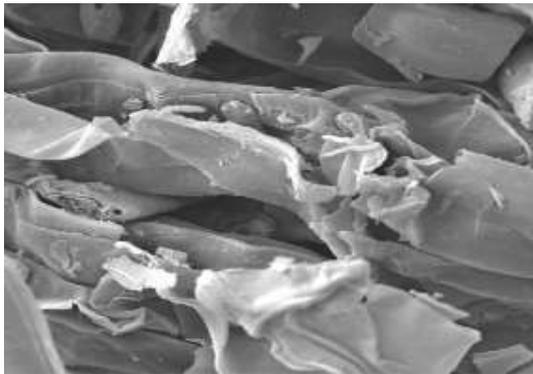


Figura 28. MEV da *Salvinia HCl*, filetes.

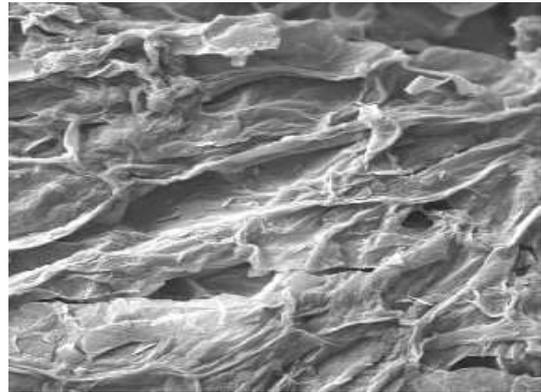


Figura 29. MEV da *Salvinia HCl*, parte compacta.

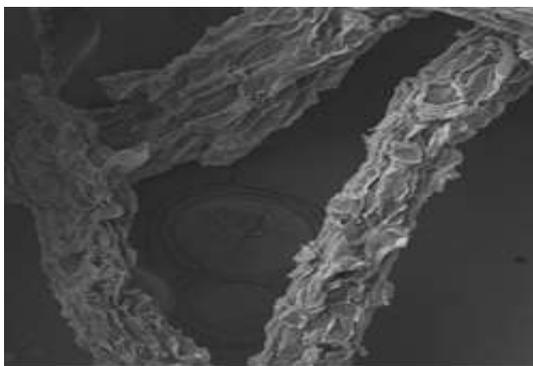


Figura 30. MEV da *Salvinia HCl* com violeta cristal ( $500 \text{ mgL}^{-1}$ ), parte filetes.

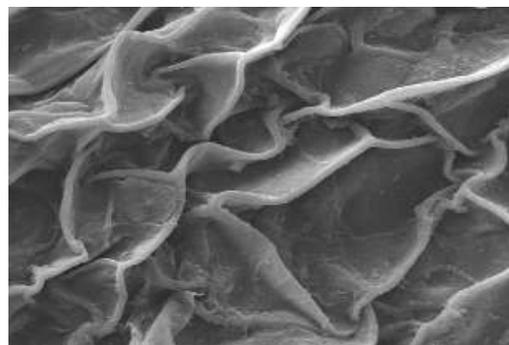


Figura 31. MEV da *Salvinia HCl* com violeta cristal ( $500 \text{ mgL}^{-1}$ ), parte compacta.

### 5.3.2. Biossorbentes da *Pistia*

A morfologia dos biossorbentes provenientes da *Pistia* foi estudado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme mostrado nas figuras 32 a 37.

Nas Figuras 32 e 33 observam-se as micrografias da *Pistia in´natura*. Notam-se dois tipos de estruturas morfológicas distintas; na Figura 32 a morfologia possui uma estrutura de filamentos levemente rugosos e retorcidos, e na Figura 33 é apresentada uma estrutura de superfície compacta e rugosa. Essa diferença nas estruturas se deve, provavelmente, ao fato de ser o biossorbente da macrófita aquática formada pelas diferentes partes da planta (raiz e folha), as quais possuem diferentes constituições. A

Figura 32 é, provavelmente, a estrutura morfológica da raiz e a da Figura 33 é, provavelmente, da folha.

A *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* também apresentou dois tipos de estrutura morfológica distintas, como mostrado nas figuras 34 e 35. O biossorvente apresentou aparência mais rugosa e encorpada, aumentando assim sua área de superfície com mais porosidade entre as camadas, fato este que pode melhorar a eficiência na sorção.

As figuras 36 e 37 mostram as micrografias da *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* após testes de sorção com índigo de carmim. A parte de filetes apresenta uma maior definição passando de levemente rugosa à lisa e a parte compacta também apresenta aparência mais lisa, porém com uma sobreposição de camadas tornando-se mais uniforme (figuras 36 e 37).

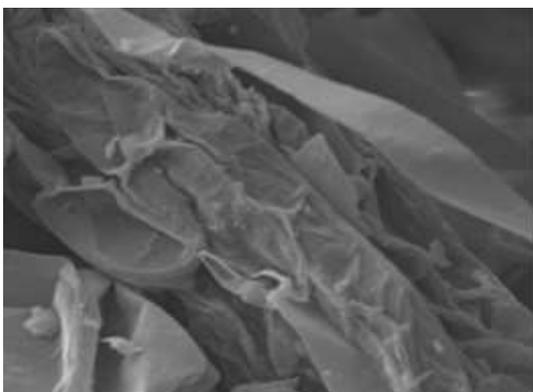


Figura 32. MEV da *Pistia in natura* sem corante, parte filetes.

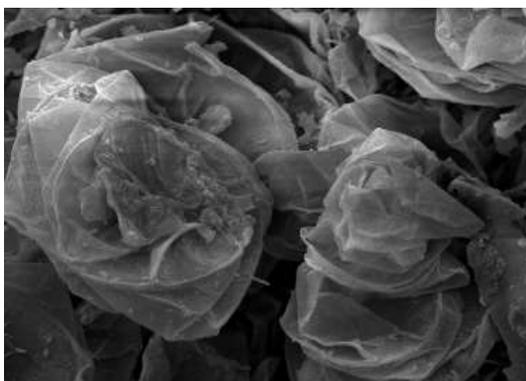


Figura 33. MEV da *Pistia in natura* sem corante, parte compacta.

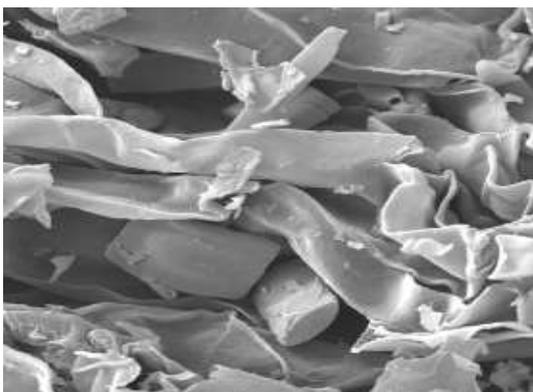


Figura 34. MEV da *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* sem corante, parte filete.

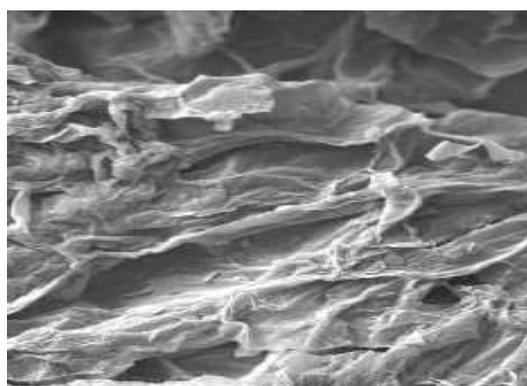


Figura 35. MEV da *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* sem corante, parte compacta.

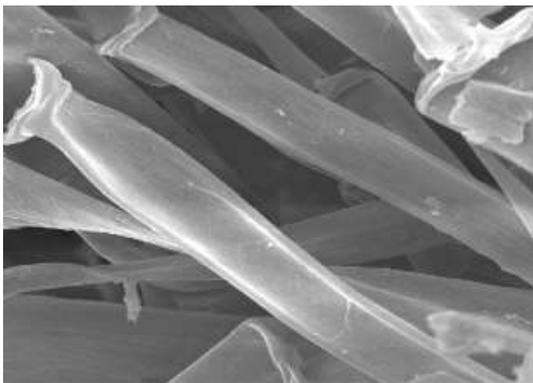


Figura 36. MEV da *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* filetes com índigo (500 mgL<sup>-1</sup>).

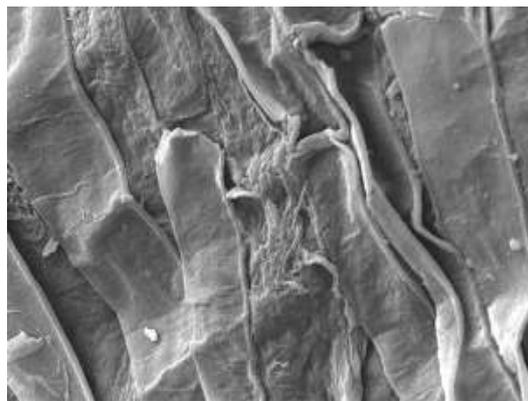


Figura 37. MEV da *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* com índigo (500 mgL<sup>-1</sup>), parte compacta.

#### 5.4. Potencial Zeta- Ponto de carga zero (PZC)

O ponto isoelétrico dos biossorventes in natura e dos biossorventes com a superfície modificada, foi detectado em torno de pH 2 pelas duas técnicas utilizadas, como pode ser confirmado pelas figuras 38 e 39, desta forma, o tratamento com ácido nos biossorventes não modificou o PZC. Pelos valores encontrados, é possível dizer que não houve uma mudança significativa nos grupos funcionais devido ao processo de modificação.

Em pH abaixo do potencial de carga zero indica que a carga superficial do biossorvente fica positiva e em valores de pH acima do ponto de carga zero a carga superficial do biossorvente fica negativa. Como as soluções utilizadas nos testes possuem pH em torno de 5, ou seja, acima do PZC, os corantes catiônicos, azul de metileno e violeta cristal, serão favorecidos na sorção.

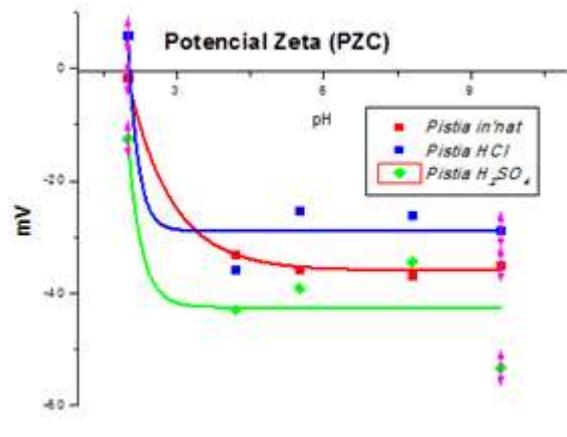


Figura 38. Potencial Zeta para os biossorventes provenientes da *Pistia stratiotes*.

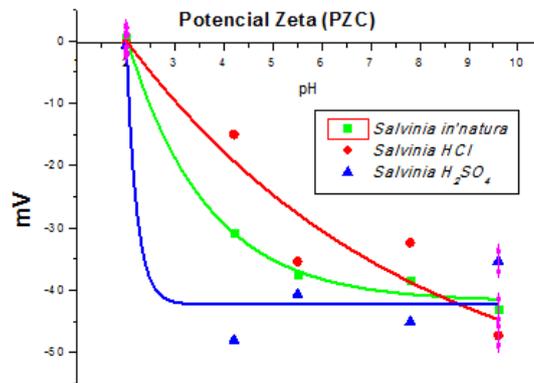


Figura 39. Potencial Zeta para os biossorventes provenientes da *Salvinia sp.*

## 5.5. Testes de sorção

### 5.5.1. Testes preliminares de sorção

Estes testes preliminares foram realizados com objetivo de verificar o comportamento geral de todos os biossorventes obtidos com todos os corantes estudados. A partir dos resultados obtidos foi feita então opções de melhores biossorventes para os testes específicos mais adiante.

Os testes de sorção foram feitos com os adsorventes provenientes dos biossorventes in natura e dos biossorventes tratados com ácidos. Os mesmos apresentaram um desempenho específico para cada corante usado, dependendo das propriedades e características do corante, pois os corantes azul de metileno e violeta cristal são corantes com características catiônicas e o corante índigo de carmim possui características aniônicas.

A figura 40 mostra o desempenho dos biossorventes estudados em relação ao corante azul de metileno. Os biossorventes provenientes da *Salvinia* tiveram melhor desempenho para o azul de metileno, em relação aos biossorventes provenientes da *Pistia stratiotes*. Nas condições estudadas, a sorção do corante nos biossorventes provenientes da *salvinia* foi de 98%, enquanto que para os biossorventes provenientes da *Pistia*, a eficiência da sorção foi de aproximadamente 87%. O carvão ativado foi utilizado para efeito de comparação e apresentou menor eficiência. Os biossorventes *Salvinia in natura* e *Salvinia HCl* foram selecionados para os testes de sorção posteriores. Apesar da *Salvinia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* e *Salvinia HCl* apresentarem eficiência equivalentes, apenas a *Salvinia HCl* foi selecionada para novos testes. A tabela com a concentração final obtida está em Anexo 2.

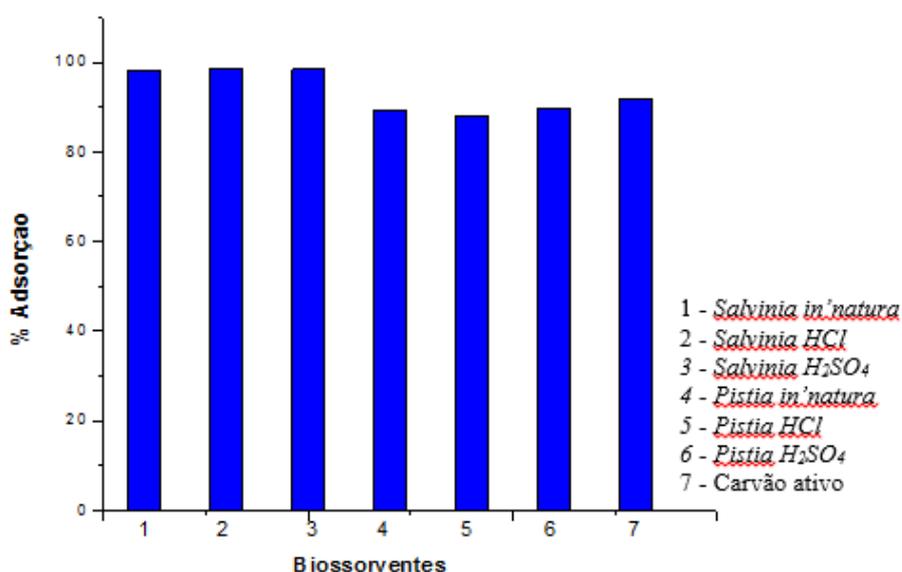


Figura 40. Testes de sorção de todos os biossorventes estudados com o azul de metileno. Massa do biossorvente 0,25 g; volume da solução de corante (30 mgL<sup>-1</sup>) 50 ml; temperatura ambiente.

A figura 41 mostra os testes iniciais para o corante índigo de carmim, verifica-se que houve sorção do corante em todos os biossorventes estudados, a eficiência na sorção variou de 14,4% a 99,5%. A *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* foi mais eficiente onde verificou-se uma eficiência de 99,5%. O carvão ativado, utilizado para comparação, mostrou menor eficiência quando comparado com os adsorventes utilizados. A eficiência do carvão foi de 47% nas condições estudadas. Com estes resultados o biossorvente *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* foi selecionado para novos testes, para o corante índigo de carmim. A tabela com a concentração máxima obtida encontra-se no Anexo 3.

Dentre os corantes estudados, o índigo de carmim foi o que apresentou pior eficiência nos testes preliminares, o mesmo é aniônico, um corante de difícil biodegradabilidade e não apresentou uma boa sorção para os biossorventes in natura e carvão ativado. A retenção do corante pelo material adsorvente envolve várias forças atrativas, como interação iônica, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações covalentes. Dependendo do tipo de corante, uma ou mais forças vão atuar sobre o processo. Com a finalidade de melhorar no processo de sorção o biossorvente foi tratado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para uma possível mudança na sua superfície e melhorar na eficiência da sorção.

Após a caracterização dos grupos funcionais pelo Espectrofotômetro de Infravermelho (IV) observa-se uma banda na região 2800cm<sup>-1</sup>, na *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, que não está presente nos espectros dos outros biossorventes utilizados, esta banda indica a presença do grupo C-H de aldeído que pode ser confirmada junto à outra banda em torno de 1720-1740 que aparece após o tratamento do biossorvente com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como pode ser visualizado na figura 19. Desta forma, sugere-se que após o tratamento com ácido a superfície do biossorvente adquiriu um caráter mais positivo, melhorando a sorção entre o corante e biossorvente.<sup>50</sup>

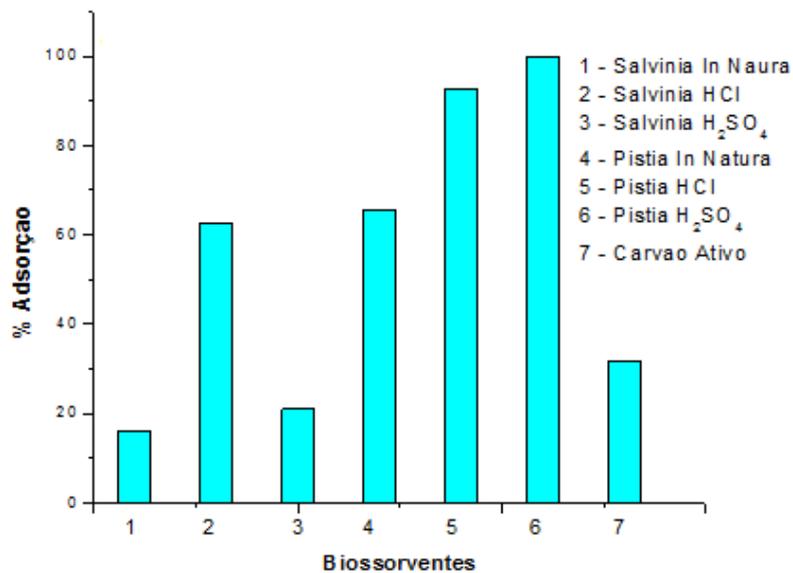


Figura 41. Testes de sorção de todos os biossorventes estudados com o índigo de carmim . Massa do biossorvente 0,25 g; volume da solução de corante ( $75 \text{ mgL}^{-1}$ ) 50 ml; temperatura ambiente.

