

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

AMANDA MARIA DANTAS DE JESUS

**UTILIZAÇÃO DE HUMINA COMO UM MATERIAL
ALTERNATIVO NA
ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS**

São Cristóvão

2010

**UTILIZAÇÃO DE HUMINA COMO UM MATERIAL ALTERNATIVO NA
ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS**

AMANDA MARIA DANTAS DE JESUS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe como um dos pré-requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Luciane Pimenta Cruz Romão

São Cristóvão

2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Jesus, Amanda Maria Dantas de
J Utilização de humina como um material alternativo na
58u adsorção/dessorção de corantes reativos / Amanda Maria Dantas
de Jesus. – São Cristóvão, 2010.
62 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-
Graduação em Química, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e
Pesquisa, Universidade Federal de Sergipe, 2010.

Orientador: Profª. Drª. Luciane Pimenta Cruz Romão

1. Humina. 2. Corantes reativos. 3. Adsorção e dessorção. I.
Título.

CDU 544.723

Dedico este trabalho à minha mãe
Maria do Carmo Dantas de Jesus e em
especial ao meu pai Normando Tavares
de Jesus (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre se fazer presente em todos os momentos da minha existência, A Ti, Senhor, toda honra e toda glória pois é tua toda vitória alcançada em minha vida.

Aos meus pais, que tanto amo, Maria do Carmo Dantas de Jesus e Normando Tavares de Jesus (*in memoriam*), vocês são meus heróis.

À minha orientadora, professora Luciane, a qual sou extremamente grata por ter me orientado desde a minha graduação, ao longo desses anos, me orientou com extrema dedicação e competência. Agradeço, pelas constantes atualizações de conhecimento e exemplo de profissionalismo de alto nível, seus ensinamentos ficaram pra minha vida toda.

Aos meus irmãos Normandia, Erlan e Ernando, juntamente com meus cunhados José Almeida, Jaqueline e Thiago e meu sobrinho Matheus. Obrigada por tudo. Amo muito vocês!

Ao meu noivo Vinicius Carvalho Peixoto, por sempre me incentivar a levantar a cabeça e a recomeçar a andar nos momentos mais difíceis. Esse é mais um sonho que um dia sonhamos juntos e hoje está sendo realizado.

Aos meus amigos do LEMON (Laboratório de estudos da Matéria Orgânica Natural), em especial, André, Bruno, Juliana, Tassya e Valéria, pelo companheirismo, amizade e alegria, conviver cada dia de trabalho no laboratório com vocês foi um presente de Deus, Vocês me fizeram rir horrores! Onde quer que eu vá vou levar vocês no coração.

Aos amigos do LQA (Laboratório de Química Ambiental) e do LCP (Laboratório de Compostos Poluentes), em especial Marcell Mendes e Fabrício, obrigada, por terem torcido por mim.

A todos os meus colegas do mestrado, Márcia, Rogério, Elissandro, Cristiane, Sandra, Wesley, Adilson, Wendel, Neemias, Osmir, com quem tive o imenso prazer de conviver nesse mestrado. E em especial a Claudia pela amizade e companheirismo desde a graduação.

Às minhas amigas, Daniela Meneses, Tassiana Maciel, Aline Alves, Jacqueline Conceição, Jacqueline Mota pela maravilhosa amizade que

tem me acompanhado durante muitos anos. Agradeço, pelos incentivos, carinhos, por estarem sempre prontas a me ajudar.

Aos professores Carlos Alexandre, Lara, Patrocínio, Sandro e Haroldo, que contribuíram significativamente para minha formação. Cada um teve um papel fundamental, trazendo lições que levarei para o resto da minha vida.

Aos professores Anne Michele e Jailton, pelas sugestões importantíssimas para a conclusão desse trabalho.

Aos técnicos, Ismael, Elisa, Ednalva, Ricardo e Jane, pela amizade e atenção oferecida nas inúmeras vezes que necessitei de ajuda.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos aqueles que não foram citados, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização dessa conquista.

DADOS CURRICULARES

Amanda Maria Dantas de Jesus

1. DADOS PESSOAIS:

Nome: Amanda Maria Dantas de Jesus

Nome em citações bibliográficas: Jesus, A. M. D.

Sexo: Feminino

Filiação: Normando Tavares de Jesus e Maria do Carmo Dantas de Jesus

Naturalidade: Itabaiana - SE

e-mail: amanda.ufs@hotmail.com

2. FORMAÇÃO

2008 - 2010 Mestrado em Química.

Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão,
Brasil

Título: Utilização de humina como um material alternativo
na adsorção/dessorção de corantes reativos.

Orientador: Luciane Pimenta Cruz Romão

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de
Pessoal de Nível Superior

2004 - 2007 Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão,
Brasil

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

3. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

2009 - Atual Vínculo: Tutora bolsista , Enquadramento funcional: Tutora , Carga horária: 20, Regime: Parcial
Outras informações:
Tutora à distância da UAB/CESAD/UFS

2008 - Atual Vínculo: Bolsista, Enquadramento funcional: Mestrando, Carga horária: 40, Regime: Integral

2006 - 2008 Vínculo: Iniciação Científica , Enquadramento funcional: Bolsista de Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Parcial

4. PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos aceitos para publicação

1. CARVALHO P. H. V., JESUS, A. M. D., PRATA V. M., BEZERRA, D. S. S., ROMÃO, L. P. C., NAVICKIENE S.

Tropical peat as a versatile material for solid-phase extraction of pesticides from medicinal plant Cordia salicifolia. Journal of the Brazilian Chemical Society (Online). , 2009.

Artigo submetido para publicação

JESUS A. M. D., ROMÃO L. P. C., ARAÚJO B. R. Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. Journal of Hazardous Materials (2010)

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. CUNHA B. B., JESUS, A. M. D., BELLIN, I. C., ROMÃO, L. P. C., ALVES, J. P. H.

Evaluation of tropical peat as a potential medium for bioremediation of vanadium. In: 14th Meeting of International Humic Substances Society, 2008, Moscou.

From molecular understanding to innovative applications of humic substances. , 2008. v.II. p.699 - 702

Palavras-chave: turfa, vanádio

Áreas do conhecimento : Química Analítica, Análise de Traços e Química Ambiental Referências adicionais : Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. JESUS, A. M. D., Romão, L. P. C., ARAUJO, B. R., Matos, T. T. S.

Remoção de corantes reativos de soluções aquosas utilizando humin: Estudo em batelada In: Encontro brasileiro de substâncias húmicas, 2009, Pelotas.

VIII Encontro brasileiro de subsâncias húmicas- Matéria orgânica ambiental e sustentabilidade. Pelotas: , 2009. v.unico. p.87 - 87

Palavras-chave: Corante reativo, Adsorção, Hunima

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários

2. JESUS, A. M. D., ROMÃO, L. P. C., CUNHA, G. C.

Caracterização da matéria dissolvida aquática (MOD) do Parque Nacional da Serra de Itabaiana (SE) In: XVI Encontro de Iniciação Científica, 2006, São Cristóvão.

XVI Encontro de Iniciação Científica / II Encntro de pós-graduação. , 2006.

Palavras-chave: Matéria orgânica dissolvida aquática, caracterização

Áreas do conhecimento : Análise de Traços e Química Ambiental

Referências adicionais : Alemanha/Afar. Meio de divulgação: Meio digital

3. JESUS, A. M. D., CUNHA, G. C., ALVES, J. P. H.
Composição mineral da espécie vegetativa ipomoea batatas (L.)
LAM. In: XVI Encontro de Iniciação Científica UFS/CNPq, 2006, São
Cristóvão.

XVI Encontro de Iniciação Científica / II Encontro de Pós-graduação., 2006.

Palavras-chave: composição mineral, batatas, espécies metálicas
Áreas do conhecimento : Análise de Traços e Química Ambiental
Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

Apresentação de Trabalho

1. MORAIS, A. B. L., JESUS, A. M. D., BELLIN I. C., CUNHA, B. B.,
ROSA A. H., ROMÃO, L. P. C.

Adsorção de vanádio por turfas coletadas em diferentes profundidades em Santo Amaro das Brotas, Sergipe, 2009.
(Congresso,Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: turfa, vanádio
Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação:
Vários; Cidade: Fortaleza; Evento: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

2. ARAUJO, B. R., REIS, J. O. M., JESUS, A. M. D., ARGUELHO, M.
L. P. M., ROMÃO, L. P. C.

Remoção de corante reativo têxtil em solução aquosa por adsorção em humina, 2009. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: Humina imobilizada, Adsorção, Dessorção, Corante reativo

Áreas do conhecimento: Química Analítica
Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação:
Vários; Evento: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

3. JESUS, A. M. D., REIS, J. O. M., ARAUJO, B. R., GARCIA C. A.
B., ROMÃO, L. P. C.

Utilização de humina imobilizada em sílica para remoção de Cromo (VI e III) sob fluxo continuo, 2009. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: Cromo (VI), Cromo (III), Humina imobilizada, Coluna

Áreas do conhecimento: Análise de Traços e Química Ambiental

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários; Evento: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

4. CUNHA B. B., JESUS, A. M. D., BELLIN I. C., ROMÃO, L. P. C.

Utilização de turfa como alternativa à biorremediação de vanádio, 2008. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: vanádio, turfa

Áreas do conhecimento: Química Analítica

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários; Local: Aracaju; Cidade: Aracaju; Evento: IV Encontro Nacional de Química Ambiental, com o tema central: Água, e energia e Assentamentos: desafios de sustentabilidade para um mundo em mudanças; Inst.promotora/financiadora: UFS

5. CUNHA, B. B., JESUS, A. M. D., BELLIN, I. C., ROMÃO, L. P. C., CUNHA, G. C.

Avaliação de parâmetros que influenciam na remoção de vanádio por turfas tropicais, 2007. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: turfa, remoção, vanádio

Áreas do conhecimento: Análise de Traços e Química Ambiental

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso; Cidade: Florianópolis - SC; Evento: VII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas; Inst.promotora/financiadora: Universidade Federal de Santa Catarina

6. CUNHA G. C., CUNHA, B. B., ROMÃO, L. P. C., JESUS, A. M. D., BELLIN, I. C., GOVEIA D., GARCIA C. A. B., ALVES, J. P. H., ROSA A. H.

Determinação e comparação de parâmetros cinéticos de Cr(III) em amostras de Matéria Orgânica Natural e Substâncias Húmicas Aquáticas, 2007. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: matéria orgânica natural, parâmetros cinéticos, substâncias húmica aquáticas, crômio(III)

Áreas do conhecimento: Análise de Traços e Química Ambiental

Referências adicionais: Brasil/Português. *Meio de divulgação:* Meio digital; *Cidade:* Águas de Lindóia - SP; *Evento:* 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; *Inst.promotora/financiadora:* Sociedade Brasileira de Química

7. JESUS, A. M. D., ROMÃO, L. P. C.

Efeitos da interação de crômio hexavalente com componentes de turfa, 2007. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: crômio hexavalente, turfa

Áreas do conhecimento: Análise de Traços e Química Ambiental

Referências adicionais: Brasil/Português. *Meio de divulgação:* Impresso; *Local:* Cidade Universitária; *Cidade:* São Cristóvão; *Evento:* XVII Encontro de Iniciação Científica UFS/CNPq; *Inst.promotora/financiadora:* Universidade Federal de Sergipe

8. JESUS, A. M. D., ROMÃO, L. P. C., CUNHA, G. C.

Caracterização da matéria orgânica dissolvida aquática (MOD) do Parque Nacional da Serra de Itabaiana, 2006. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: Matéria orgânica dissolvida aquática, caracterização

Áreas do conhecimento: Análise de Traços e Química Ambiental

Referências adicionais: Brasil/Português; *Local:* Universidade Federal de Sergipe; *Cidade:* São Cristóvão; *Inst.promotora/financiadora:* Universidade Federal de Sergipe

9. JESUS, A. M. D., ALVES, J. P. H., CUNHA, G. C.

Composição mineral da espécie vegetativa ipomoema batatas (L.) LAM, 2006. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: composição mineral, batatas, espécies metálicas

*Áreas do conhecimento: Análise de Traços e Química Ambiental
Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação:
Vários; Local: Universidade Federal de Sergipe; Cidade: São Cristóvão;
Inst.promotora/financiadora: Universidade Federal de Sergipe*

10. JESUS, A. M. D.

Remoção de corante reativo de soluções aquosas por adsorção em humina, 2009. (Seminário,Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: Adsorção, Humina

Áreas do conhecimento: Química Analítica

*Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação:
Impresso; Local: Universidade Federal de Sergipe; Cidade: São
Cristovão; Evento: II Encontro sergipano de quimica;
Inst.promotora/financiadora: UFS*

11. NASCIMENTO E., JESUS, A. M. D., PITANGA A. F.

Os problemas causados pela adulteração da gasolina: Como tema gerador para o estudo das propriedades dos hidrocarbonetos, 2007. (Outra,Apresentação de Trabalho)

*Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital;
Cidade: São Cristovão; Evento: XVII Encontro de Iniciação
Cientifica; Inst.promotora/financiadora: Universidade Federal de Sergipe*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMOLOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	7
2. OBJETIVOS	10
2.1 Objetivo Geral.....	10
2.2 Objetivos Específicos.....	10
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	11
3.1 Corantes	11
3.2 Adsorção.....	13
3.3 Processos de adsorção em coluna de leito fixo	15
3.4 Adsorvente.....	18
4. METODOLOGIA.....	22
4.1 Materiais e métodos.....	22
4.1.1 Equipamentos	22
4.2 Soluções dos corantes.....	22
4.3 Coleta e preparo da amostra	22
4.4 Extração da Humina	24
4.5 Estudo de adsorção em batelada	25
4.5.1 Influência do pH	25
4.5.2 Influência da concentração inicial do corante.....	26