A figura 42 mostra os resultados dos testes preliminares para o violeta cristal, os testes mostraram que houve sorção em todos os biossorventes, a eficiência da sorção variou de 83,62% a 98,75%. Nestes gráficos, a eficiência foi muito parecida nos adsorventes *Salvinia in natura*, *Salvinia HCl*, *Salvinia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Pistia stratiotes HCl* e *Pistia stratiotes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. O carvão ativado, utilizado para comparação, mostrou menor eficiência quando comparado com os adsorventes utilizados. Os adsorventes *Salvinia in natura*, e *Salvinia HCl*, foram selecionadas para novos testes. A tabela com a concentração final obtida está em Anexo 3.

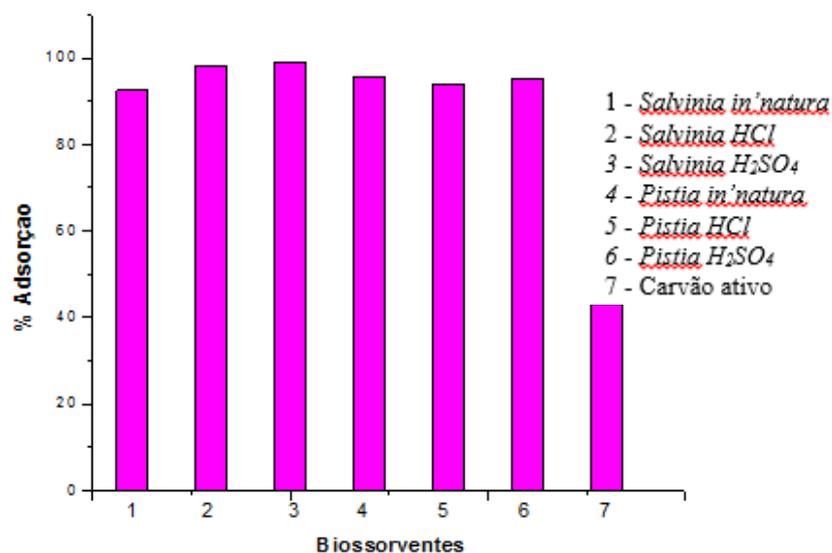


Figura 42. Testes de sorção de todos os biossorventes estudados com o Violeta Cristal. Massa do biossorvente 0,25 g; volume da solução de corante ( $40 \text{ mgL}^{-1}$ ) 50 ml; temperatura ambiente.

Após análise dos resultados dos testes preliminares foi feita a seleção dos melhores biossorventes para cada um dos corantes estudados. O resultado foi:

- *Salvinia in natura* e *Salvinia HCl* para o corante azul de metileno;
- *Salvinia in natura* e *Salvinia HCl* para o corante violeta cristal;
- *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* para o corante índio de carmim.

É importante ressaltar que, paralelamente aos experimentos foram realizados testes em branco para a verificação da concentração real, pois verificou-se que pequenas quantidades dos corantes foram aderidas a parede do béquer durante os testes de sorção. Os testes foram feitos em triplicata, ou seja, foi utilizado um planejamento fatorial tipo  $2^3$  para a sorção dos corantes e fatorial tipo  $2^2$  (em duplicata) para os brancos objetivando a garantia de reprodutibilidade dos experimentos minimizando assim o erro experimental.<sup>14,43</sup>

## 5.5.2 – Testes de sorção com os biossorventes da *Salvinia sp*

### 5.5.2.1 Efeito da concentração inicial dos corantes

O estudo do efeito da concentração inicial dos corantes sobre a capacidade de sorção foi conduzido em temperatura ambiente, variando as concentrações iniciais dos corantes e mantendo-se constante as massas dos biossorventes. Dessas investigações foram obtidos dados importantes para a construção das isotermas de sorção e cálculo dos parâmetros termodinâmicos do processo.

A capacidade de sorção no equilíbrio (mg de corante por grama de biossorvente seco) é apresentada nas Figuras 43 e 44 como uma função da concentração inicial do azul de metileno e violeta cristal usando como biossorventes *Salvinia in natura* e *Salvinia HCl*.

Os valores da capacidade de sorção no equilíbrio aumentam com o aumento da concentração inicial dos corantes. Isto ocorre devido ao aumento do gradiente de concentração, que é uma força motora importante capaz de superar a resistência à transferência de massa (de corantes) entre as fases aquosa e sólida. O aumento da concentração inicial do corante aumenta a difusão do corante em solução na superfície do biossorvente, desta forma, em soluções de concentrações altas, por exemplo, 500 mgL<sup>-1</sup>, tem-se concentrações de corante sorvido também superiores para uma mesma quantidade de biossorvente.<sup>30</sup>

Os valores da capacidade sorção no equilíbrio obtido para a sorção do azul de metileno no biossorvente *Salvinia in natura* obedecem a uma relação praticamente linear com a concentração inicial durante todo o intervalo estudado (figura 43). Para o azul de metileno com a *Salvinia HCl* (figura 43), os valores de capacidade de sorção deixam de aumentar significativamente a partir da concentração inicial de 300mg/L, o que ocorre devido à saturação dos sítios ativos pelo corante.

Para o corante azul de metileno a capacidade máxima de sorção, como pode ser verificado na tabela 2, para a *Salvinia in natura* foi de 231,41 mgg<sup>-1</sup>, e para o biossorvente *Salvinia HCl* a capacidade máxima de sorção foi de 153,39 mgg<sup>-1</sup>. Como mostrado anteriormente nos espectros de IV, não houve mudança significativa dos

grupos funcionais da *Salvinia in´natura* e *Salvinia HCl*, entretanto, a microscopia eletrônica de varredura mostrou que a *Salvinia in´natura* possui mais partes na forma de filetes e reentrâncias o que pode favorecer a melhor sorção do corante.

Para o corante violeta cristal, os valores da capacidade de sorção no equilíbrio aumentam com o aumento da concentração inicial do corante, como ocorre com o corante azul de metileno (tabela 3), onde a força motora vai favorecer à transferência da massa do corante para a massa do bioissorvente com o aumento da concentração. Verificando a tabela 4, para o corante violeta cristal observa-se que o bioissorvente *Salvinia in natura* apresenta no equilíbrio uma capacidade máxima de sorção de 253  $\text{mgg}^{-1}$  e o bioissorvente *Salvinia HCl* uma capacidade máxima de sorção de 171  $\text{mgg}^{-1}$ . Os valores da capacidade de sorção no equilíbrio obtido para o violeta cristal no bioissorvente *Salvinia in natura* também apresenta uma característica linear com a concentração inicial durante todo o intervalo estudado (figura 44). As equações das curvas de capacidade máxima são apresentadas no Anexo 4.

Os resultados demonstram ainda que a *Salvinia in natura* apresentou maior capacidade de sorção quando comparado com o bioissorvente *Salvinia HCl* para os dois corantes avaliados (figuras 43e 44). O melhor desempenho da *Salvinia in´natura* possui um ponto positivo, pois, na preparação do bioissorvente in´natura o custo é menor, não possui a etapa da acidificação, como foi no caso da *Salvinia HCl*.

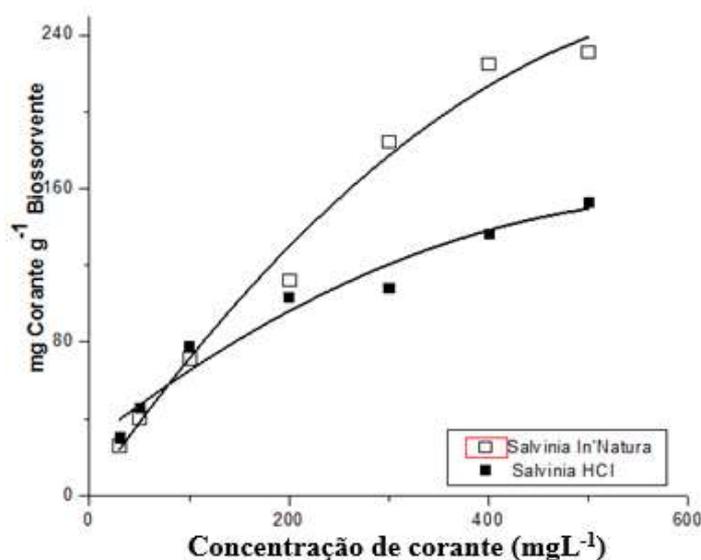


Figura 43. Capacidade máxima de sorção do azul Metileno nos bioissorventes *Salvinia in´natura* e *Salvinia HCl*. Massa dos bioissorventes 0,05 g; volume da solução do corante 50 mL; temperatura ambiente.

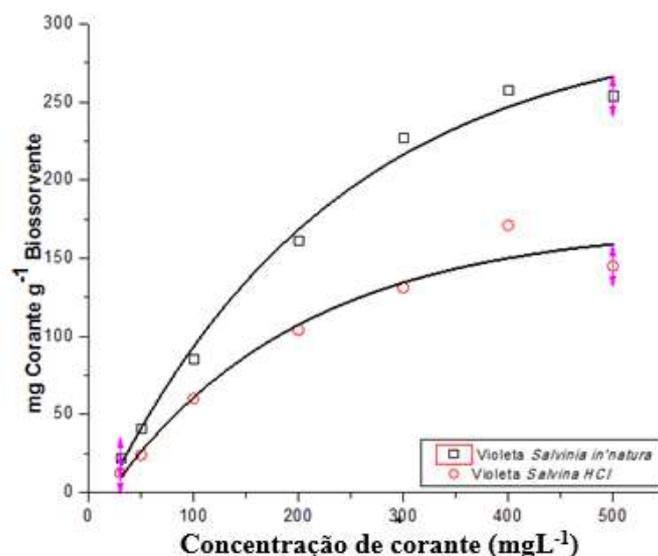


Figura 44. Capacidade máxima de sorção do violeta cristal nos biossorventes *Salvinia in natura* e *Salvinia HCl*. Massa dos biossorventes 0,05 g; volume da solução do corante 50 mL; temperatura ambiente.

Tabela 3. Efeito da concentração inicial sobre a capacidade máxima de sorção do azul metileno nos biossorventes *Salvinia in natura* e *Salvinia HCl* (mg g<sup>-1</sup>).

Adsorvente	30 mg L <sup>-1</sup>	50 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	200 mg L <sup>-1</sup>	300 mg L <sup>-1</sup>	400 mg L <sup>-1</sup>	500 mg L <sup>-1</sup>
<i>Salvinia In natura</i>	26,40	40,70	71,57	112,50	184,58	225,22	231,41
<i>Salvinia HCl</i>	30,59	45,96	77,88	103,55	108,30	136,44	153,39

Tabela 4. Efeito da concentração inicial sobre a capacidade máxima de sorção do violeta cristal nos biossorventes *Salvinia in natura* e *Salvinia HCl* (mg g<sup>-1</sup>).

Adsorvente	30 mg L <sup>-1</sup>	50 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	200 mg L <sup>-1</sup>	300 mg L <sup>-1</sup>	400 mg L <sup>-1</sup>	500 mg L <sup>-1</sup>
<i>Salvinia In natura</i>	22,1	41,2	85,6	161,6	227	253	234
<i>Salvinia HCl</i>	12,45	24	60	104	131	171	145

Nas isotermas de sorção foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich, assim, foi avaliado a relação entre a quantidade de material sorvido e a concentração do material em solução.

Os dados experimentais do azul de metileno com os bioSORVENTES *Salvinia in natura* e *Salvinia* HCl se adequaram melhor ao modelo de Freundlich, pois uma melhor linearidade foi obtida usando esse modelo, indicando uma sorção em superfície heterogênea e multicamadas, onde os sítios apresentam heterogeneidade energética e não um sistema homogêneo onde os sítios possuem a mesma energia, como no modelo de Langmuir.<sup>42</sup>

Empregando a correlação de Pearson para os modelos aplicados verifica-se a linearidade da isoterma de Freundlich que pode ser avaliada pelos valores dos coeficientes de correlação ( $r$ ), onde o valor para o modelo de Freundlich foi de  $r = 0,953$ , e para o modelo de Langmuir o valor encontrado foi de  $r = 0,934$ , para o corante azul de metileno. Para as curvas do corante violeta cristal o valor de  $r$  encontrado para Freundlich foi de  $0,970$ , e para o modelo de Langmuir o valor foi  $r = 0,930$ , e como o modelo segue o maior  $r$  encontrado, os dois corantes apresentam comportamento de sorção de acordo com o modelo de Freundlich, ou seja, sorção em multicamadas.<sup>31, 42</sup> Os gráficos e tabelas dos modelos de Langmuir e Freundlich estão em Anexos 5 e 6.

### 5.5.2.2 Efeito do tempo de contato

Os ensaios cinéticos foram realizados apenas para a *salvinia in natura*, pois nos testes anteriores de sorção verificou-se que a mesma apresentou melhor eficiência que a *Salvinia* HCl. As figuras 45 e 46 mostram a variação da quantidade de corante adsorvido por grama de bioSORVENTE, em função do tempo. A cinética de sorção indica a dependência do equilíbrio da transferência de massa de corante para o bioSORVENTE em função do tempo, sendo um parâmetro importante para verificar o tempo de contato necessário para que o processo de sorção seja eficiente.<sup>31</sup>

A figura 45 mostra que o corante azul de metileno em soluções de baixa concentração, por exemplo,  $50 \text{ mgL}^{-1}$ , mostrou cinética rápida, atingindo o equilíbrio logo nos primeiros 60 minutos, isto pode ser devido a maior disponibilidade de sítios

ativos no bioissorvente. Observa-se também que, aumentando a concentração, ocorre uma cinética rápida nos primeiros 100 minutos de contato e para soluções de concentração inicial de  $200 \text{ mgL}^{-1}$  o equilíbrio é atingido após 240 minutos de contato, conforme cinética mostrada na figura 45.

Foi encontrado na literatura os resultados dos testes cinéticos realizados com o adsorvente obtido a partir da *Posidonia oceânica* e o corante azul de metileno, os ensaios mostraram que na concentração de  $5,5 \text{ mgL}^{-1}$  o sistema entrou em equilíbrio após 120 minutos<sup>2</sup>.

Uma cinética lenta, na prática, implicaria na inviabilidade da utilização de sistemas em coluna para o tratamento de efluentes. Pois, para a utilização desta, é necessária uma cinética rápida, os materiais aqui estudados, por exemplo, poderiam ser utilizados em sistemas de tratamento em coluna, além da proposta da utilização de sachês, como é o caso do presente trabalho.

Para o corante violeta cristal também observou-se uma cinética rápida de sorção, em torno de 120 minutos, para as soluções menos concentradas ( $50 \text{ mgL}^{-1}$  e  $100 \text{ mgL}^{-1}$ ). E para soluções de concentração inicial de  $200 \text{ mgL}^{-1}$ , o equilíbrio é atingido em 240 minutos de contato, com sorção de grande parte do corante presente em solução pelo bioissorvente (figura 46).

Na literatura encontrou-se o bioissorvente obtido a partir da serragem de madeira Mansônia, onde, em soluções de  $120 \text{ mgL}^{-1}$ , o sistema atinge o equilíbrio em 140 min.<sup>52</sup> As tabelas da cinética dos corantes azul de metileno e violeta cristal, ou seja, a variação da sorção do corante pelo bioissorvente *Salvinia in natura* com o tempo a uma temperatura constante são mostradas no Anexo 7.

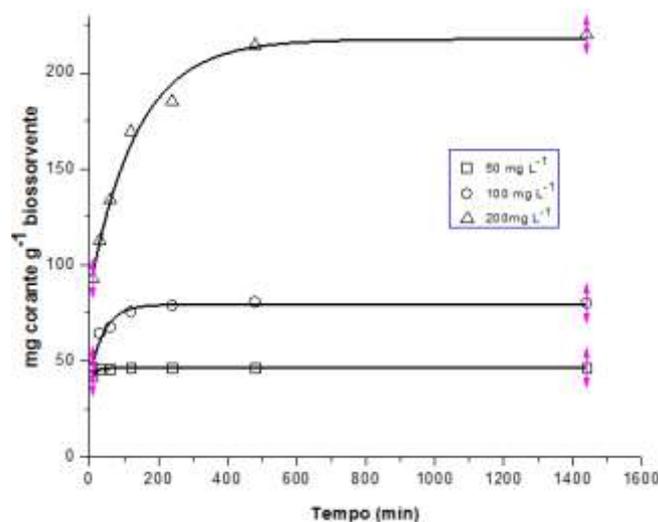


Figura 45. Cinética do azul de metileno com a *Salvinia in'atura*. Massa do biossorvente 0,2 g; volume da solução do corante 200 mL; temperatura ambiente.

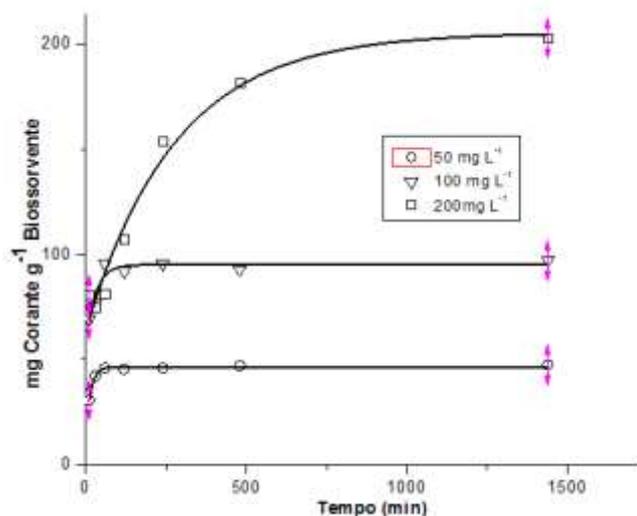


Figura 46. Cinética do Violeta Cristal com a *Salvinia in'atura*. Massa do biossorvente 0,2 g; volume da solução do corante 200 mL; temperatura ambiente.