4.5.3. Influência da temperatura.....	26
4.5.4. Isotermas de adsorção	27
4.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	27
4.7 Espectrofotometria de absorção na região UV/Vis / Curvas analíticas.....	27
4.8 Estudo cinético.....	27
4.9 Estudos em coluna de leito fixo com humina imobilizada em silicato.....	28
4.9.1. Imobilização da humina em silicato.....	28
4.9.2. Adsorção/Dessorção dos corantes na coluna	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1. Curvas analíticas das soluções dos corantes	32
5.3 Modelos Cinéticos.....	33
5.2 Investigação dos parâmetros para adsorção	34
5.2.1 Influência do pH	34
5.2.2 Influência da concentração inicial do corante.....	35
5.2.3 Influência da temperatura.....	37
5.3 Isotermas de adsorção	41
5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	45
5.5 Estudos em coluna	46
6. CONCLUSÃO.....	53
➤ Os experimentos em batelada mostraram que o melhor valor de pH para a adsorção dos corantes RO 16 e RR 120 foi igual a 1 e para o corante RB 2 pH 2;.....	53
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas dos corantes reativos: (A) Reactive Red 120; (B) Reactive.....	12
Figura 2. Curva de Breakthrough da coluna (adaptado de AL-DEGS <i>et al.</i> 2009).....	17
Figura 3. Principais frações da turfa de acordo com a solubilidade (adaptado de DE LA ROSA <i>et al.</i> 2003)	20
Figura 4. Foto de satélite da turfeira do município de Santo Amaro das Brotas, Sergipe, 2008 (S 10°48' 56.2"; W 36°58' 4 6.6").....	23
Figura 5. Cobertura vegetal da turfeira de Santo Amaro das Brotas, Sergipe (2008).	23
Figura 7. Secagem e homogeneização das amostras	24
Figura 6. Solo da turfeira de Santo Amaro das Brotas, Sergipe (2008)..	24
Figura 8. Sistema extrator utilizado na extração de substâncias húmicas de solo.	25
Figura 9. Esquema do procedimento de imobilização da humina em silicato.....	29
Figura 10. Processo de imobilização da humina.....	29
Figura 11. Coluna empacotada com humina imobilizada em sílica.....	30
Figura 12. Aparato experimental para o estudo da dessorção térmica... <td>31</td>	31
Figura 13. Curvas analíticas para as soluções dos corantes (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2.....	33
Figura 14. Estudo do pH para a adsorção dos corantes RR 120, RO 16 e RB 2 em humina. Condições: 50 mg.L ⁻¹ das soluções dos corantes, 0,2 g de humina, tempo de contato de 90 minutos, T= 25 ± 2 °C	34
Figura 15. Espectro de absorção em diferentes valores de pH (entre 1 e 10), 50 mg.L ⁻¹ para o (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2.	35

Figura 16. Efeito da concentração inicial na adsorção dos corantes (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2 Condições: pH 1,0 para RR 120 e RO 16 e pH 2 para RB 2 ; 0,2 g de humina; tempo de contato de 90 minutos; T= 25 ± 2 °C.....	36
Figura 17. Efeito da temperatura (25, 35 e 45 °C) na adsorção dos corantes (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2 em humina - Condições: concentração de 50 mg.L ⁻¹ , 0,2 g de humina; pH 1,0	38
Figura 18. Modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção dos corantes (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2 em humina em diferentes concentrações (10, 20, 30 e 50 mg.L ⁻¹) com pH 1,0 para o RR 120 e RO16 e pH 2 para o B 2 e massa do adsorvente de 0,2 g.	40
Figura 19. Isoterma de Langmuir para adsorção do corante (a) RO 16 e (b) RR 120 pela humina em diferentes concentrações (10, 20, 30 e 50 mg.L ⁻¹) com pH 1,0 e massa de humina de 0,2 g, T= 25 ± 2 °C.	42
Figura 20. Isoterma de Freundlich para adsorção dos corantes (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2 pela humina em diferentes concentrações (10, 20, 30 e 50 mg.L ⁻¹) 0,2 g de humina; pH 1,0; T= 25 ± 2 °C.....	44
Figura 21. Espectro na região do Infravermelho da humina in natura e após a imobilização em silicato.....	46
Figura 22. Curvas de ruptura para os 3 ciclos de adsorção dos corantes (a) RR 120, (b)RO 16 e (c) RB 2 vazão de 2,5 mL/min, pH 1,0 (RR 120 e RO 16) e pH 2,0 (RB 2), concentração de 50 mg.L ⁻¹	47
Figura 23. Dessorções térmicas dos corantes (a) RO 16 e (b) RR120 nas colunas de leito fixo de humina imobilizada com silicato. Como eluente água deionizada aquecida a 45°C.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tempos de equilíbrio alcançados para diferentes materiais adsorventes.....	37
Tabela 2 - Comparação dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem na adsorção dos corantes RR 120, RO 16 e RB 2 em diferentes concentrações.....	39
Tabela 3 - Constantes de adsorção aplicando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich	45
Tabela 4 - Eficiência de retenção e remoção do corante RO 16, RR 120 e RB 2 pela coluna de humina immobilizada em silicato em diferentes ciclos.	
.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMOLOS

DQO - Demanda Química de Oxigênio.

ton – Toneladas.

ppm – Partes por milhão.

RR 120 – Reactive Red 120.

RO 16 – Reactive Orange 16.

RB 2 – Reactive Blue 2.

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

CPRM - Centro de Pesquisas de Recursos Minerais.

ZTM - Zona de Transferência de Massa.

IHSS - Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas.

q - capacidade de adsorção.

C_0 - concentração inicial do corante.

C - concentração final do corante.

V - volume da solução do corante.

q_e - quantidades de corante adsorvida no equilíbrio.

q_t - quantidades de corante adsorvida no tempo.

t - tempo utilizado no estudo.

k_1 - constante de velocidade de primeira ordem.

k_2 - constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

C_e - concentração do corante no equilíbrio.

Q_0 - constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima.

b - constantes relacionadas com a energia de adsorção.

k_F - constantes relacionadas com a capacidade de adsorção no equilíbrio.

$1/n$ - intensidade de adsorção.

RR 239 – Reactive Red 239.

RO 12 – Reactive Orange 12.

RB 4 – Reactive Blue 4.

RO – Reactive Orange .

RESUMO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. A indústria têxtil merece atenção redobrada nesse contexto pela elevada quantidade de água utilizada nos processos de acabamento e geração de grandes volumes de efluentes líquidos. Esse trabalho teve como objetivo determinar as condições ótimas de adsorção / dessorção de corantes reativos utilizando experimentos em bateladas e colunas de leito fixo com humina imobilizada em silicato. A imobilização da humina foi verificada utilizando-se a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Isotermas de adsorção foram construídas e os dados cinéticos foram ajustados aos modelos encontrados na literatura. Resultados dos experimentos em batelada mostraram que a adsorção de Reactive Red 120 e Reactive Orange 16 por humina foi mais efetiva em pH 1,0 e pH 2 para o RB 2. E múltiplos ciclos de adsorção/dessorção foram testados nos experimentos em coluna de leito fixo com humina imobilizada em silicato. Os equilíbrios de adsorção foram alcançados rapidamente para todas as concentrações iniciais de corante utilizadas. Medições da temperatura indicaram que o processo foi exotérmico e descrito por um modelo cinético de pseudo-segunda ordem para todos os corantes. A isoterma de Freundlich se ajustou melhor para o RO 16, enquanto que a isoterma de Langmuir descreveu melhor a adsorção de RR 120 e do RB 2. Experimentos em coluna mostraram eficiências de adsorção de 96,2; 62,1 e 44,6% para o RR120, RO 16 e RB 2, respectivamente, bem como boa eficiência de dessorção de 81,4; 51,3 e 23,7% para os mesmos corantes, respectivamente. Uma diminuição da eficiência de retenção foi observada entre o primeiro e o segundo ciclo para o RO 16, RR 120 e RB 2 de aproximadamente 16, 21 e 26%, respectivamente. Entre o segundo e o terceiro ciclo de 7, 1 e 1% para os mesmos corantes. O que mostra a possibilidade de utilização da coluna em ciclos adicionais. O bioassorvente apresenta um excelente desempenho na remoção de corantes reativos, com a vantagem que pode ser regenerado e reutilizado.

Palavra Chave: Humina, Corante, Adsorção e Dessorção

ABSTRACT

Environmental problems have become increasingly acute and frequent in recent decades, mainly due to unrestrained population growth and increased industrial activity. The textile industry merits especial attention in this context, since large volumes of water are used in finishing processes, which results in substantial quantities of liquid effluent. The objective of this work was to determine the optimum conditions for adsorption/desorption of reactive dyes, employing humin in batch experiments and with fixed bed columns where the humin was immobilized on silicate. Immobilization was confirmed by Fourier transform infrared analysis. Adsorption isotherms were constructed, and the kinetic data fitted to literature models. Multiple adsorption/desorption cycles were investigated using the fixed bed column. Results of the batch experiments showed that adsorption of Reactive Red 120 (RR 120) and Reactive Orange 16 (RO 16) by humin was most effective at pH 1.0, while optimum adsorption of Reactive Blue 2 (RB 2) was obtained at pH 2.0. Adsorption equilibria were rapidly achieved for all initial dye concentrations tested. Temperature measurements indicated that all of the processes were exothermic and could be described using a pseudo-second order kinetic model. The Freundlich isotherm provided the best fit for RO 16, while the Langmuir isotherm best described the adsorption of RR 120 and RB 2. In column experiments, adsorption efficiencies of 96.2 %, 62.1 % and 44.6 % were obtained for RR 120, RO 16 and RB 2, respectively, while the corresponding desorption efficiencies for these dyes were 81.4 %, 51.3 % and 23.7 %, respectively. Reductions in retention efficiency of 16 % (RO 16), 21 % (RR 120) and 26 % (RB 2) were observed between the first and second cycles. Reductions between the second and third cycles were of 7 %, 1 % and 1 %, respectively, indicating that the column could be used in further cycles. Overall, the biosorbent showed excellent performance in removal of reactive dyes, with the additional advantage that it could be regenerated and reused.

Keywords: humin; dyes; adsorption; desorption

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial (KUNZ *et al.* 2002). A indústria têxtil merece atenção redobrada nesse contexto pela elevada quantidade de água utilizada nos processos de acabamento e geração de grandes volumes de efluentes líquidos (PERUZZO, 2003). Os efluentes provenientes dessas indústrias apresentam composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, o que torna seu tratamento mais difícil. Esses efluentes apresentam forte coloração, grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente flutuante, temperatura elevada, alta DQO (Demanda Química de Oxigênio), considerável quantidade de metais pesados (ex. Cr, Ni ou Cu), compostos orgânicos clorados e surfactantes (CISNEROS *et al.* 2002).

Dentro dessa heterogeneidade de compostos, vale ressaltar os corantes sintéticos que, devido a alta solubilidade em água, são poluentes aquáticos em potencial. A presença de pequenas quantidades de corante em água, menos que 1 ppm para alguns desses, é altamente visível e indesejável. Não somente por alterarem o aspecto natural dos rios, lagos, mas também por perturbarem a vida aquática, interferindo na transmissão da luz solar, reduzindo a ação fotossintética e causando muitas doenças. Alguns corantes são altamente tóxicos e carcinogênicos e sua biodegradação pode gerar aminas aromáticas de elevada toxicidade (KHALED *et al.* 2009; VARQUES 2008; DULMAN e CUCU-MAN, 2009).

Dentre os corantes utilizados nas indústrias, destacam-se os reativos, assim chamados devido à sua capacidade de formar ligações covalentes com a fibra durante o processo de tingimento nas indústrias têxteis. Essa categoria de corante é a mais utilizada mundialmente por apresentar boas características de fixação na fibra e estabilidade química (KUNZ *et al.* 2002).

A adsorção é um dos mais eficientes métodos utilizados na remoção desses poluentes e tem sido relatada em vários trabalhos (KHALED *et al.* 2009; AMIN, 2008; BASIBUYUK *et al.* 2003) As grandes vantagens desse procedimento incluem a possibilidade de remoção completa de corantes tanto de soluções diluídas quanto de concentradas, simplicidade de operação, baixo custo quando comparado a outros métodos e biodegradabilidade dos adsorventes.

Os processos de adsorção são normalmente desenvolvidos em sistemas de batelada com agitação ou continuamente em leito poroso, devido à facilidade de implantação e controle.

Quando se estudam novos adsorventes, é de extrema importância a realização prévia de experimentos em batelada, os quais permitem investigar a capacidade e o mecanismo de remoção de adsorvatos, bem como estabelecer as melhores condições adsorptivas para os ensaios em colunas.

A adsorção com carvão ativado, por exemplo, é citada pela agência de proteção ambiental dos EUA (USEPA) como uma das melhores tecnologias de controle de poluentes. Contudo, sua utilização é restringida pelo seu alto custo (VOLESKY, 2001).

A fim de diminuir o custo do tratamento, há uma busca por adsorventes alternativos, os quais sejam economicamente mais viáveis facilmente disponíveis e, sobretudo, que possam ser prontamente regenerados sem perderem suas características e propriedades, fornecendo uma recuperação quantitativa. Entretanto, a literatura ainda é limitada à disponibilidade de adsorventes que apresentem características acima mencionadas e que possam oferecer soluções eficazes para adsorção de corantes. Biosorventes têm merecido atenção especial, devido à sua disponibilidade, abundância e custo significativamente mais baixo em comparação com adsorventes sintéticos.