A cinética de adsorção é um dos mais importantes parâmetros para avaliação da eficiência de sorção. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram usados neste estudo para caracterizar a cinética de sorção. Para avaliação foram construídos os gráficos de  $\log(q_{max} - q_t)$  vs  $t$  e  $t/q_t$  vs  $t$  para os respectivos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A avaliação dos resultados foi realizado de acordo com as regressões lineares, por comparação entre os coeficientes de

determinação ( $R^2$ ), que foram ajustados empregando-se o software Microcal ORIGIN 8.0.<sup>24, 31, 30</sup>

Os parâmetros dos modelos cinéticos são mostrados nas tabelas de 5 a 8. Como pode ser observado pelos valores de  $R^2$ , há uma relação com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem tanto para o azul de metileno quanto para o violeta cristal. As regressões feitas para verificação do modelo cinético estão demonstradas no Anexo 8.

Na literatura foi encontrado que o adsorvente *Posidonia oceânica* apresentou uma cinética de pseudo-segunda ordem na sorção do azul de metileno, e com o biossorvente proveniente da serragem de madeira *Mansônia* o modelo que se ajustou foi o de pseudo-primeira ordem para o azul de metileno e violeta cristal. Percebe-se assim que para cada corante o comportamento de sorção vai variar de acordo com o biossorvente utilizado.<sup>2, 52</sup>

Tabela 5. Dados cinéticos Pseudo-Primeira Ordem para Azul Metileno e *Salvinia in 'natura*.

Concentração	Equação	$R^2$
50 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,003 x + 0,1338	0,7283
100 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,003 x + 1,27	0,8303
200 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,0015 x + 1,934	0,9101

Tabela 6. Dados cinéticos Pseudo-Segunda Ordem para Azul de Metileno e *Salvinia in 'natura*.

Concentração	Equação	$R^2$
50 mg g <sup>-1</sup>	y = 0,00215 x + 0,0206	1
100 mg g <sup>-1</sup>	y = 0,0124x + 0,0856	0,9999
200 mg g <sup>-1</sup>	y = 0,004x + 0,1476	0,9994

Tabela 7. Dados cinéticos Pseudo-Primeira Ordem para Violeta Cristal e *Salvinia in 'natura*.

Concentração	Equação	$R^2$
50 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,0025 x + 0,79	0,70
100 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,0033x + 0,196	0,335
200 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,0015x + 2,11	0,9876

Tabela 8. Dados cinéticos Pseudo-Segunda Ordem para Violeta Cristal e *Salvinia in ´natura*.

Concentração	Equação	R <sup>2</sup>
50 mg g <sup>-1</sup>	y = 0,002 x + 0,112	0,9999
100 mg g <sup>-1</sup>	y = 0,0102x + 0,0517	0,9999
200 mg g <sup>-1</sup>	y = 0,004x + 0,347	0,9995

### 5.5.2.3. Efeito da temperatura

A eficiência no processo de sorção em função da variação de temperatura é outro parâmetro importante, e que foi considerado neste trabalho. As figuras 47 e 48 mostram os resultados dos testes realizados com a *Salvinia in ´natura* e os corantes azul de metileno e violeta cristal.

Os resultados apresentados na figura 47 mostram que para as três temperaturas estudadas (20 °C, 25 °C e 35 °C), a cinética foi muito próxima para a sorção do corante azul de metileno no bioissorvente *Salvinia in natura*, o sistema atinge o equilíbrio em torno de 100 minutos nas três temperaturas estudadas, sem muita diferença na capacidade de sorção de acordo com os resultados mostrados na tabela 9 e figura 47. Para o corante violeta cristal (figura 48 e tabela 10) observou-se que a temperatura de 25 °C apresentou melhor rendimento com o bioissorvente *Salvinia in natura*.

Os experimentos aqui realizados não mostraram uma correlação entre variação da temperatura e eficiência da sorção. Os resultados mostraram que a melhor eficiência ocorreu na temperatura de 25°C para os dois corantes<sup>53</sup>. A literatura mostra que a sorção geralmente é um processo exotérmico, e que, com a variação da temperatura deveria haver modificação na eficiência da sorção, temperaturas mais baixas deveriam apresentar maior rendimento no processo de sorção. Porém, o processo envolve o molhamento do bioissorvente e a dissociação das moléculas do corante, que é um processo endotérmico. Deste modo, experimentalmente, o processo de sorção vai ser a soma dos diferentes fenômenos envolvidos no processo e varia de acordo com o corante e o bioissorvente utilizado.<sup>53</sup>

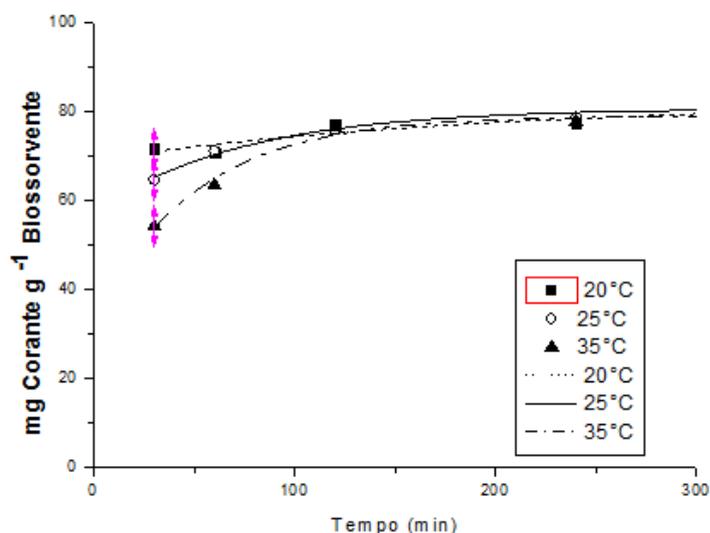


Figura 47. Variação da temperatura para o azul de metileno. Concentração do corante  $100 \text{ mg g}^{-1}$ ; Massa do biossorvente  $0,2 \text{ g}$ ; volume da solução do corante  $200 \text{ mL}$ .

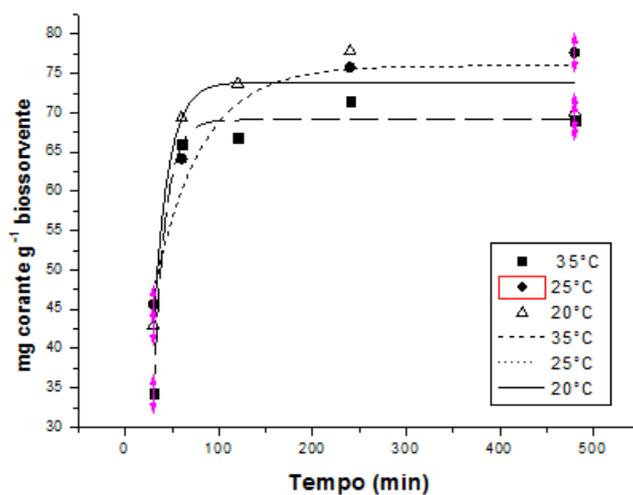


Figura 48. Variação da temperatura para o violeta cristal. Concentração do corante  $100 \text{ mg g}^{-1}$ ; Massa do biossorvente  $0,2 \text{ g}$ ; volume da solução do corante  $200 \text{ mL}$ .

Tabela 9. Variação da temperatura para o Azul Metileno  $100 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Temperatura	30min	60min	120min	240min	480min
$35^{\circ}\text{C}$	54,22	63,50	76,6	77,8	79,00
$25^{\circ}\text{C}$	64,70	71,18	75,98	78,68	81,59
$20^{\circ}\text{C}$	71,7	70,82	77,155	77,39	81,45

Tabela 10. Variação da temperatura para o Violeta Cristal 100 mg.g<sup>-1</sup>.

Temperatura	30min	60min	120min	240min	480min
35°C	34,32	66,02	66,86	71,45	68,71
25°C	45,62	64,14	66,65	75,8	77,6575
20°C	42,91	69,33	73,74	77,8	70,05

### 5.5.3. Testes de sorção para os biossorventes da *Pistia stratiotes*

#### 5.5.3.1. Efeito da concentração inicial do corante

O estudo do efeito da concentração inicial do corante índigo de carmim sobre a capacidade de sorção foi conduzido em temperatura ambiente, variando as concentrações iniciais do corante e mantendo-se constante a massa do biossorvente *Pistia* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conforme mostrado na figura 48.

Os valores da capacidade de sorção no equilíbrio aumentam com o aumento da concentração inicial dos corantes. Isto ocorre devido ao aumento do gradiente de concentração, que é uma força motora importante capaz de superar a resistência à transferência de massa (de corantes) entre as fases aquosa e sólida.

A figura 49 mostra ainda que os valores de capacidade de sorção deixam de aumentar significativamente a partir da concentração inicial de 200mg/L, o que ocorre devido à saturação dos sítios ativos pelo corante <sup>26, 30</sup>. A capacidade máxima de sorção obtida foi de 41,2mg de corante por grama de biossorvente (tabela 11).

Tabela 11. Capacidade máxima de sorção para o Índigo de Carmim.

Adsorvente	30 mg L <sup>-1</sup>	50 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	200 mg L <sup>-1</sup>	300 mg L <sup>-1</sup>	400 mg L <sup>-1</sup>	500 mg L <sup>-1</sup>
<i>Pistia</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12,11	15,8	25,5	28,52	35,5	40,7	41,2

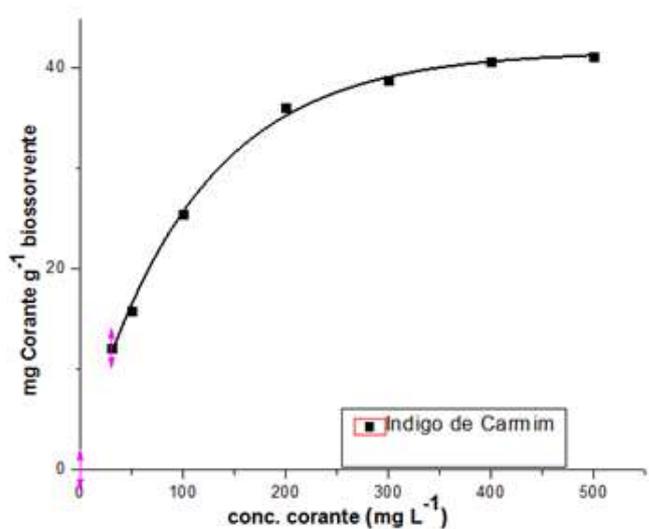


Figura 49. Capacidade máxima de sorção para o índigo de carmim. Massa do biossorvente 0,05 g; volume da solução do corante 50 mL; temperatura ambiente.

Os modelos de isotermas empregados foram os de Langmuir e Freundlich. Neste caso, a melhor linearidade obtida foi para o modelo de Langmuir. Aplicando a correlação de Pearson o que melhor se ajusta é o modelo que apresenta o maior  $r$  (coeficiente de correlação) encontrado, onde o valor para o modelo de Freundlich foi de  $r = 0,971$ , e para o modelo de Langmuir o valor encontrado foi de  $r = 0,9914$ , deste modo o corante índigo de carmim apresenta comportamento de sorção de acordo com o modelo de Langmuir, ou seja, sorção em monocamada, onde um número finito de sítios ativos é distribuído homogeneamente na superfície do biossorvente, além disso, o modelo considera a sorção como um fenômeno químico<sup>31</sup>. (Equação da curva é demonstrada em Anexo 8 e gráficos em Anexo 9).

### 5.5.3.2. Efeito do tempo de contato

Este parâmetro avaliou o tempo necessário para que a sorção atinja seu ponto de equilíbrio de forma a desenvolver e dimensionar sistemas de tratamento de sorção de efluentes.

A figura 50 representa a sorção em mg de corante por g de biossorvente em relação ao tempo de contato. Para a concentração de  $50\text{mgL}^{-1}$  o equilíbrio foi

estabelecido em torno de 2 horas, para a concentração de  $100\text{mgL}^{-1}$  o equilíbrio ocorreu em torno de 4 horas e para a concentração de  $200\text{mgL}^{-1}$  o equilíbrio foi estabelecido em torno de 8 horas, comparando com os outros dois corantes avaliados, este necessita de um maior tempo de contato entre adsorvente e adsorvato para que o equilíbrio seja estabelecido, conforme mostra a tabela da cinética (no anexo 9) e a figura 50. Na literatura com o biossorvente da casca do coco verde para soluções com concentração de  $2,26 \times 10^{-5} \text{mgL}^{-1}$  a  $10^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$  o sistema atinge o equilíbrio em 30 min e a saturação em 2h.<sup>42</sup> (A tabela de parâmetros e equações estão no Anexo 10)

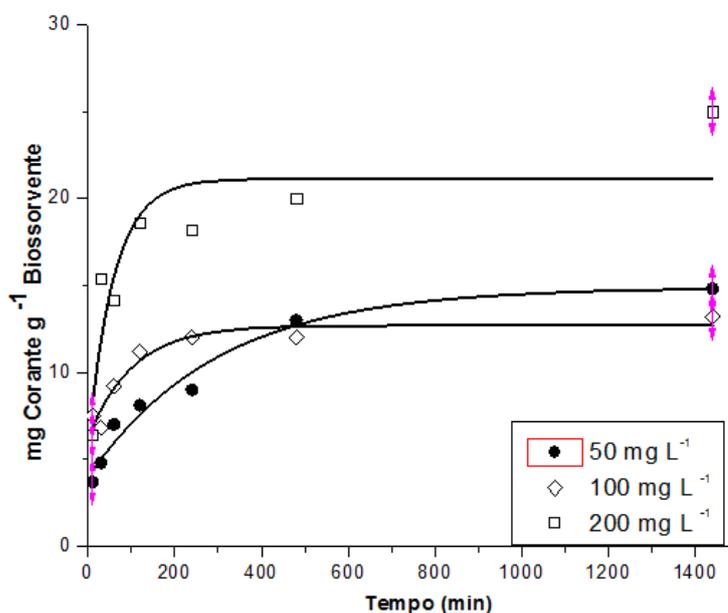


Figura 50. Cinética de sorção do índigo de carmim com a *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Massa do biossorvente 0,2 g; volume da solução do corante 200 mL; temperatura ambiente.

A cinética de sorção foi avaliada pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o biossorvente *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* com o corante índigo de carmim. De acordo com as tabelas 12 e 13, a cinética segue o modelo de pseudo-segunda ordem. Na literatura, foi encontrado que o biossorvente proveniente da casca de coco verde se ajustou melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem e assim acredita-se que o comportamento cinético de um corante varia de acordo com o biossorvente utilizado.<sup>42</sup>

Para avaliação destes modelos foram construídos os gráficos de  $\log(q_{max} - q_t)$  vs  $t$  e  $t/q_t$  vs  $t$  para os respectivos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo a avaliação dos resultados de acordo com as regressões lineares por comparação entre os coeficientes de determinação ( $R^2$ ), que foram ajustados

empregando-se o software Microcal ORINGIN 8.0.<sup>24,30, 31</sup> (Os gráficos das regressões estão no Anexo11)

Tabela 12. Dados cinéticos Pseudo primeira ordem índigo de carmim.

Concentração	Equação	R <sup>2</sup>
50 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,016 x + 0,104	0,95
100 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,015x + 0,69	0,63
200 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,0009 x + 1,06	0,54

Tabela 13. Dados cinéticos Pseudo segunda ordem índigo de carmim.

Concentração	Equação	R <sup>2</sup>
50 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,04 x + 2,22	0,992
100 mg g <sup>-1</sup>	y = 0,08 x + 1,27	0,998
200 mg g <sup>-1</sup>	y = 0,04 x + 2,51	0,994

#### 5.5.3.4. Variação da Temperatura

A figura 51 e tabela 14 apresentam os resultados dos testes de variação da temperatura mantendo a concentração constante. Observou-se que não há uma correlação entre a temperatura e a eficiência da sorção, o melhor resultado foi detectado na temperatura de 25°C. O esperado também para este corante seria uma maior sorção em temperaturas menores por ser a sorção um processo exotérmico, mas o processo envolve o molhamento do biossorvente e a dissociação das moléculas do corante, que é um processo endotérmico, mas não foi verificado este comportamento experimentalmente em nossos estudos. Deste modo, experimentalmente, o processo de sorção vai ser a soma dos diferentes fenômenos envolvidos no processo e varia de acordo com o corante e o biossorvente utilizado.<sup>53</sup>

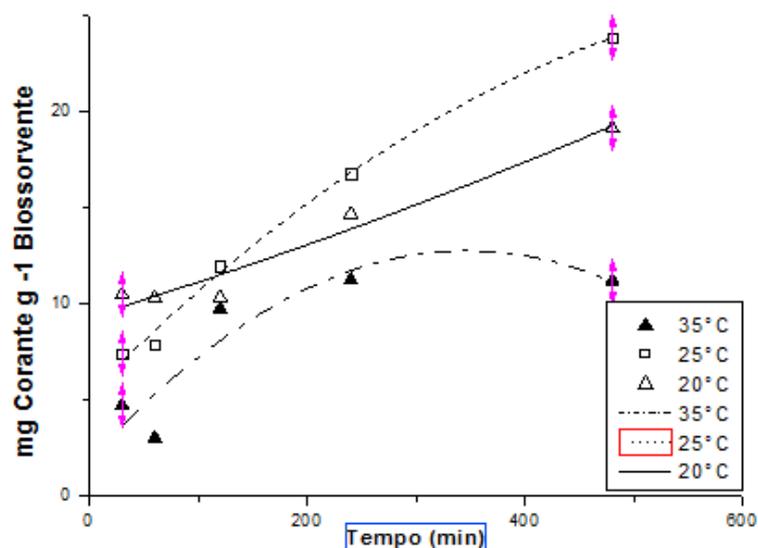


Figura 51. Variação da temperatura do corante índigo de carmim. Massa do biossorvente 0,2 g; volume da solução do corante 200 mL; temperatura ambiente.