Entre estes adsorventes destaca-se a turfa, o qual é um solo orgânico formado continuamente por um processo de decomposição e humificação de resíduos vegetais por oxidação microbiologia em ambientes alagados. (ROMÃO *et al.* 2007 e BATISTA *et al.* 2009)

A humina é a fração com maior peso molecular e maior conteúdo de carbono comparada às outras frações húmicas. Além disso, é muito resistente à degradação microbiana e é considerada a fração mais humificada. A humina

possui vários grupos funcionais como uma série de ésteres metílicos de ácido graxo (FAMEs), metoxi alcanos e grupos aromáticos polares, os quais formam vários sítios de ligação. Ademais, a humina é extremamente porosa e consequentemente possui uma grande área superficial tornando-a um adsorvente em potencial (DE LA ROSA *et al.* 2003).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar as melhores condições de adsorção de corantes reativos utilizando humina em batelada, bem como realizar experimentos em coluna de leito fixo com humina imobilizada em silicato, os quais refletem melhor o comportamento real do processo de adsorção e dessorção com a finalidade de reutilização da coluna em múltiplos ciclos.

2.2 Objetivos Específicos

- Executar experimentos em batelada para verificação das melhores condições de adsorção da humina pelos corantes reativos.
- Construir isotermas de adsorção e ajustar os dados cinéticos aos modelos encontrados na literatura.
- Verificar a ocorrência da imobilização da humina em silicato utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.
- Realizar experimentos em coluna de leito fixo com humina imobilizada em silicato para teste de adsorção e dessorção dos corantes em múltiplos ciclos.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Corantes

Existe uma grande variedade de tipos de corantes reativos, entretanto aqueles que possuem como grupos cromóforos as funções azo e antraquinona e como grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila são os principais representantes (SOUZA *et al.* 2005).

Corantes reativos como o Black 5 e Orange16 foram estudados por LEE *et al.* (2006) utilizando combinação de processos físico-químicos de adsorção com coagulação para a remoção desses corantes, o qual mostraram que capacidade de adsorção é muito dependente do valor do pH.

Resultados semelhantes já tinham sido encontrados por KARCHER *et al.* (2001) quando estudou a utilização de macromoléculas de *cucurbituril* na adsorção dos corantes reativos Black 5, Orange 16 e Red 120, os quais foram escolhidos por apresentarem diferentes características estruturais e serem ultimamente muito utilizado na industria têxtil.

Na Figura 1 estão apresentadas as estruturas dos corantes Reactive Red 120 (RR 120), Reactive Orange 16 (RO 16), Reactive Blue 2 (RB 2) utilizados nesse trabalho. As moléculas dos corantes reativos são formadas pelos seguintes sistemas estruturais: grupos cromóforos, que são partes responsáveis pelo fenômeno da cor; grupos sulfonatos, responsáveis pela solubilidade e caráter aniónico dos corantes; e grupos reativos, que podem formar ligações covalentes com as fibras de celulose por reações de adição ou substituição nucleofílica. Os grupos reativos mais comuns são clorotriazinila e vinilsulfona (KIMURA *et al.* 1999; OLIVEIRA, 2009)

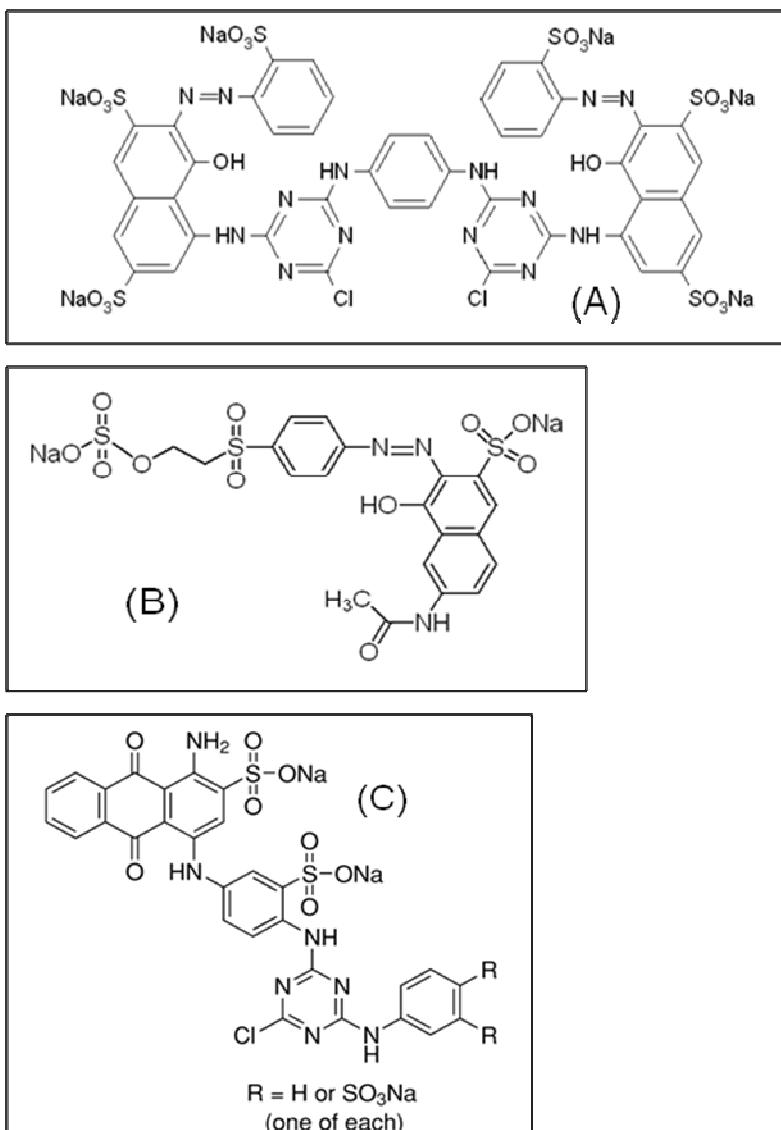
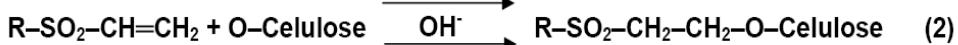


Figura 1 - Estruturas dos corantes reativos: (A) Reactive Red 120; (B) Reactive Orange 16; (C) Reactive Blue 2 (Fonte: Sigma-Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>).

Esses grupos reativos dos corantes reagem com o substrato celulósico através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila ionizado da fibra celulósica (AL-DEGS, 2000; GUARANTINI & ZANONI, 2000). Todos os corantes reativos requerem condições alcalinas ($\text{pH} = 11$) no processo de tingimento (KARCHER, 2001). Sendo assim, as condições alcalinas do banho de tingimento, competem com o substrato celulósico, resultando em uma alta porcentagem de corante hidrolisado que não se fixa à fibra (AL-DEGS, 2000). Neste contexto, corante hidrolisado significa inativação do grupo reativo e não clivagem por adição de água (KARCHER, 2001). Estima-se que 10 a 50 % do

corante inicial são descartados, originando um efluente altamente colorido (AL-DEGS, 2000; CHAO, 2005; YANG, 2005).

O tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja ligação do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona, conforme pode ser visto nas reações 1 e 2:



Este grupo de corante tem a característica de proporcionar uma maior estabilidade na cor em água e o estabelecimento de ligações covalentes entre o corante e a fibra, ligação esta que confere grande estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante, onde o processo de coloração se opera através de outros mecanismos.

3.2 Adsorção

Atualmente existe uma grande variedade de processos físico-químicos capazes de tratar efluentes de indústrias têxteis como: coagulação e floculação como foi estudado por GOLOB *et al.* (2005) utilizando o corante Reactive Black 5. Esse processo é efetivo quando se utiliza um excesso de agente coagulante e/ou floculantes inorgânicos (sais de ferro e alumínio), entretanto isso irá acrescentar por sua vez um resíduo potencial no efluente (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

A ozonização de águas residuárias sintéticas contendo corantes foi estudado tanto por OGUZ *et al.* (2005) como por JÓZWIAK *et al.* (2007). A destruição da molécula do corante através da oxidação fornece bons resultados, no entanto as exigências de grandes quantidades de agentes oxidantes fazem com que o método apresente um custo elevado (MOHAN, 2002).

RAJKUMAR *et al.* (2007) estudaram a degradação eletroquímica do corante Reactive Blue 19 na qual foi observado que, com o aumento da densidade da corrente, aumentava a remoção da cor presente no efluente. Esse processo de degradação fotoquímica, entretanto é muito lento e, como os corantes são sintéticos e apresentam alta estabilidade em função da

complexidade estrutural, a sua ação de degradação fica limitada (MOHAN, 2002).

MO *et al.* (2008) utilizaram membranas de nanofiltração para a remoção de cinco tipos diferentes de soluções aquosas de corantes, os Direct Red 75, 80 e 81, e os Direct Yellow 8 e 27 a fim da reutilização das águas residuárias de tingimento. A extensão da separação de corantes pela membrana foi quase 100% para todos os corantes utilizados, produzindo água incolor. A filtração por membrana pode remover todos os tipos de corantes do efluente aquoso, entretanto o valor elevado e a possibilidade de entupimento da membrana são as desvantagens desse sistema (MISHRA & TRIPATHY, 1993).

FORGACS *et al.* (2004) fez uma revisão dos métodos mais recentes para remoção de corantes sintéticos em águas residuais, entre os quais estão decomposição química por oxidação fotoquímica, fotodecomposição catalítica com o uso de óxido de titânio como catalisador e adsorção com diferentes adsorventes, mostrando vantagens e desvantagens dos vários métodos.

No entanto, nem todos esses processos podem ser utilizados por muitas indústrias para tratar à vasta gama de corantes residuais (KHALED *et al.* 2009).

A adsorção por sua vez é um dos mais eficientes métodos de remoção de poluentes provenientes de águas residuais e tem sido relatada em vários trabalhos (KHALED *et al.* 2009; AMIN, 2008; BASIBUYUK *et al.* 2003).

A adsorção se baseia na separação de componentes de uma mistura através de processos físicos ou químicos que envolvem a transferência da molécula do soluto (adsorvato) presente na solução para uma superfície sólida, chamada de adsorvente (PARIDA *et al.* 2008; ANNADURAI *et al.* 2008; OLIVEIRA, 2009).

Quando as duas fases entram em contato, o componente diluído na mistura, o qual pode estar na forma gasosa ou líquida, se difunde transferindo-se do seio da fase líquida para a superfície do adsorvente (BRUNO, 2008).

As grandes vantagens desse processo em relação a outros métodos incluem a possibilidade da remoção completa de corantes tanto de soluções diluídas quanto de concentradas, simplicidade de operação, baixo custo quando comparado a outros métodos, biodegradabilidade dos adsorventes, além de possibilitar a recuperação do corante e a reutilização do adsorvente no processo (ARAMI, 2005; CHAKRABORTY, 2005; MALIK, 2003).

Quando o processo de adsorção envolve forças de Van der Waals, é chamado de fisissorção ou adsorção física, no caso em que a adsorção se dá por troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato esse processo é conhecido como quimissorção ou adsorção química.

A adsorção física ocorre como um fenômeno reversível de deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente sendo assim mais fácil a recuperação de componentes adsorvidos (ROYER, 2008). A quimissorção é um processo irreversível uma vez que altera a natureza do adsorvato além de ser caracterizada pela formação de uma monocamada do adsorvato na superfície do adsorvente, ao passo que a adsorção física é comparada a um processo de condensação (SG), sendo reversível e normalmente acompanhado pelo decréscimo da energia livre de Gibbs e entropia do sistema (DABROWSKI, 2001)

WON *et al.* (2008) mostraram diversos mecanismos vinculativos para a absorção dos corantes reativos Blue 4, Orange 16 e Yellow 2 na biomassa de *Corynebacterium glutamicum*. O baixo valor do pH influenciou fortemente a capacidade de sorção e dos mecanismos de ligação entre os corantes reativos e a biomassa.

A dessorção é o processo inverso e ocorre sob condições diferentes da adsorção. A dessorção pode ocorrer por adição de solvente orgânico e mudanças na temperatura e pH. Para os corantes, a intensidade da adsorção depende de sua estrutura, da natureza e posição dos substituintes na molécula, do grupo cromóforo e da solubilidade (BASIBUYUK, 2003). As interações entre corantes e superfícies sólidas podem envolver a formação de ligações covalentes ou forças físicas como Van der Waals ou eletrostáticas (WU, 1997; BALDISSARELLI, 2006).

3.3 Processos de adsorção em coluna de leito fixo

Uma alternativa mais prática para eliminar compostos orgânicos em solução aquosa, em maior escala são experimentos em coluna de leito fixo. Além de avaliar a remoção e a recuperação desses compostos sob condições dinâmicas de fluxo, experiências desse tipo permitem testar a capacidade de reciclagem das colunas empacotadas com a biomassa, que podem ser *in*

natura ou imobilizada (GARDEA-TORRESDEY *et al.* 2004). A imobilização, entretanto, é de extrema importância, pois partículas muito pequenas da biomassa tenderão a obstruir o fluxo através da coluna.

A recuperação/reutilização de corantes, bem como a regeneração / reutilização do adsorvente é crucialmente importante para manter os baixos custos do processo e para impedir a criação de problemas secundários que são extremamente difíceis de eliminar. Estes conceitos são considerados os princípios da química verde, os quais sustentam esse tipo de pesquisa (ARAMI *et al.* 2005; CHAKRABORTY *et al.* 2005; MALIK *et al.* 2003; ROMÃO *et al.* 2007).

Quando um efluente aquoso colorido percola através de uma coluna contendo um leito fixo adsorvente, os corantes são gradualmente removidos purificando progressivamente o resíduo aquoso, à medida que esse passa na coluna. O movimento da zona de adsorção pode ser graficado e é denominado “curva de breakthrough” ou curva de ruptura, conforme mostrado na Figura 2. A ordenada da curva corresponde à concentração e a abscissa, ao tempo de fluxo através da coluna, freqüentemente expresso em termos de volume de leito.

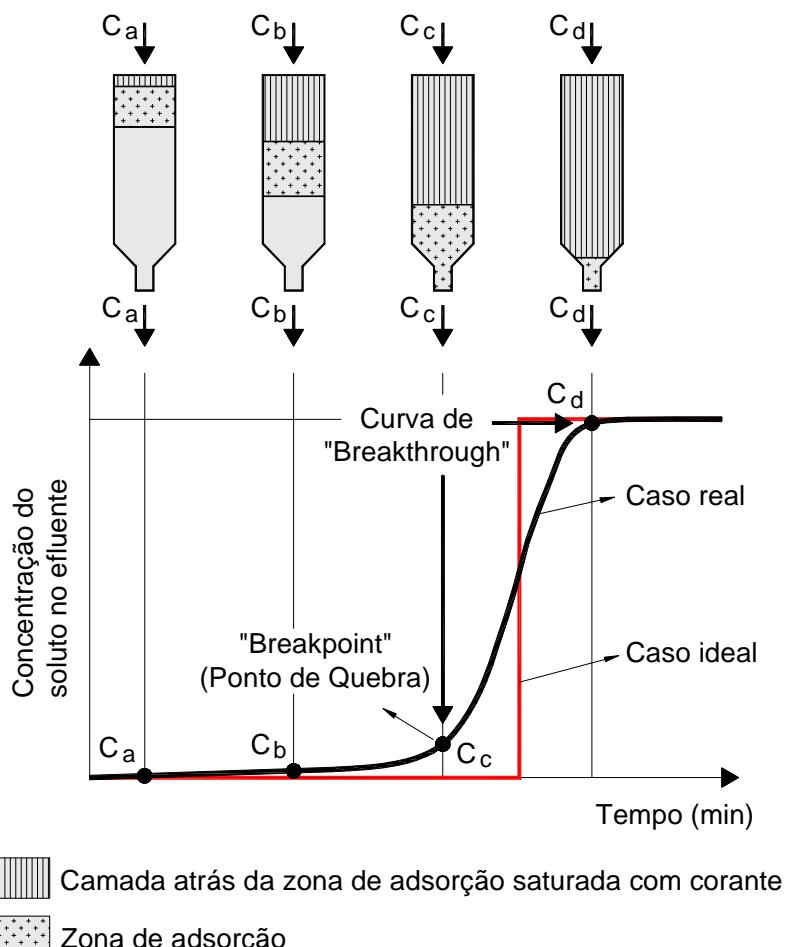


Figura 2 - Curva de Breakthrough da coluna (adaptado de AL-DEGS *et al.* 2009).

A Figura 2 mostra uma coluna em quatro estágios de tempo e abaixo sua respectiva curva de ruptura, para um sistema de fluxo gravitacional.

No início, a solução do corante passa através de uma camada de adsorvente dentro da coluna livre do adsorvato, o qual deverá ser adsorvido rápido e efetivamente. Neste instante, o efluente na saída da coluna é praticamente incolor (**ponto C_a**).

Com a continuidade do fluxo, o comprimento da zona de adsorção se movimenta no sentido de cima para baixo, similar a uma onda. Em algum instante, um pouco menos da metade do leito é saturada, porém a concentração do corante ainda é muito baixa (**ponto C_b**).

Finalmente no **ponto C_c** a parte baixa da zona de adsorção alcançou o fundo do leito e a concentração do corante tem um valor apreciável pela primeira vez. Diz-se que o adsorvato atingiu o *breakpoint* (ponto de quebra). O valor da concentração de corante na saída da coluna agora aumenta

rapidamente porque a zona de adsorção passa no fundo da coluna e no **ponto C_d** o valor da concentração é praticamente igual ao valor inicial da solução. A porção da curva entre **C_c** e **C_d** é denominada de curva de *breakthrough* ou curva de ruptura. Posterior a esse momento pouca adsorção acontece, e para propósitos práticos, o equilíbrio é atingido.

Normalmente, não se opera uma coluna de adsorção até seu esgotamento. Na prática, a operação é interrompida quando a concentração de saída atinge um valor permitível. Segundo VARQUES, (2008) a operação de adsorção em colunas de leito fixo é de natureza dinâmica, onde a capacidade de adsorção não poderá ser determinada pelas isotermas de adsorção.

DE LA ROSA *et al.* (2003) forneceram informações sobre a adequação de colunas empacotadas com humina imobilizada em silicato para remoção de íons metálicos, em condições de fluxo. Esses experimentos também permitiram testar a capacidade de reciclagem da coluna. Contudo, não são encontrados na literatura estudos que forneçam informações em relação à remoção de corantes reativos utilizando humina.

3.4 Adsorvente

Atualmente está disponível na literatura uma variedade de estudos que apresentam a adsorção de corantes com os mais diversos materiais. AMIN, (2008), realizou experimentos utilizando bagaço de cana na preparação de carbono ativado para estudos de remoção do corante Reactive Orange em soluções aquosas. Em seu estudo foram analisados alguns parâmetros importantes que influenciam na adsorção como o pH, a concentração e a quantidade de adsorvente a ser usada no processo. Como resultado, foi obtido que a eficiência na remoção ocorre em pH ácido e que o aumento da remoção se dá com a diminuição da concentração e com o aumento na quantidade de adsorvente usada.

HASSAN *et al.* (2009) também estudaram esses parâmetros de adsorção dos corantes Reactive Yellow 145, Red-194 e Blue-3 utilizando como adsorvente resíduos de cimentos, assim como CUNICO *et al.* (2009) estudaram a eficiência das cinzas de carvão, resíduo poluidor gerado de usinas

termoelétricas, como adsorvente na remoção do corante Reactivo Black 5, os quais apresentaram bons resultados.

Novos estudos vêm sendo realizados com a intenção de encontrar outros tipos de adsorventes mais baratos e disponíveis em grande quantidade. BOUCHER *et al.* (1997) pesquisaram a eficiência de doze diferentes tipos de adsorventes para o tratamento de efluentes. A eficácia de cada adsorvente foi medida em termos da remoção da cor e a diminuição dos níveis da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente. Os resultados mostraram que todos os adsorventes adsorviam fisicamente os componentes do efluente, mas que alguns componentes eram mais facilmente adsorvidos que outros. Dessa forma, a busca por novos adsorventes com alta eficiência e baixo custo é uma necessidade tecnológica com mercado garantido no mundo inteiro (VOLESKY, 2001).