Tabela 14. Eficiência na adsorção com a variação da temperatura na solução de Índigo de Carmim 100 mg g<sup>-1</sup>.

Tempo	30	60	120	240	480
35°C	4,7	3	9,7	11,23	11,2
25°C	7,38	7,88	11,95	16,78	23,84
20°C	10,46	10,29	10,33	14,66	19,13

#### 5.5.4. Mistura de biossorventes

Com o objetivo de tentar aumentar a eficiência na sorção, as duas espécies de macrófitas, *Salvinia in'natura* e *Pistia in'natura* foram misturadas (denominado de Mistura de Biossorventes)<sup>53</sup> e feitos os testes de capacidade máxima com os corantes azul de metileno, índigo de carmim e violeta cristal. Dos resultados obtidos foi observado um aumento de sorção para o corante violeta cristal, já para o corante azul de metileno a capacidade de sorção ficou próxima da obtida com o biossorvente *Salvinia in'natura* e para o corante índigo de carmim a eficiência não foi satisfatória. Esta avaliação foi feita nos mesmos moldes dos experimentos supracitados, todos feitos em triplicata. Desta forma, os testes subsequentes foram realizados com mistura de biossorventes e utilizando o corante violeta cristal.

#### 5.5.4.1. Efeito da concentração inicial do corante

O estudo do efeito da concentração inicial do corante violeta cristal sobre a capacidade de adsorção da mistura foi conduzida em temperatura ambiente. A capacidade de sorção no equilíbrio para a mistura de biossorventes com o corante violeta cristal apresenta o mesmo comportamento que os seus precursores, aumentando a concentração, ocorre um aumento da capacidade de sorção no equilíbrio.<sup>26,31</sup>

A figura 52 e tabela 16 mostram o rendimento tanto para a mistura de biossorventes quanto para a *Salvinia in natura*, este último foi adicionado para efeito de comparação. Como pode ser observado, até a concentração de  $150\text{mg g}^{-1}$  nas soluções do corante violeta cristal a sorção dos dois biossorventes avaliados ficou na mesma faixa de sorção, porém, com o aumento da concentração das soluções, a mistura de biossorventes mostrou um resultado mais eficiente de sorção passando de uma média de  $255\text{mgg}^{-1}$ , com o biossorvente *Salvinia in natura*, para uma média de  $370\text{mgg}^{-1}$  com a mistura de biossorventes para concentrações acima de  $400\text{mgL}^{-1}$ . Observa-se ainda na figura 52 que a curva da mistura de biossorventes apresenta uma tendência linear, indicando que com o aumento da concentração a sorção vai aumentar e para a *salvinia in natura* a curva mostra uma saturação para concentrações acima de  $250\text{mgL}^{-1}$ , indicando que houve saturação dos sítios ativos.

Este resultado é bastante satisfatório, acredita-se que mesmo com a análise dos espectros de IV, de ambas macrófitas, apresentando grupamentos muito semelhantes, observa-se pela microscopia eletrônica de varredura uma pequena diferença na morfologia da superfície das duas macrófitas, que quando utilizadas em conjunto, apresentaram uma melhor eficiência na sorção.

As isotermas de sorção foram avaliadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Pela correlação de Pearson comparando os coeficientes de correlação obtidos para as curvas lineares, o coeficiente de correlação foi  $r = 0,8884$  para Freundlich e o coeficiente de correlação foi  $r = 0,8872$  para Langmuir, como os valores de  $r$  são muito próximos para a sorção do corante violeta cristal com a mistura de biossorventes, acredita-se pelos dados experimentais que a sorção é ajustada nos dois

modelos de isothermas, o de Langmuir e o de Freundlich, ou seja, sorção em mono e multicamadas com sítios de sorção apresentando capacidades energéticas variadas.<sup>33,52</sup> Observando os coeficientes de determinação das curvas com os dados experimentais obteve-se  $R^2 = 0,997$  para Langmuir e  $R^2 = 0,996$  para Freundlich, na literatura foi encontrado o mesmo ajuste para os dois modelos em sorções de ácidos carboxílicos em carvão ativado.<sup>17</sup> Na tabela 15 e figura 51 encontramos os valores de sorção para as soluções com diferentes concentrações e os bioissorventes *Salvinia in natura* e Mistura de Bioissorventes. Parâmetros e gráficos estão em Anexo 12.

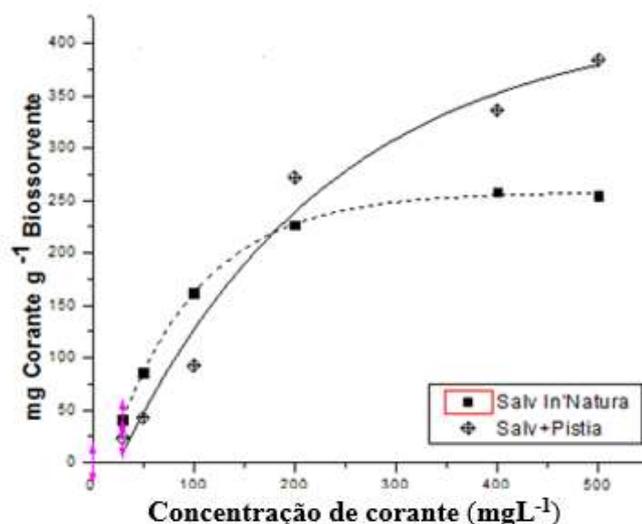


Figura 52. Capacidade máxima de sorção para mistura de bioissorventes com o violeta cristal. Massa do bioissorvente 0,05 g; volume da solução do corante 50 mL; temperatura ambiente.

Tabela 15. Capacidade máxima de sorção para Mistura de bioissorventes com Violeta Cristal.

Adsorvente	30 mg L <sup>-1</sup>	50 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	200 mg L <sup>-1</sup>	300 mg L <sup>-1</sup>	400 mg L <sup>-1</sup>	500 mg L <sup>-1</sup>
<i>Salvinia In natura</i>	22,1	41,2	85,6	161,6	227	253	234
Mistura de bioissorventes	24,02	42,93	92,48	271,9	336,1	384,05	371,9

As tabelas 16 e 17 mostram as expressões das curvas da comparação dos dados experimentais com os modelos de Freundlich e Langmuir.

Tabela 16. Mistura bioissorvente- Freundlich.

Bioissorvente	Equação	R <sup>2</sup>
Mist bioisorv	$y = -500,3 * \exp (- x/195,2) + 432,7$	0,968
Freundlich	$y = 271,73 * \exp (- x/-458,99) - 253,63$	0,996

Tabela 17. Mistura bioissorvente- Langmuir.

Bioissorvente	Equação	R <sup>2</sup>
Mist bioissorv	$y = -500,3 * \exp (- x/195,2) + 432,7$	0,968
Langmuir	$y = 14,36 * \exp (- x/-449,9) - 14,5$	0,997

#### 5.5.4.2. Efeito do tempo de contato

O tempo de transferência de massa de corante para o bioissorvente foi avaliada por cinética de sorção como podemos verificar os resultados experimentais na figura 53 e tabela 18. Nos resultados apresentados para a sorção do corante violeta cristal com a mistura de bioissorventes, observa-se que nos 60 primeiros minutos ocorre uma sorção rápida e o sistema atinge a saturação em torno de 150 min, permitindo encontrar o tempo que o sistema tinge o equilíbrio para concentrações variadas de soluções de corante. Observando a curva do bioissorvente em contato com a solução de maior concentração observamos um aumento na relação mg de corante por grama de bioissorvente, assim espera-se que o processo de sorção do corante violeta cristal com a mistura de bioissorventes tende a ter uma maior sorção com o aumento da concentração do corante a ser tratado.

A combinação da característica das superfícies dos bioissorventes *Salvinia in natura* e *Pistia in natura* quando são misturados pode proporcionar um aumento de sítios ativos, aumentando o rendimento de sorção para a mistura de bioissorventes com o corante violeta cristal, além disso, também podemos avaliar a mobilidade das moléculas do corante devido à sua estrutura, que possibilita uma liberdade das vibrações axiais e angulares das ligações, melhorando o acesso aos sítios ativos do bioissorvente.

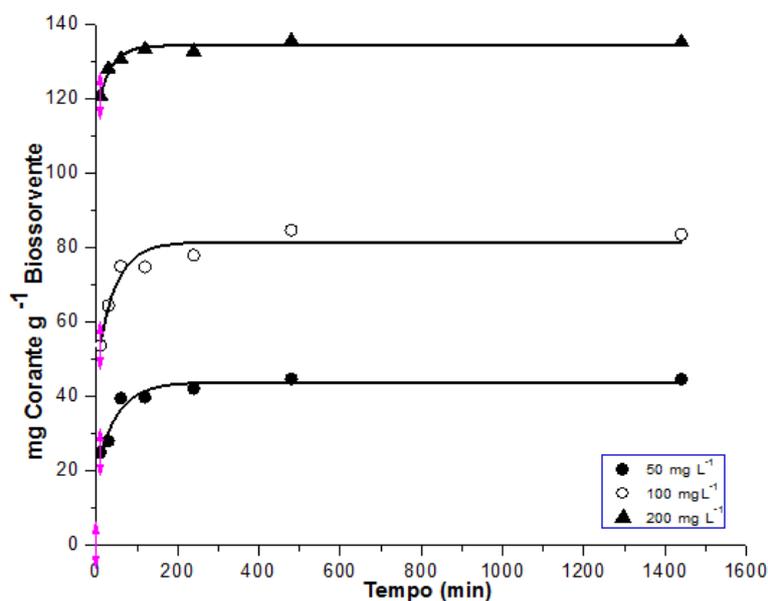


Figura 53. Cinética do violeta cristal na mistura de biossorvente Massa do biossorvente 0,2 g; volume da solução do corante 200 mL; temperatura ambiente.

Tabela 18. Cinética do corante Violeta Cristal com mist. de biossorvente.

Tempo	10 min	30 min	60 min	120 min	240 min	480 min	1440 min
(Salv + Pist)50 ppm	30,56	42,26	46	45,45	46	47,16	47,6
(Salv + Pist)100 ppm	69,04	76,78	95,53	92	95,56	92,78	97,26
(Salv + Pist)200 ppm	81	74,75	81,49	107,5	154,06	184,06	202,98

A cinética de sorção foi avaliada pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para mistura de biossorventes com o corante violeta cristal. De acordo com as tabelas 19 e 20, a cinética segue o modelo de pseudo-segunda ordem, onde os  $R^2$  das regressões são encontrados bem próximo da unidade. Para avaliarmos estes modelos foram construídos os gráficos de  $\log(q_{max} - q_t)$  vs  $t$  e  $t/q_t$  vs  $t$  para os respectivos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo a avaliação dos resultados de acordo com as regressões lineares por comparação entre os coeficientes de determinação ( $R^2$ ), que foram ajustados empregando-se o software Microcal ORINGIN 8.0.<sup>26,31,30</sup> (Os gráficos estão no Anexo 13)

Tabela 19. Pseudo-primeira ordem violeta cristal Mistura biossorventes.

Concentração	Equação	R <sup>2</sup>
50 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,001 x + 0,98	0,895
100 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,0008 x + 1,21	0,55
200 mg g <sup>-1</sup>	y = -0,0009x + 0,76	0,71

Tabela 20. Pseudo-segunda ordem violeta cristal Mistura biossorventes.

Concentração	Equação	R <sup>2</sup>
50 mg g <sup>-1</sup>	y = 0,022 x + 0,274	0,9998
100 mg g <sup>-1</sup>	y = 0,01 x + 0,11	0,9999
200 mg g <sup>-1</sup>	y = 0,0073x + 0,133	0,9999

#### 5.5.4.3. Efeito da Temperatura

De acordo com os resultados mostrados na tabela 21 e figura 54, a variação da temperatura altera o tempo em que o sistema entra em equilíbrio. Na temperatura de 25 °C o equilíbrio é atingido em torno de 150 min com uma sorção de 77,66 mgg<sup>-1</sup>, para temperatura de 35 °C o equilíbrio é mais rápido em torno de 60 min, com uma sorção de 69,4 mgg<sup>-1</sup> e na temperatura de 20°C o sistema só atinge o equilíbrio perto de 400 min de contato com uma sorção de 74,78 mgg<sup>-1</sup>. A variação da temperatura para 20°C ou 35°C não favorece o processo de sorção, mostrando que não ocorre uma correlação entre temperatura e eficiência na sorção, a temperatura de 25 ° C é que vai nos fornecer o melhor rendimento de sorção. Deste modo, experimentalmente, o processo de sorção vai ser a soma dos diferentes fenômenos envolvidos no processo e varia de acordo com o corante e o biossorvente utilizado.<sup>53</sup>

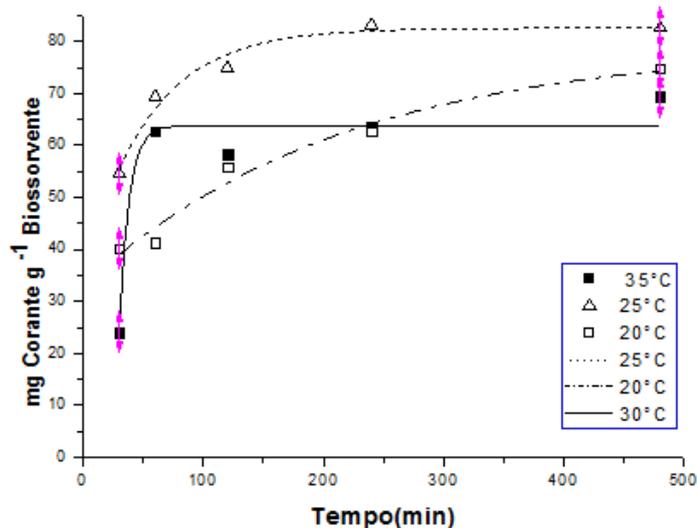


Figura 54. Variação da temperatura para a mistura de biossorvente e o violeta cristal. Massa do biossorvente 0,2g; volume da solução do corante 200mL; temperatura ambiente.

Tabela 21. Violeta Cristal 100 mg g<sup>-1</sup> com mistura de biossorventes.

Temperatura	30 min	60 min	120 min	240 min	480 min
35°C	24,08	62,84	58,38	63,6	69,44
25°C	45,62	64,14	66,65	75,80	77,66
20°C	40,16	41,31	55,87	62,67	74,78

### 5.5.5 Comparação dos resultados de sorção com os obtidos na literatura

Comparando os resultados obtidos nos testes de sorção do presente trabalho com os resultados da literatura, tabela 22, verifica-se que os resultados encontrados são bastante promissores.

Para o azul de metileno, foi encontrado na literatura uma capacidade máxima de 242 mgg<sup>-1</sup> (rejeito de chá), que é um pouco maior que o valor do presente estudo, 231,41mgg<sup>-1</sup>. Entretanto, o biossorvente do rejeito de chá passou por várias etapas de processamento, o que aumenta os custos de produção do biossorvente.

O violeta cristal apresentou uma capacidade máxima de sorção bem mais elevada que os valores encontrados na literatura.

O índigo de carmim foi o corante com a menor capacidade máxima. Entretanto, é importante ressaltar que por ser um corante aniônico, a sorção é difícil, visto que, grande parte dos biossorventes encontrados na literatura apresentam carga parcialmente negativa. Apesar da sorção para o corante índigo de carmim ser baixa, os resultados apresentados neste trabalho são bastante promissores, na literatura os valores encontrados para este corante foram bem baixos, cerca de 12 mg g<sup>-1</sup>.

Tabela 22. Comparação dos testes de sorção com a literatura.

Corante	Capacidade máxima (mgg <sup>-1</sup> ) nossos estudos	Capacidade máxima (mgg <sup>-1</sup> ) - Literatura
Azul de metileno ( <i>Salvinia sp.</i> )	231,41	62,5 (Casca de romã) 208,33 (Casca de arroz) <sup>54</sup> 242 (rejeito de chá quimicamente modificado) <sup>55</sup>
Violeta cristal ( <i>Salvinia sp.</i> )	258	60 (Algodão de paineira) <sup>56</sup>
Índigo de Carmim ( <i>Pistia stratiotes</i> )	41,2	12 (Sílica gel modificada) <sup>57</sup>

## 6. Conclusões

De acordo com os dados obtidos várias conclusões foram realizadas:

- Todos os bioissorventes utilizados adsorveram os corantes estudados, entretanto, houve variação na eficiência de sorção para os vários bioissorventes em relação aos corantes.
- Os bioissorventes obtidos da *Salvinia sp.* (*Salvinia in´natura*, *Salvinia HCl* e *Salvinia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*), foram eficientes na sorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal. Mas de todos os bioissorventes derivados da *Salvinia*, a *Salvinia in´natura* foi a mais eficiente, obtendo uma capacidade máxima de sorção de 231,41 mg g<sup>-1</sup> para o azul de metileno e 234 mg g<sup>-1</sup> para o violeta cristal.
- Os bioissorventes derivados da *Salvinia* não apresentaram bom desempenho na sorção do corante índigo de carmim.
- Os bioissorventes obtidos a partir da *Pistia stratiotes* não foram eficientes na sorção dos corantes violeta cristal e azul de metileno, entretanto, foram eficientes na sorção do corante índigo de carmim. Dentre todos os bioissorventes estudados, a *Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* apresentou o melhor desempenho na sorção do índigo de carmim, obtendo uma capacidade máxima de sorção de 41,2 mg g<sup>-1</sup>.
- Os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo segunda-ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais, conseqüentemente, confirmando que o controle do mecanismo de velocidade é a sorção química (reação química).
- Para o sistema em estudo, a isoterma de Freundlich forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais de sorção para os corantes Azul de Metileno e Violeta Cristal mostrando que a sorção ocorre em multicamadas enquanto que o corante índigo de carmim se ajustou melhor ao modelo de Langmuir onde ocorre uma sorção em monocamada.
- O estudo mostrou que os bioissorventes obtidos das macrófitas aquáticas *Salvinia sp.* e *Pistia stratiotes* podem ser utilizados para remoção dos corantes índigo de carmim, azul de metileno e violeta cristal. Sendo um material de baixo custo e facilmente encontrado na natureza, de alta produtividade sem necessidade de muitas modificações.

pois, após seco e triturado é facilmente embalado, armazenado e estocado, sendo necessário apenas o tratamento com ácido para o corante índigo de carmim.

## 7. Referência

- 1- OLIVEIRA, P. S. A. **Remoção de azul de metileno numa coluna de sorção com enchimento de casca de noz carbonizada.** 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2009. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/60467/1/000136515.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 2- DURAL, M. U. et al. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 77-85, Mar. 2011.
- 3- SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por sorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** 1998. 100 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998. Disponível em: <<http://www2.enq.ufsc.br/teses/m039.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 4- ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. Descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, Araraquara, v. 29, n. 174, p. 61-71, 2001. Disponível em: <<http://cienciahoje.uol.com.br/revista-ch/revista-ch-2001/174/>>. Acesso em: 21 fev. 2013.
- 5- CLARKE, E. A.; ANLIKER, R. Safety in use of organic colorants: health and safety aspects. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, West Yorkshire, Uk, v. 1, n. 14, p. 84-89, 1984.
- 6- MONEGO, M. L. C. **Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil.** 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007. Disponível em: <<http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/dissertacoes/MONEGO,%20Maurici%20Luzia%20Charnevski%20Del.pdf>>. Acesso em 17 de jan. 2013.
- 7- CRISTINO, W. **Tratamento de efluente têxtil contendo corante reativo violeta 5: comparação entre os processos oxidativos avançados irradiados e não irradiados.** 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos) – Escola

- de Engenharia Mauá, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2006. Disponível em: <<http://www.maua.br/biblioteca/dissertacoes-area-concentracao/id/2>>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 8- ROBLES, J. O.; REGABULTO, J. R. **The engineering of pt/carbon catalyst preparation:** for application on proton exchange fuel cell membrane. Chicago: University of Illinois, 2004. Disponível em: <[http://www.uic.edu/labs/AMReL/NSFREU2004/Presenations2004/Final%20Presentation\\_Jaime%20Robles.pdf](http://www.uic.edu/labs/AMReL/NSFREU2004/Presenations2004/Final%20Presentation_Jaime%20Robles.pdf)>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 9- HASAN, S. H.; RANJAN, D.; TALAT, M. **Water hyacinth biossorbentes (whb) for the biosorption of hexavalent chromium optimization of process parameters Bioresources,** Raleigh, Nc, v. 2, n. 5, p. 563-575, 2010. Disponível em: <[http://www.academia.edu/attachments/6632903/download\\_file](http://www.academia.edu/attachments/6632903/download_file)>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 10- GEADA, O. M. R. N. D. **Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho.** 2006. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2006. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12355/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 11- LAVARDA, Fábio Luciano. **Estudo do potencial de biossorção dos íons CD (II), CU (II) E ZN (II) pela macrófita Eichhornia crassipes.** 2010. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010. Disponível em: <[http://cac-php.unioeste.br/pos/media/File/eng\\_quimica/fabio.pdf](http://cac-php.unioeste.br/pos/media/File/eng_quimica/fabio.pdf)>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 12- RUBIO, J. et al. Plantas aquáticas: sorventes naturais. **Ciência Hoje,** São Paulo, v. 35, n. 205, p. 68-71, jul. 2004. Disponível em: <[http://www.ufrgs.br/ltm/attachments/142\\_plantas%20aqu%C3%A1ticas-sorventes%20naturais.pdf](http://www.ufrgs.br/ltm/attachments/142_plantas%20aqu%C3%A1ticas-sorventes%20naturais.pdf)>. Acesso em: 21 fev. 2013.
- 13- SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Sorption of heavy metal ions by the non living biossorbentes of freshwater macrophytes. **Environmental Science & Tecnology,** v. 33, n. 13, p. 2213-2217, 1999.

- 14- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIR, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, São Paulo, v. 3, n. 28, p. 433-437, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n3/24132.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 15- SANTOS, S. C. R. **Sorção de corantes têxteis em materiais naturais e residuais de matriz inorgânica**. 2009. 194 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2009. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/58825/1/000137663.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2013.
- 16- POGGERE, P. A. et al. Azul de metileno: propriedade e tratamentos. In: ENCONTRO DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA, 3., 2011. **Anais...** Toledo: UTFPR, 2001. Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-do-endict-encontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iii-endict/AZUL%20DE%20METILENO%20PROPRIEDADES%20E%20TRATAMENTOS.pdf>>. Acesso em: 21 maio 2013.
- 17- FREITAS, A. F.; MENDES, M. F.; COELHO, G. L. V. Estudo termodinâmico da sorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado. *Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra*, Seropédica, RJ: EDUR, v. 24, n. 1-2, p. 28-42, jan-dez., 2005. Disponível em: <http://www.editora.ufrj.br/revistas/exatas/rce/v24n1-2/3.pdf>. Acesso em: 27 out. 2013;
- 18- MINATTI, E. **Isotermas de sorção**: [texto de aula]. [S.l.: s.n., 20-?]. Disponível em: <[http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/aulas/qmc5409/extra/qmc5409\\_isoterma\\_adsorcao.html](http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/aulas/qmc5409/extra/qmc5409_isoterma_adsorcao.html)>. Acesso em: 16 jan. 2018.
- 19- MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2039-2045, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000800011&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000800011&script=sci_arttext)>. Acesso em: 30 mar. 2013.
- 20- CORANTE VIOLETA GENCIANA: ficha de informação de segurança de produto químico. Barbacena: Renylab Química e Farmacêutica, 2005. Disponível em:

- <[http:// www.cpact.embrapa.br/fispq/pdf/VioletadeGenciana.pdf](http://www.cpact.embrapa.br/fispq/pdf/VioletadeGenciana.pdf)>. Acesso em: 30 mar. 2013
- 21- BRASIL. Lei nº 12.305 de agosto de 2010. Institui a política nacional de resíduos sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm)>. Acesso em: 18 maio 2013.
- 22- SILVA FILHO, M. N. Produtos químicos utilizados na indústria têxtil e a questão ecológica. **Química têxtil**, São Paulo, v. 17, n. 36, p. 11-16, 1994.
- 23- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. 18 ed. São Paulo, CETESB, 1993.
- 24- ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para sorção de Cádmi. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 1, n. 27, p. 113-118, jan./mar. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n1/19.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 25- GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 1, n. 23, p. 71-78, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 26- ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de araucária angustifolia como biossorvente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/13665/000651967.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 18 mar. 2013.
- 27- RIBEIRO, T. M. H. **Sorção de petróleo no biossorvente seco do macrófito aquático *Salvinia Herzigii* dela Sota**. 2000. 155 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/17734>>. Acesso em: 18 mar. 2013.
- 28- BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso de bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo de efluentes**. 2006. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Pós-graduação em Engenharia

- Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006. Disponível em: <[http://www.bdtd.ufu.br/tde\\_arquivos/12/TDE-2006-05-10T065115Z-204/Publico/PCBrandaoDISSPRT.pdf](http://www.bdtd.ufu.br/tde_arquivos/12/TDE-2006-05-10T065115Z-204/Publico/PCBrandaoDISSPRT.pdf)>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 29- KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n1/10428.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2013.
- 30- CARDOSO, N. F. **Sorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. 2012. 68 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/63143>>. Acesso em: 18 mar. 2013.
- 31- MONTANHER, S. F. **Utilização do bagaço de laranja como material adsorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009. 135 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009. Disponível em: <<http://www.pqu.uem.br/arquivos/documentos/do033c.pdf>>. Acesso em: 26 jan. 2013.
- 32- COSTA, C.A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Plantas Aquáticas: uma Alternativa Moderna para Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais. Rio Grande do Sul, UFRGS, **Revista de Engenharia Sanitária**, 2000 . Disponível em: [http://www.ufrgs.br/lum/attachments/159\\_Plantas-ABES.pdf](http://www.ufrgs.br/lum/attachments/159_Plantas-ABES.pdf), acesso em 20 de novembro de 2013.
- 33- THOMÉ, L. C. P. **Bioacumulação de íons de Pb+2 na macrófita Salvinia Auriculata**. 2008. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008. Disponível em: <[http://projetos.unioeste.br/pos/media/File/eng\\_quimica/luciara\\_ciane\\_port-thome.pdf](http://projetos.unioeste.br/pos/media/File/eng_quimica/luciara_ciane_port-thome.pdf)>. Acesso em: 05 de janeiro de 2013.
- 34- SCHNEIDER, I. A. H. Plantas aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas. In: PRÊMIO JOVEN CIENTISTA, 19., 2003, Porto Alegre. **Água Fonte de Vida**. Porto Alegre: UFRGS, 2003. Disponível em: <[http://www.ufrgs.br/lum/attachments/115\\_Ivo-Trabalho1.pdf](http://www.ufrgs.br/lum/attachments/115_Ivo-Trabalho1.pdf)>. Acesso em: 21 fev. 2013.
- 35- VIEIRA, A. C. **Caracterização da biossorventes proveniente de resíduos agrícolas**. 2012. 56 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Ciências Exatas e

- Biológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012. Disponível em:  
<[http://cacphp.unioeste.br/pos/media/File/energia\\_agricultura/pdf/Dissertacao\\_Ana\\_C\\_Vieira.pdf](http://cacphp.unioeste.br/pos/media/File/energia_agricultura/pdf/Dissertacao_Ana_C_Vieira.pdf)>. Acesso em: 19 jan. 2013.
- 36- COSTA, J. M. et al. Produção de biossorventes da macrófita aquática *Salvinia auriculata* sob interação com *Pistia stratiotes* e *Eichornia crassipes*. In: CONGRESSO SUL BRASILEIRO DE PRODUÇÃO ANIMAL SUSTENTÁVEL, 1., 2010, Chapecó. **Anais...** Chapecó: UNIOESTE, 2010. Disponível em: <[www.gemaq.org.br/upload/2010070610412267.pdf](http://www.gemaq.org.br/upload/2010070610412267.pdf)>. Acesso em: 21 fev. 2013.
- 37- FABRÍCIO, T. N. R., et al. Produção de biossurfactante e biodegradação no cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com corante azul de metileno. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 5., 2010, Maceió. **Anais...** Maceió: IFAL, 2010. Disponível em: <<http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/1280/821>>. Acesso em: 28 mar. 2013.
- 38- CAZETTA, A.L. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 117-125, Oct. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711010163>>. Acesso em: 21 fev. 2013.
- 39- CENGIZ, S.; TANRIKULU, F.; AKSU, S. An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: *Posidonia oceanica* (L.). **Chemical Engineering Journal**, v. 189/190, p. 32-40, May. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712002100>>. Acesso em: 21 fev. 2013.
- 40- RIBEIRO, T. M. H. **Sorção de petróleo no biossorvente seco do macrófito aquático *Salvinia Herzigii* dela Sota**. 2000. 155 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/17734>>. Acesso em: 18 mar. 2013.
- 41- COOPER, P. Removing color from dyehouse waste waters: a critical review of technology available. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 109, n. 3, p. 97-100, Mar. 1993.

- 42- ZEFERINO, L. F.; FREITAS, P. A. M. Estudo cinético da sorção do corante Indigo Blue ( 2,2 - BIS - 2,3 - DIIDRO - 3 - OXOINDOLILIDENO) em Fibras de Casca de coco verde (COCOS NUCIFERA L). [S.l.: s.n., 20-?]. Disponível em: <[www.maua.br/arquivos/index/h/e3ca10d5830a5a5a9c99801926e39b1c](http://www.maua.br/arquivos/index/h/e3ca10d5830a5a5a9c99801926e39b1c)>. Acesso em 27 out. 2013.
- 43- KIMURA, I. Y. et al. Avaliação da capacidade de sorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. *Acta Scientiarum*, v. 22, n. 5, p. 1161-1166, 2000. Disponível em: <<http://www.periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/3003/0>>. Acesso em: 21 fev. 2013.
- 44- CHAVES, K. O. et al. Sorção de índigo carmim em biossorventes mortas de *Aspergillus Niger*. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 4, p. 351-355, out./dez. 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v13n4/a01v13n4.pdf>>. Acesso em: 27 nov. 2013.
- 45- CAVAS, L. et al. Thomas and artificial neural network models for the fixed-bed adsorption of methylene blue by a beach waste *Posidonia oceanic* (L.) dead leaves. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 557-562, July 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711004827>>. Acesso em: 21 fev. 2013.
- 46- KIELING, A.G.; Moraes, C.A.M.; Brehm, F.A. Utilização de Cinza de Casca de arroz na remoção de cromo hexavalente. *Estudos Tecnológicos*, vol. 5, nº 3, p. 351-362
- 47- SANTOS, E. G.; ALSINACHEZ, O. L. S.; SDILVA, F. L. H. Desempenho de Biomassas na Sorção de Hidrocarbonetos Leves em Efluentes Aquosos. **Química Nova**, Campina Grande, v. 30, n. 2, p.327-331, 31 maio 2006. Mensal. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000200017&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000200017&script=sci_arttext)>. Acesso em: 10 jan. 2014.
- 48- OLIVEIRA, A. P. et al. Aproveitamento da Macrófita *Salvinia sp.* e do palito de erva-mate como materiais adsorventes de corante. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, 2., 2011, Foz do Iguaçu. **Anais...** [s.l.]: Sociedade Brasileira dos Especialistas em Resíduos das Produções

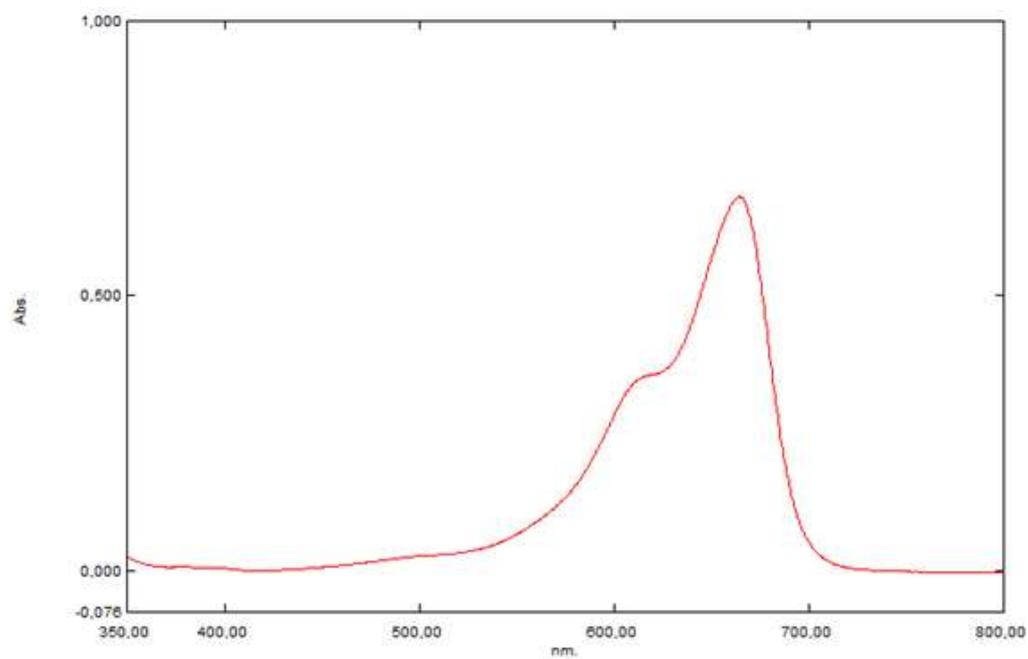
- Agropecuária e Agroindustrial, 2011. Disponível em: <<http://www.sbera.org.br/2sigera/obras/t162.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 49- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Espectrometria no infravermelho. In: \_\_\_\_\_. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2000. cap. 3, p. 67-103.
- 50- OFOMAJA, A. E. Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre. **Chemical Engineering Journal**, v. 126, n. 1, p. 35-43, Feb. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589470600338X>>. Acesso em: 21 fev. 2013.
- 51- ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para sorção de Cádmiio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 1, n. 27, p. 113-118, jan./mar. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n1/19.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 52- OFOMAJA, A. E. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia ( *Mansina altissima*) wood sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1, p. 85-95, Oct. 2006. Acesso em: 08 fev 2014
- 53- DURAL, M. U.; Cavas, L.; Papageorgiou, S.K.; Katsaros, F.k. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**. v. 168, p. 77/85. Dec. 2010
- 54- G. McKay, J.F. Porter, G.R. Prasad, The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, *Water Air Soil Pollut.* 114 (1999) 423–438.
- 55- NASUHA, N. Hameed, B.H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chemical Engineering Journal*. 166 (2011) 783-786.
- 56- LANDA, Gabriela Albara; DIAS, Silvio Luis Pereira. **Paina como material adsorvente para a remoção do corante Violeta Cristal de soluções aquosas**. In: SEARCH FILTER IN XXII SCIENTIFIC INITIATION MEETING, 22., 2010, Porto Alegre. Porto Alegre, Rs: Lume Repositório Digital, 2010. v. 1, p. 18 - 22.

Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/45410>>. Acesso em: 14 jan. 2014.

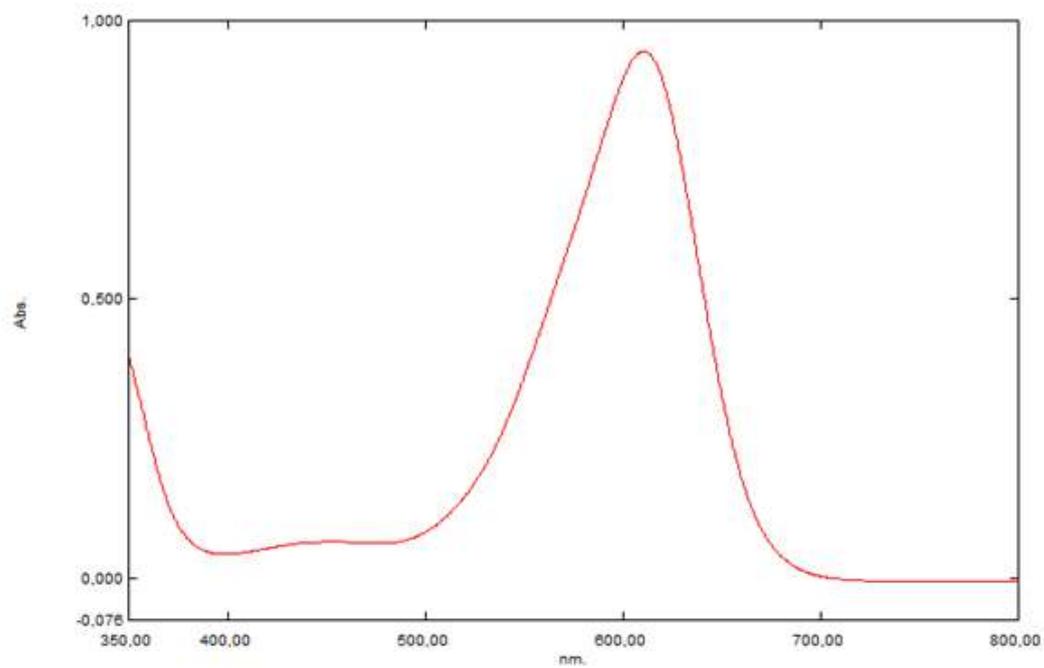
- 57- CRUZ, M. R., Farias, R. S.; Luz, M. R.; Buarque, H.L.B. Cinética da sorção em sílica gel tratada com apts e da degradação fotolítica de índigo carmim. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 5., 2010, Maceió. **Anais eletrônicos...** Maceió: CONNEPI, 2010. Disponível em: <<http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/1777/571>>. Acesso em: 12 fev. 2014.

## Anexo 1

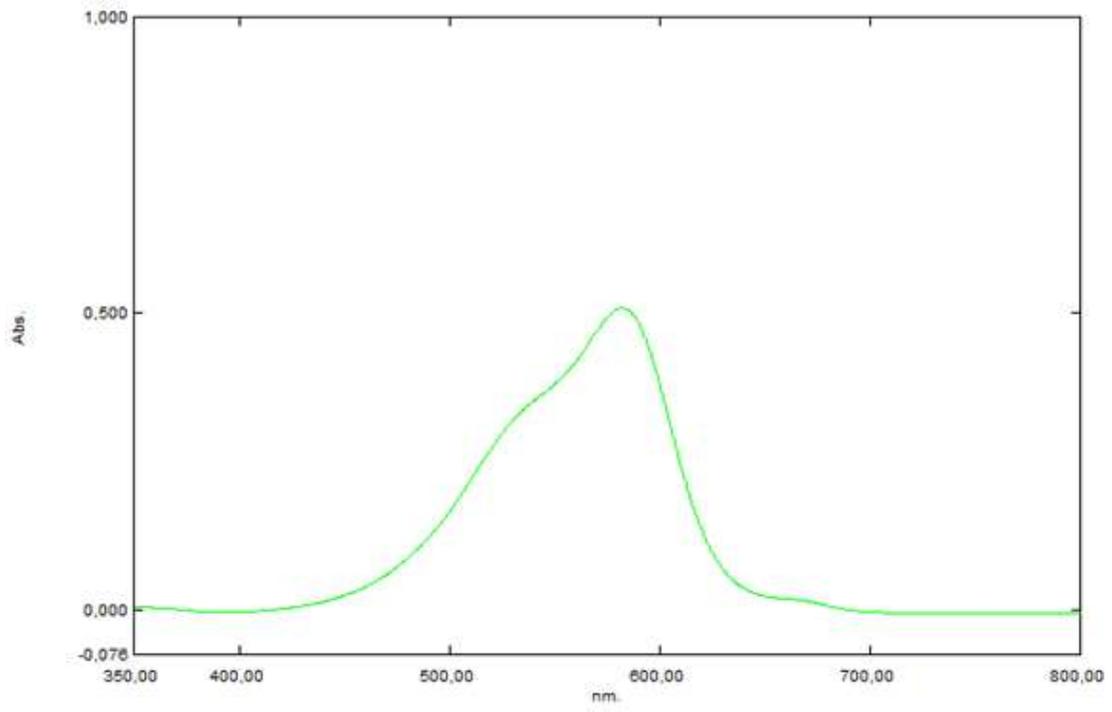
Gráficos da varredura de comprimento de onda na faixa de 350 à 800 nm para os corantes



Azul de Metileno



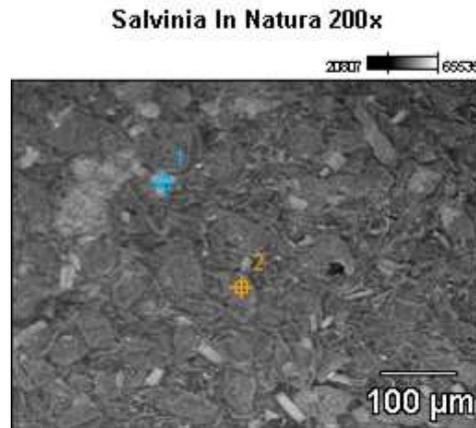
Índigo Carmim



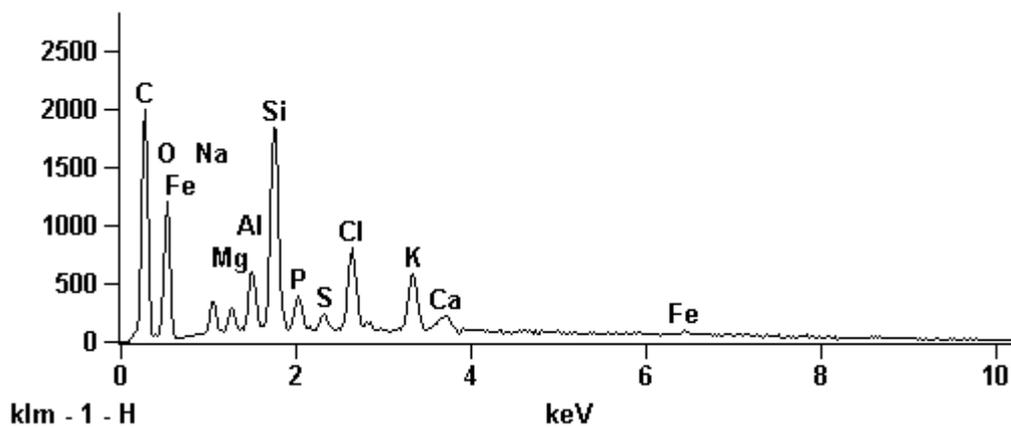
Violeta Cristal

## Anexo 2

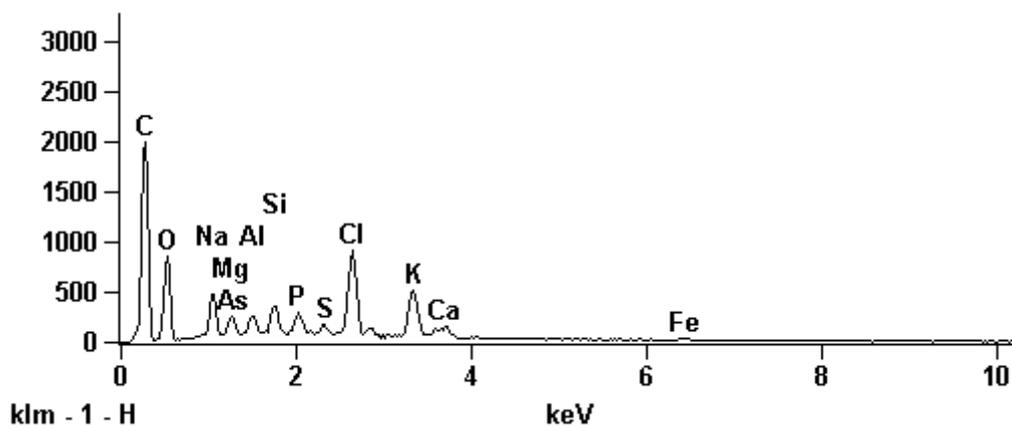
**EDS - Energy dispersive x-ray detector** - detecção dos elementos químicos presentes nos biossorventes.



Avaliação dos pontos 1 e 2 (aumento de 200 vezes)



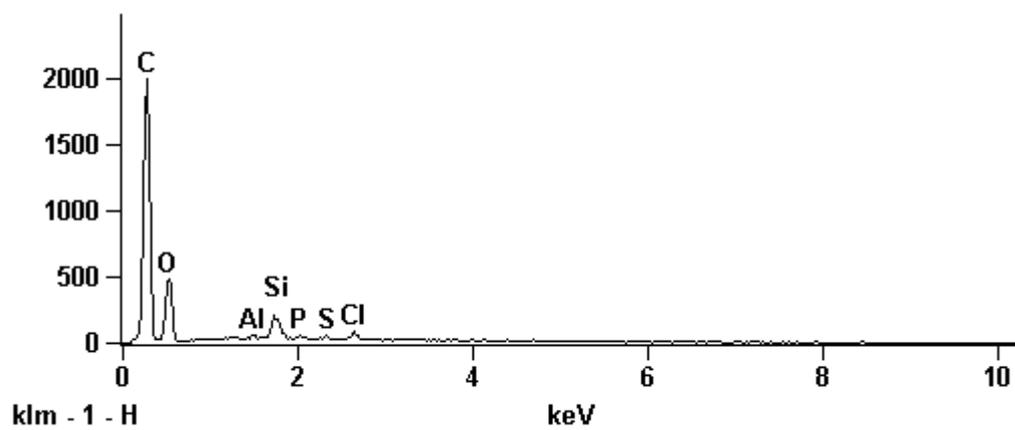
Elementos presentes no ponto 1 no biossorvente *Salvinia in natura*



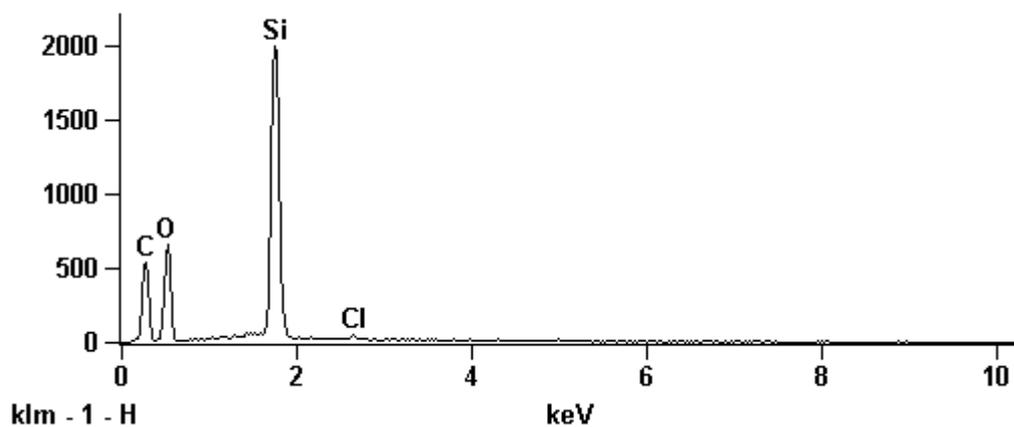
Elementos presentes no ponto 2 no biossorvente *Salvinia In natura*



Avaliação dos pontos 1 e 2 (aumento de 200 vezes)

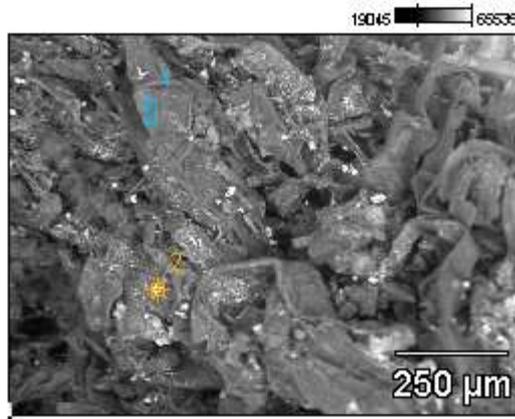


Elementos presentes no ponto 1 no biossorvente *Salvinia HCl*.

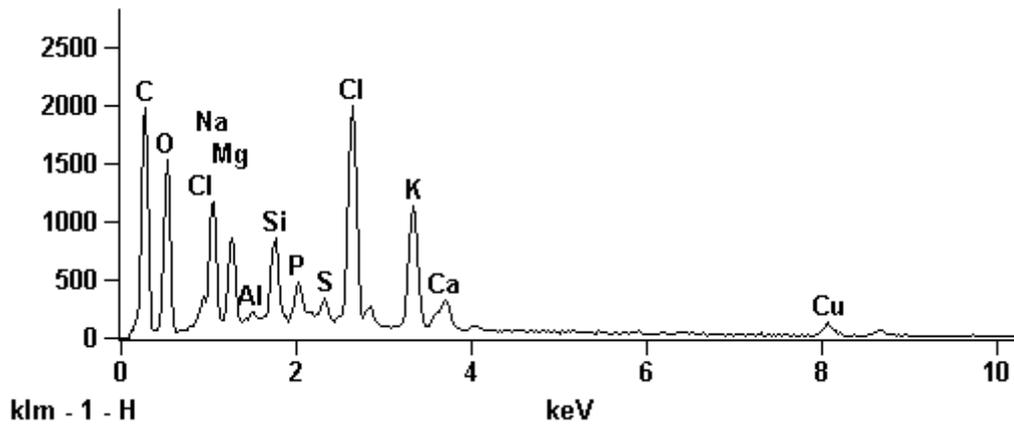


Elementos presentes no ponto 2 no biossorvente *Salvinia HCl*.

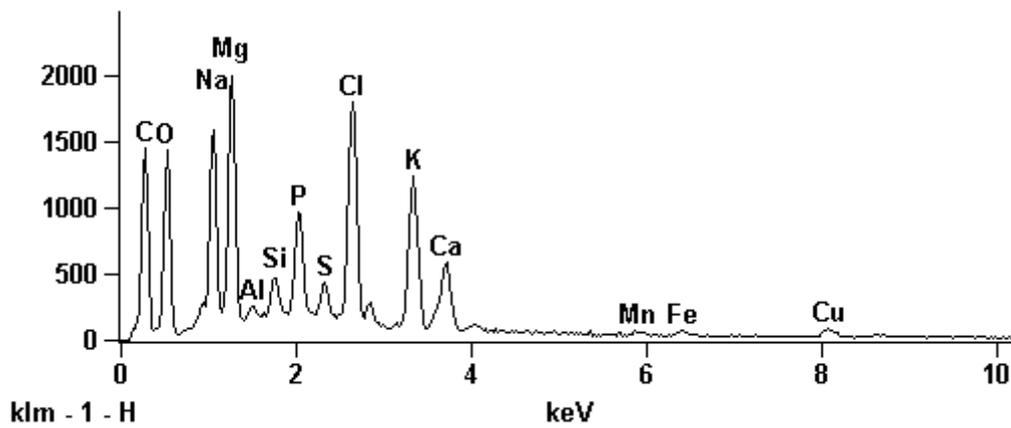
Pistia in natura 200x 1



Avaliação dos pontos 1 e 2 (aumento de 200 vezes)

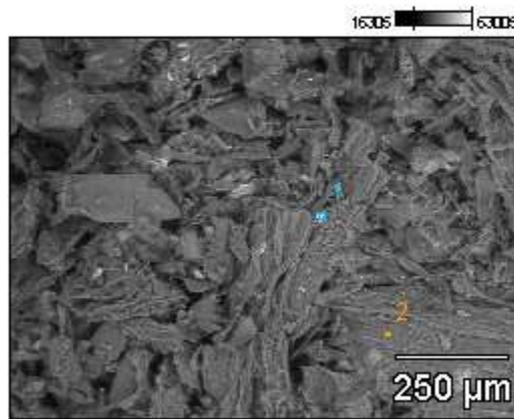


Elementos presentes no ponto 1 no biossorvente *Pistia In natura*

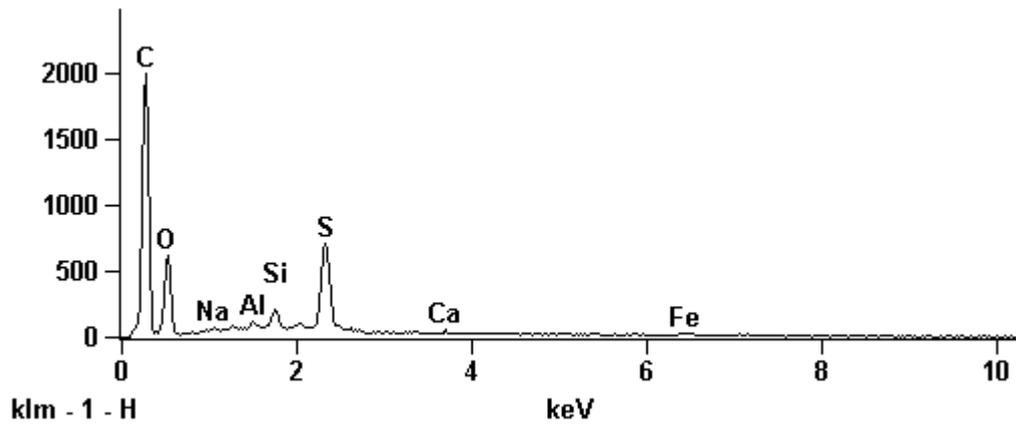


Elementos presentes no ponto 2 no biossorvente *Pistia In natura*.

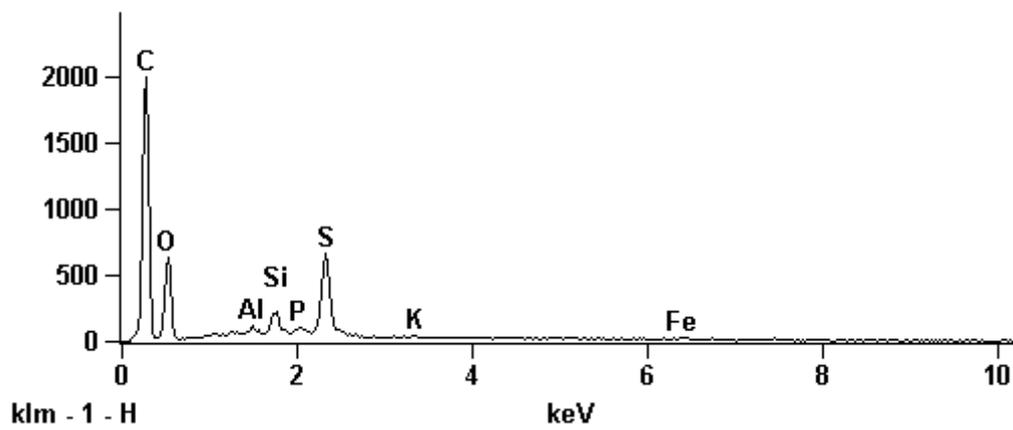
Pistia H2SO4 200x 1



Avaliação dos pontos 1 e 2 (aumento de 200 vezes)



Elementos presentes no ponto 1 no bioissorvente *Pistia HCl*



Elementos presentes no ponto 2 no bioissorvente *Pistia HCl*

### Anexo 3

#### Tabela dos testes preliminares de sorção

##### Azul Metileno (concentrações finais mgL<sup>-1</sup>)

<b>Concentração Inicial</b>	<b>10mgL<sup>-1</sup></b>	<b>20mgL<sup>-1</sup></b>	<b>30mgL<sup>-1</sup></b>
<i>Salvinia in nat</i>	0,77	0,90	0,61
<i>Salvinia HCl</i>	0,40	0,58	0,49
<i>Salvinia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0,83	0,25	0,48
<i>Pistia in nat</i>	1,92	3,18	2,85
<i>Pistia HCl</i>	0,89	2,83	3,83
<i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	1,04	2,17	3,23
Carvão Ativado	0,61	1,13	1,99

##### Índigo Carmim (concentrações finais mgL<sup>-1</sup>)

<b>Concentração Inicial</b>	<b>30 mgL<sup>-1</sup></b>	<b>50 mgL<sup>-1</sup></b>	<b>75 mgL<sup>-1</sup></b>
<i>Salvinia in'nat</i>	31,13	50,90	64,20
<i>Salvinia HCl</i>	2,10	17,82	29,25
<i>Salvinia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0,44	4,95	30,58
<i>Pistia in'nat</i>	24,87	37,13	26,52
<i>Pistia HCl</i>	0,00	0,20	5,68
<i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0,00	0,27	0,35
Carvão Ativado	13,25	30,84	39,82

##### Violeta Cristal (concentrações finais mgL<sup>-1</sup>)

<b>Concentração Inicial</b>	<b>20 mgL<sup>-1</sup></b>	<b>30 mgL<sup>-1</sup></b>	<b>40 mgL<sup>-1</sup></b>
<i>Salvinia in''nat</i>	1,83	2,32	2,93
<i>Salvinia HCl</i>	0,54	0,56	0,70
<i>Salvinia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0,51	0,56	0,51
<i>Pistia in''nat</i>	3,00	3,65	4,42
<i>Pistia HCl</i>	1,33	1,99	2,70
<i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0,89	1,34	1,79
Carvão Ativado	4,95	16,44	22,18

## Anexo 4:

### Capacidade máxima de sorção dos corantes.

#### **Equações das curvas capacidade máxima do corante Azul Metileno**

Biossorvente	Equação	R <sup>2</sup>
<i>Salv. in natura</i>	$y = - 365,63 * \exp(- x/467,08) + 367,17$	0,978
<i>Salvília HCl</i>	$y = -150,29 * \exp(- x/268,11) + 170,88$	0,954

#### **Equações das curvas capacidade máxima do corante Violeta Cristal**

Biossorvente	Equação	R <sup>2</sup>
<i>Salv. in natura</i>	$y = - 324,68 * \exp (- x/222,6) + 300,65$	0,987
<i>Salvília HCl</i>	$y = - 190,96 * \exp (- x183,4) + 171,59$	0,955

## Anexo 5:

### Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich do Azul de Metileno e Violeta Cristal

#### Azul de Metileno (concentrações finais mgL<sup>-1</sup>)

mg L <sup>-1</sup>	30	50	100	200	300	400	500
<i>Salv. in natura</i>	26,4	40,7	71,6	112,5	184,58	225,22	231,41
<i>Lang. Salv in</i>	0,09	1,13	1,77	7,06	10,63	13,04	16,48
<i>Freud Salv in</i>	33,05	35,05	88,3	106,1	154,38	231,74	278,58

#### Azul Metileno

Biossorvente	equação	R <sup>2</sup>
<i>Salvânia in natura</i>	$y_A = 0,4687x + 21,689$	0,96
<i>Lang. Salv In</i>	$y_L = 0,02x - 1,23$	0,94
<i>Freud Salv In</i>	$y_F = 0,5174 x + 15,6798$	0,98

#### Violeta Cristal (concentrações finais mgL<sup>-1</sup>)

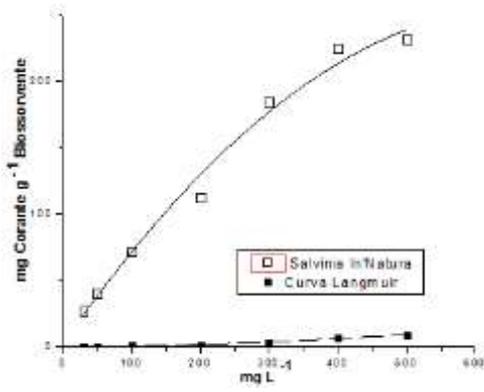
mg L <sup>-1</sup>	30	50	100	200	300	400	500
<i>Salv. in natura</i>	22,1	41,2	85,6	161,6	227	258	254
<i>Lang. Salv in</i>	0,08	0,10	0,17	2,82	3,90	5,17	7,53
<i>Freud Salv in</i>	36,4	41,1	50,4	163,7	194,5	230,7	310,43

#### Tabela 4.4: Violeta Cristal

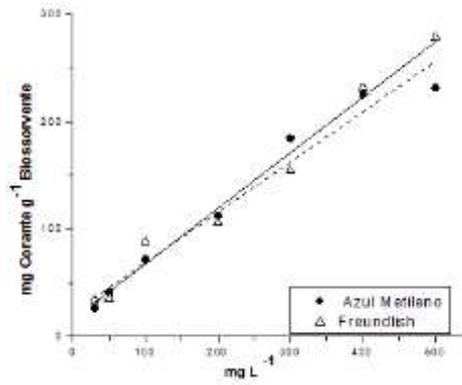
Biossorvente	equação	R <sup>2</sup>
<i>Salv. in natura</i>	$y_{in} = 0,53 x + 29,47$	0,92
<i>Lang. Salv in</i>	$y_L = 0,016 x - 0,77$	0,98
<i>Freud Salv in</i>	$y_F = 0,58 x + 14,93$	0,97

## Anexo 6:

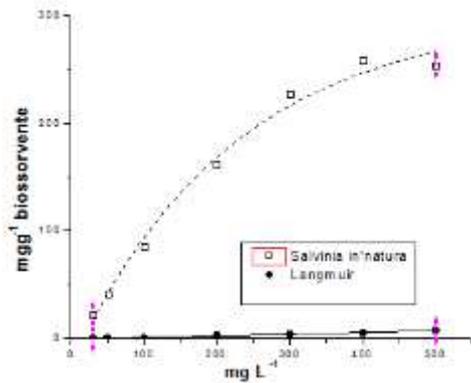
### Gráficos de Langmuir e Freundlich dos Corantes Azul Metileno e Violeta Cristal



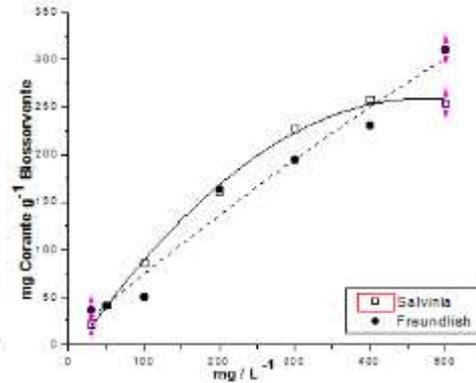
Modelo Langmuir/Azul Metileno



Modelo Freundlich/Azul Metileno



Modelo Langmuir/Violeta Cristal



Modelo Freundlich/ Violeta Cristal

## Anexo 7:

### Tabelas da Cinética dos Corantes Azul Metileno e Violeta Cristal

#### **Cinética do corante Azul Metileno** (concentrações finais mgL<sup>-1</sup>)

tempo	10 min	30 min	60 min	120 min	240 min	480 min	1440 min
<i>Salv in 'nat</i> 50 mgL <sup>-1</sup>	42	45,61	45,62	46,28	46,18	46,36	46,44
<i>Salv in 'nat</i> 100 mgL <sup>-1</sup>	47,26	64,47	71,74	75,61	78,8	80,64	80,05
<i>Salv in 'nat</i> 200 mgL <sup>-1</sup>	92,82	112,63	133,86	169,33	184,9	214,4	219,88

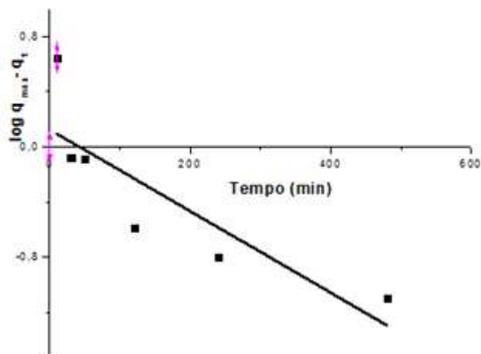
#### **Cinética do corante Violeta Cristal** (concentrações finais mgL<sup>-1</sup>)

tempo	10 min	30 min	60 min	120 min	240 min	480 min	1440 min
<i>Salv in 'nat</i> 50 mgL <sup>-1</sup>	30,56	42,26	46	45,45	46	47,16	47,6
<i>Salv in 'nat</i> 100 mgL <sup>-1</sup>	69,04	76,78	95,53	92	95,56	92,78	97,26
<i>Salv in 'nat</i> 200 mgL <sup>-1</sup>	81	74,75	81,49	107,5	154,06	184,06	202,98

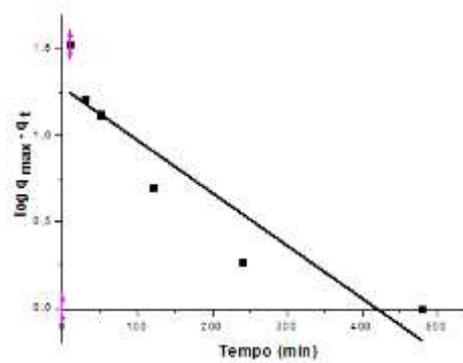
## Anexo 8:

### Gráficos e Tabelas dos modelos cinéticos Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem. (Azul Metileno)

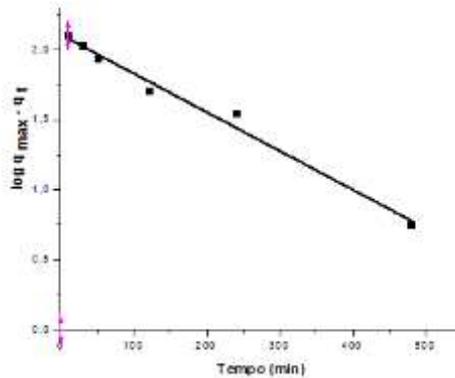
Gráficos Pseudo-Primeira Ordem do Corante Azul de Metileno.



**Cinética Pseudo-primeira ordem Azul Metileno 50 mg L<sup>-1</sup>**

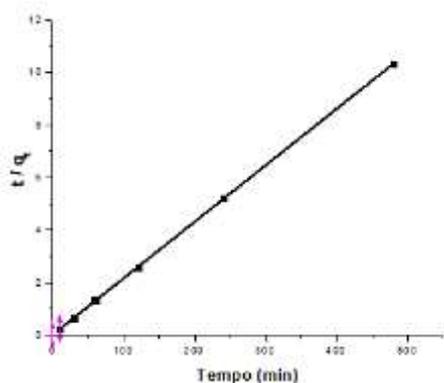


**Cinética Pseudo-primeira ordem Azul Metileno 100 mg L<sup>-1</sup>**

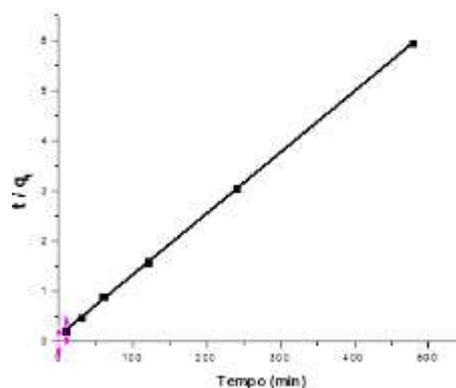


**Cinética Pseudo-primeira ordem Azul Metileno**

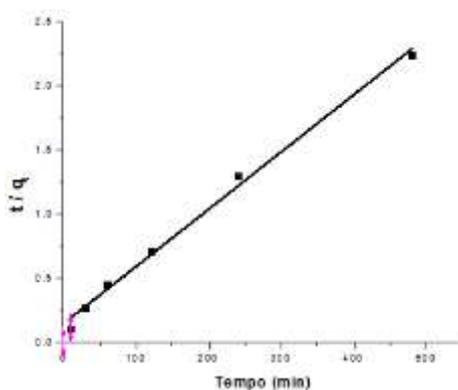
## Gráficos Pseudo-Segunda Ordem do Corante Azul de Metileno



**Cinética Pseudo-segunda ordem  
Azul Metileno 50 mg L<sup>-1</sup>**



**Cinética Pseudo-segunda ordem  
Azul Metileno 100 mg L<sup>-1</sup>**



**Cinética Pseudo-segunda ordem Azul Metileno 200 mg L<sup>-1</sup>**

### Pseudo-Primeira Ordem Azul Metileno (regressões)

Concentração	Equação	R <sup>2</sup>
50 mgL <sup>-1</sup>	$y = -0,003 x + 0,1338$	0,7283
100 mgL <sup>-1</sup>	$y = -0,003 x + 1,27$	0,8303
200 mgL <sup>-1</sup>	$y = -0,0015 x + 1,934$	0,9101

### Pseudo-Segunda ordem Azul Metileno (regressões)

Concentração	Equação	R <sup>2</sup>
50 mgL <sup>-1</sup>	$y = 0,0215x + 0,0206$	1
100 mgL <sup>-1</sup>	$y = 0,0124x + 0,0856$	0,9999
200 mgL <sup>-1</sup>	$y = 0,0044x + 0,1476$	0,9994

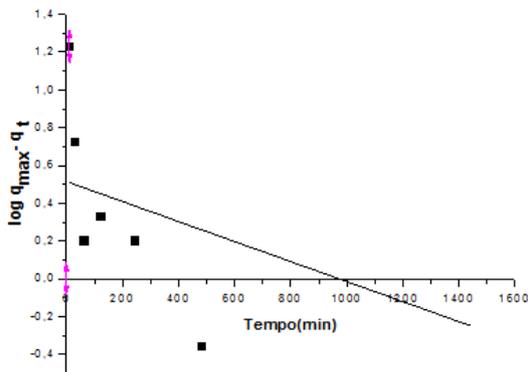
Pseudo -Primeira ordem Violeta Cristal (regressões)

Concentração	Equação	R <sup>2</sup>
50 mgL <sup>-1</sup>	y = -0,0025 x + 0,79	0,70
100 mgL <sup>-1</sup>	y = - 0,0033x + 0,196	0,335
200 mgL <sup>-1</sup>	y = -0,0015x + 2,11	0,9876

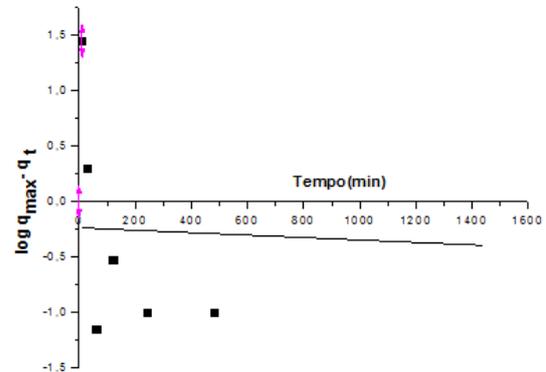
Segunda ordem Violeta Cristal (regressões)

Concentração	Equação	R <sup>2</sup>
50 mgL <sup>-1</sup>	y = 0,02 x + 0,112	0,9999
100 mgL <sup>-1</sup>	y = 0,0102 x + 0,517	0,9999
200 mgL <sup>-1</sup>	y = 0,004 x + 0,347	0,9995

Gráficos Pseudo-Primeira Ordem do Corante Violeta Cristal.

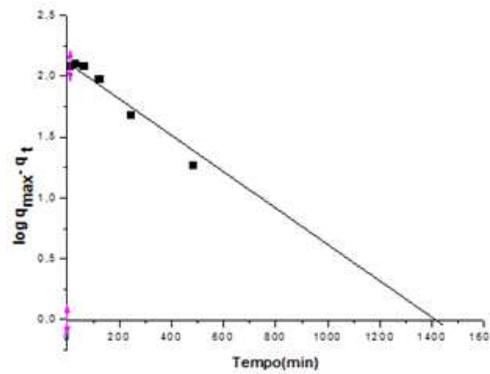


Cinética Pseudo-primeira ordem Violeta Cristal 50 mg L<sup>-1</sup>



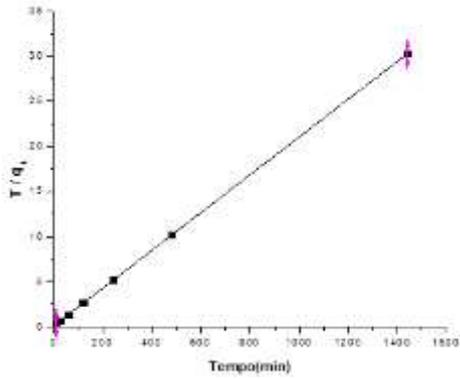
Cinética Pseudo-primeira ordem Violeta Cristal 100 mg L<sup>-1</sup>

1

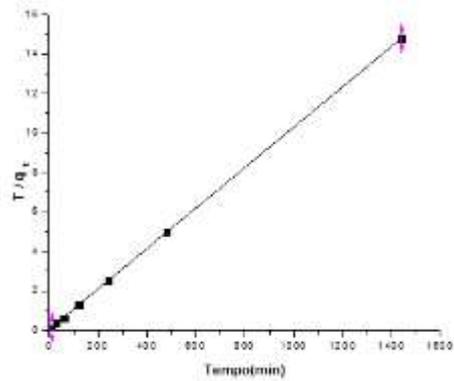


Cinética Pseudo-primeira ordem Violeta Cristal 200 mg L<sup>-1</sup>

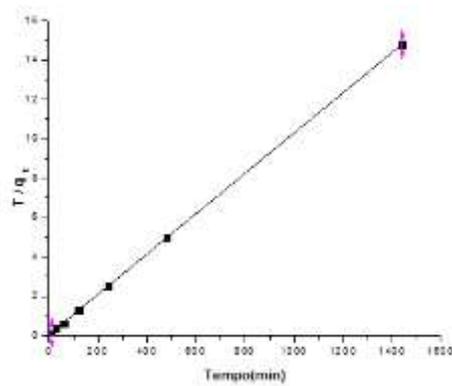
## Gráficos Pseudo-Segunda ordem do Corante Violeta Cristal.



**Cinética Pseudo-segunda  
ordem Violeta Cristal 50 mg L<sup>-1</sup>**



**Cinética Pseudo-segunda  
ordem Violeta Cristal 100 mg L<sup>-1</sup>**



**Cinética pseudo-segunda ordem Violeta Cristal 200 mg L<sup>-1</sup>**

## Anexo 9:

### Parâmetros das Equações de Langmuir e Freundlich do Índigo de Carmim

Índigo carmim (concentrações finais mg L<sup>-1</sup>)

mg L <sup>-1</sup>	30	50	100	200	300	400	500
<i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	12,11	15,8	25,5	36,11	38,8	40,7	41,2
Langmuir	12,87	17,18	23,35	32,25	38,21	42,84	46,99
Freundlich	17,48	27,58	38,97	48,62	52,22	54,11	55,35

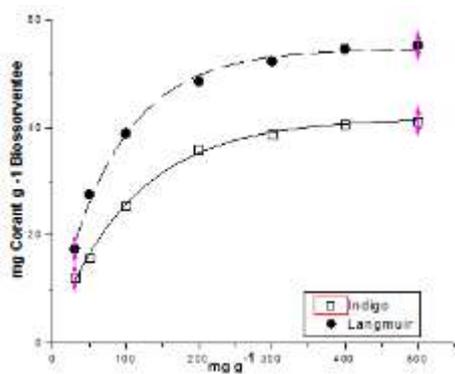
Índigo carmim (curvas de regressões)

Biossorvente	Equação	R <sup>2</sup>
Índigo de Carmim	$y = -39,7 * \exp(-x/109,97) + 41,74$	0,993
Freundlich	$y = -44,41 * \exp(-x/272,42) + 53,51$	0,997

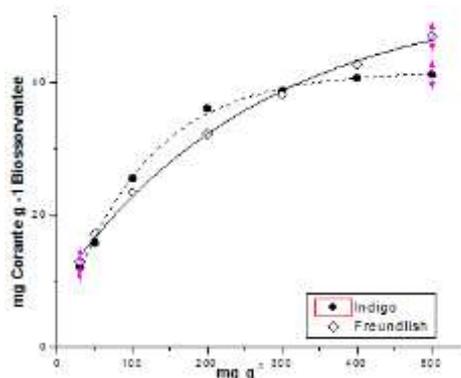
Índigo carmim (curvas de regressões)

Biossorvente	Equação	R <sup>2</sup>
Índigo de Carmim	$y = -39,7 * \exp(-x/109,97) + 41,74$	0,993
Langmuir	$y = -51,21 * \exp(-x/85,53) + 54,64$	0,997

### Gráficos dos modelos de Langmuir e Freundlich do Índigo Carmim



Curva de Langmuir



Curva de Freundlich

### **Cinética do corante Índigo de Carmim (concentrações finais mgL<sup>-1</sup>)**

<b>Tempo</b>	<b>10min</b>	<b>30 min</b>	<b>60 min</b>	<b>120 min</b>	<b>240min</b>	<b>480 min</b>	<b>1440 min</b>
<i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 mgL<sup>-1</sup></i>	42	45,61	45,62	46,28	46,18	46,36	46,44
<i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100mgL<sup>-1</sup></i>	47,26	64,47	71,74	75,61	78,8	80,64	80,05
<i>Pistia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200mgL<sup>-1</sup></i>	92,82	112,63	133,86	169,33	184,9	214,4	219,88

## Anexo 10:

### Tabela parâmetros da Cinética do corante Índigo de Carmim

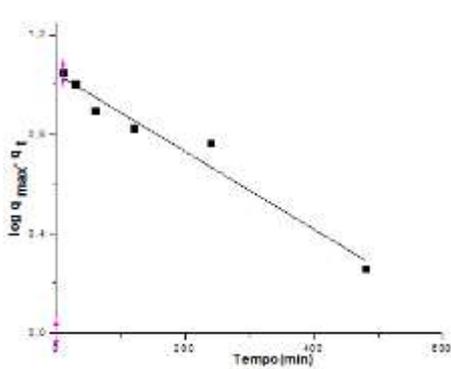
#### Equações da Cinética do corante Índigo Carmim

Concentração	Equação	R <sup>2</sup>
50 mgL <sup>-1</sup>	$y = -10,9 * \exp(-x/297,40) + 14,88$	0,956
100 mgL <sup>-1</sup>	$y = - 6,45 * \exp(-x/102,76) + 12,7$	0,897
200 mgL <sup>-1</sup>	$y = -15,3*\exp(-x/59,8) + 21,13$	0,7

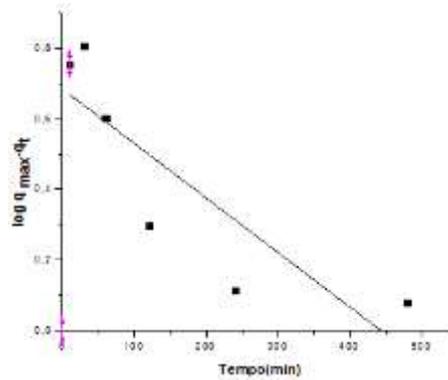
## Anexo 11:

### Gráficos dos modelos cinéticos Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem do corante Índigo de Carmim

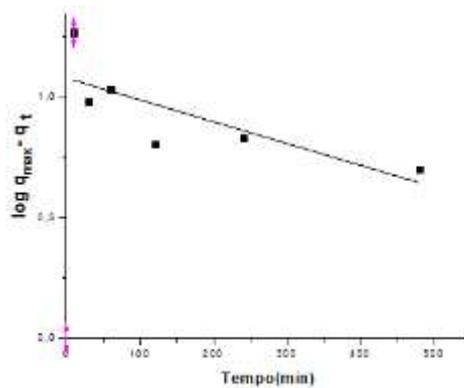
Gráficos Pseudo-Primeira Ordem do Corante Índigo de Carmim.



Cinética Pseudo-primeira ordem Violeta Cristal 50 mg L<sup>-1</sup>

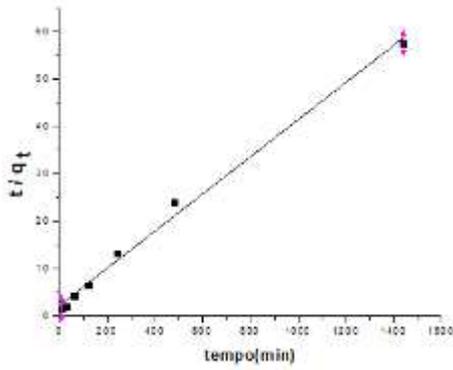


Cinética Pseudo-primeira ordem Violeta Cristal 100 mg L<sup>-1</sup>

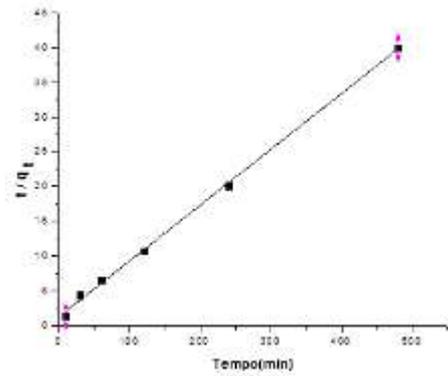


Cinética Pseudo-primeira ordem Violeta Cristal 200 mg L<sup>-1</sup>

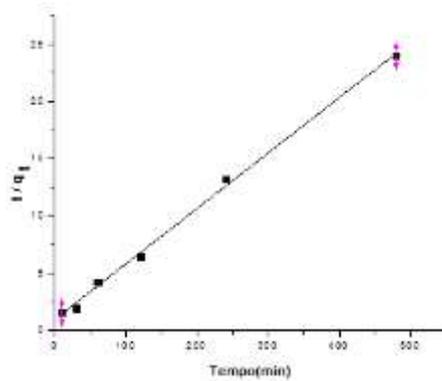
## Gráficos Pseudo-Segunda Ordem do Corante Índigo de Carmim



Cinética Pseudo-segunda ordem Violeta Cristal 50 mg L<sup>-1</sup>



Cinética Pseudo-segunda ordem Violeta Cristal 100 mg L<sup>-1</sup>



Cinética Pseudo-segunda ordem Violeta Cristal 200 mg L<sup>-1</sup>

## Anexo 12:

### Parâmetros das Equações de Langmuir e Freundlich do corante Violeta Cristal com Mistura de Biossorvente

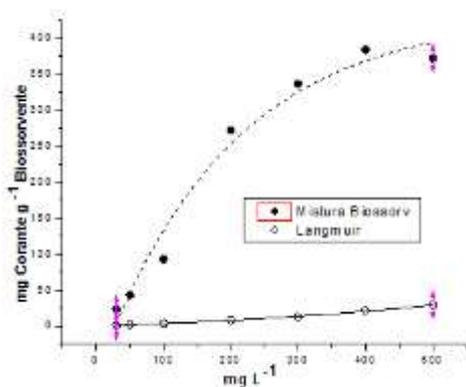
Modelo cinético Feundlish

	30	50	100	200	300	400	500
<i>Salv in + Pistia in</i>	23,21	42,93	92,48	271,94	336,1	384,05	371,91
Freundlich	25,59	49,2	96,38	176,76	253,13	399,18	555,13

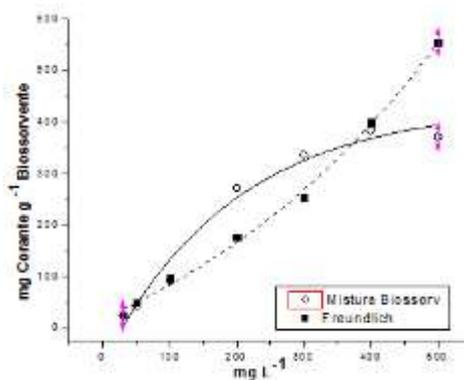
Modelo Cinético da Langmuir

	30	50	100	200	300	400	500
<i>Salv in + Pistia in</i>	23,21	42,93	92,48	271,94	336,1	384,05	371,91
Langmuir	0,61	1,49	3,71	8,15	12,63	20,99	28,96

Gráficos dos modelos de Langmuir e Freundlich do corante Violeta Cristal com Mistura de Biossorvente



Curva de Langmuir



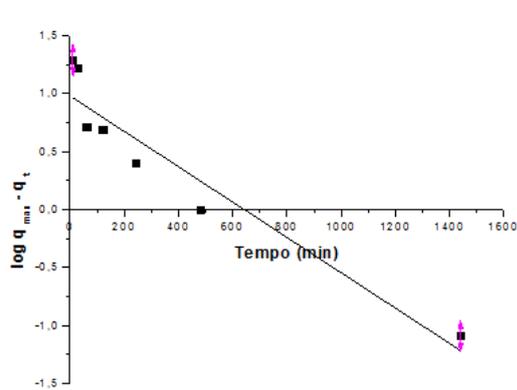
Curva de Freundlich

## Anexo 13:

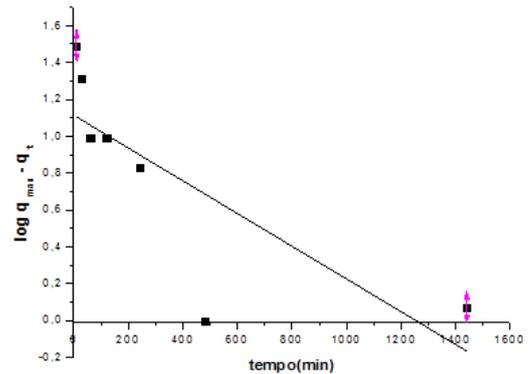
**Tabela parâmetros da Cinética do corante Violeta Cristal com Mistura de Biossorvente**

<b>Cinética Mistura biossolv. no Violeta Cristal (concentrações finais mgL<sup>-1</sup>)</b>							
min	10	30	60	120	240	480	1440
50 ppm	24,9	28	39,46	39,74	42,11	44,66	44,58
100 ppm	53,67	64,33	74,96	74,76	77,95	84,72	83,54
200 ppm	120,8	128,12	130,7	133,36	132,7	135,62	135,24

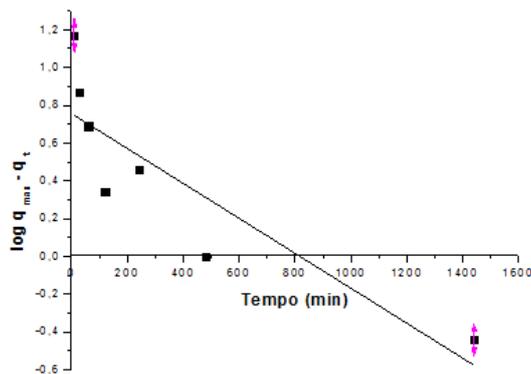
**Gráficos Pseudo-Primeira Ordem para Mistura de Biossorbentes com Corante Violeta Cristal.**



**Cinética Pseudo-primeira ordem Violeta Cristal 50 mg L<sup>-1</sup>**

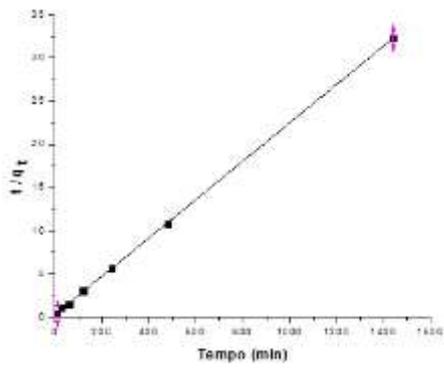


**Cinética Pseudo-primeira ordem Violeta Cristal 100 mg L<sup>-1</sup>**

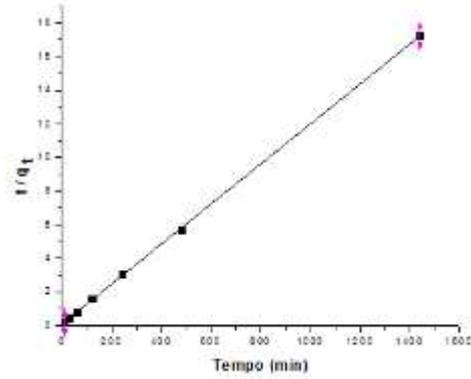


**Cinética Pseudo-primeira ordem Violeta Cristal 200 mg L<sup>-1</sup>**

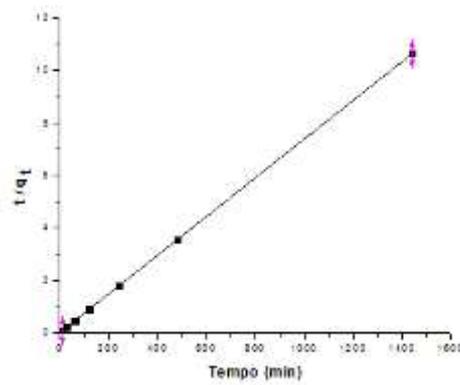
Gráficos Pseudo-Segunda Ordem do Corante Violeta Cristal com Mistura e Biossorvente



**Cinética Pseudo-segunda ordem Violeta Cristal 50 mg L<sup>-1</sup>**



**Cinética Pseudo-segunda ordem Violeta Cristal 100 mg L<sup>-1</sup>**



**Cinética Pseudo-segunda ordem Violeta Cristal 200 mg L<sup>-1</sup>**