Turfa é um solo, produto da decomposição microbiológica de plantas em ambientes alagados. Sua utilização tem ganhado especial atenção por ser um material abundante na natureza, o método de aplicação ser simples, efetivo e econômico em procedimentos de remediação ambiental. Quando contrastado com outros adsorventes, mitigadores de contaminação, o custo da turfa (~US\$ 0,09 kg⁻¹) é menor que o da resina de troca iônica (~US\$ 4,40-22,00 kg⁻¹) e carvão ativado (~US\$ 1,10 kg⁻¹) (VOLESKY, 2001).

Existem cerca de 500 milhões de hectares de turfa em todo o mundo (aproximadamente metade da área da Europa), contribuindo com cerca de 0,7 bilhões ton de carbono orgânico refratário nos ambientes (ROSA *et al.* 2001). O Estado de Sergipe é possuidor de 21 turfeiras com reserva estimada em turfas de 800.000 ton em base seca, segundo dados do Centro de Pesquisas de Recursos Minerais (CPRM) (LIMA, 1992).

Recentemente, ROMÃO *et al.* (2007) apresentaram resultados das caracterizações microscópicas e espectroscópicas da turfa de Santo Amaro das Brotas, município de Sergipe, propondo sua provável aplicação em remoção de contaminantes metálicos, e BATISTA *et al.* (2009) realizaram estudos de adsorção empregando turfa *in natura* e quimicamente modificada para remoção de Cr(III), enquanto que , ALLEN, *et al.* (2004) e FERNANDES, *et al.* (2007), avaliaram a eficiência da turfa na adsorção de diferentes categorias de corantes reativos têxteis.

Os principais constituintes da turfa são: lignina, celulose e frações húmicas. Os grupos funcionais polares existentes nesse material, como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, hidroxilas fenólicas e éteres estão envolvidos na formação das ligações químicas associada a ionização dos grupamentos ácidos, explicam a grande atração por cátions básicos (BROWN *et al.* 2000). Ademais, turfas têm alta capacidade adsorptiva para metais e moléculas orgânicas polares, devido às altas porosidade e área específica. As propriedades físicas e químicas permitem que as turfas sejam utilizadas em processos que removam ou mudem o estado redox de certos contaminantes (MALTERER *et al.* 1996).

As três principais frações das substâncias húmicas presentes na turfa são definidas operacionalmente em termos de suas solubilidades (Figura 3). A humina é definida como a fração insolúvel em solução aquosa, em qualquer pH. É o residual da matéria orgânica do solo após a remoção dos ácidos húmicos e fúlvicos (DRORI *et al.* 2008).

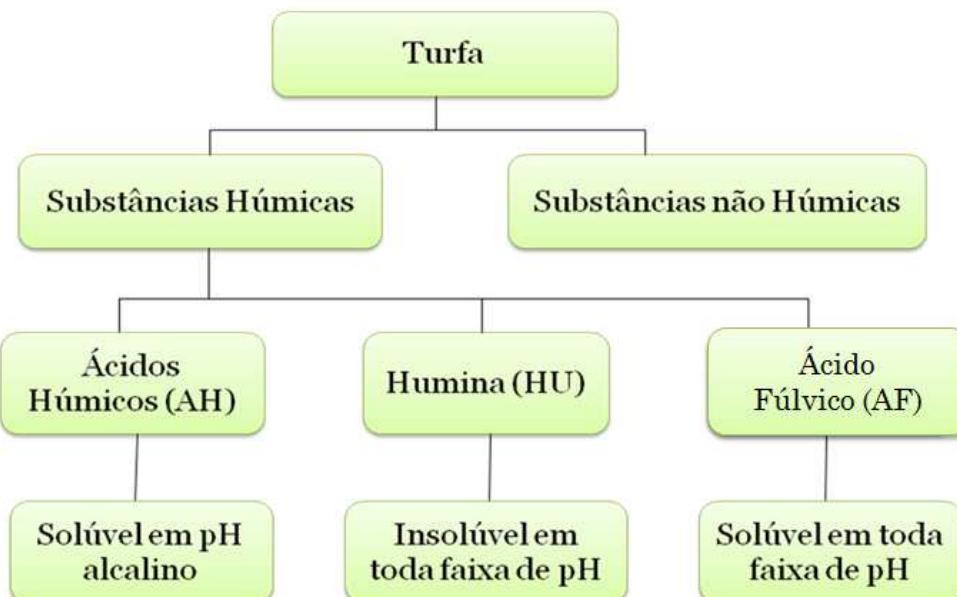


Figura 3 - Principais frações da turfa de acordo com a solubilidade (adaptado de DE LA ROSA *et al.* 2003)

DE LA ROSA, *et al.* (2003) avaliaram a eficiência na humina imobilizada em silicato de sódio na remediação de metais pesados obtendo resultados satisfatórios. ALVAREZ-PUEBLA, *et al.* (2006) estudaram a capacidade

adsorptiva da humina para o cobalto e os resultados encontrados foram satisfatórios, mas, são escassas na literatura informações sobre a utilização da humina como adsorventes para outras categorias de poluentes.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais e métodos

4.1.1 Equipamentos

- Espectrofotômetro de absorção molecular, Biochromn USA S12;
- Espectrômetro de infravermelho, system spectrum BX, PERKIN ELMER;
- Incubadora Shaker Refrigerada CT 712 R, CIENTEC;

4.2 Soluções dos corantes

Foram preparadas soluções padrões de 1000 ppm dos corantes Reactive Red 120 (RR120) Reactive Orange 16 (RO 16) e Reactive Blue 2 (RB 2) todos adquiridos da Sigma-Aldrich, com pureza de 60%, 50% e 35% respectivamente. A partir desses padrões foram preparadas soluções estoque de concentração 500 mg.L^{-1} , as quais foram diluídas para obtenção das soluções com concentrações de 10, 20, 30 e 50 mg.L^{-1} . Todos os experimentos foram efetuados em duplicata.

4.3 Coleta e preparo da amostra

A turfeira de Santo Amaro das Brotas, Sergipe, onde foi coletada a amostra de turfa é de ambiente lagunar (Figura 4), encontra-se implantada sobre os cordões pleistocênicos, mostrando uma orientação paralela aos mesmos (LIMA, 1992). A cidade em que está localizada a turfeira fica a 36 km da capital, Aracaju. Na Figura 4 estão indicados dois pontos de coleta.



Figura 4 - Foto de satélite da turfeira do município de Santo Amaro das Brotas, Sergipe, 2008 (S 10°48' 56.2"; W 36°58' 46.6")

A Figura 5 mostra a turfeira com a vegetação típica desses ambientes como as Ciperáceas (*Cyperaceae*), pteridófitas e briófitas (*Sphagnum*) que predominam no estrato herbáceo de cobertura. A Figura 6 apresenta fotos mais aproximadas do solo da turfeira, com material de cor preta característica de turfas mais humificadas.



Figura 5 - Cobertura vegetal da turfeira de Santo Amaro das Brotas, Sergipe (2008).

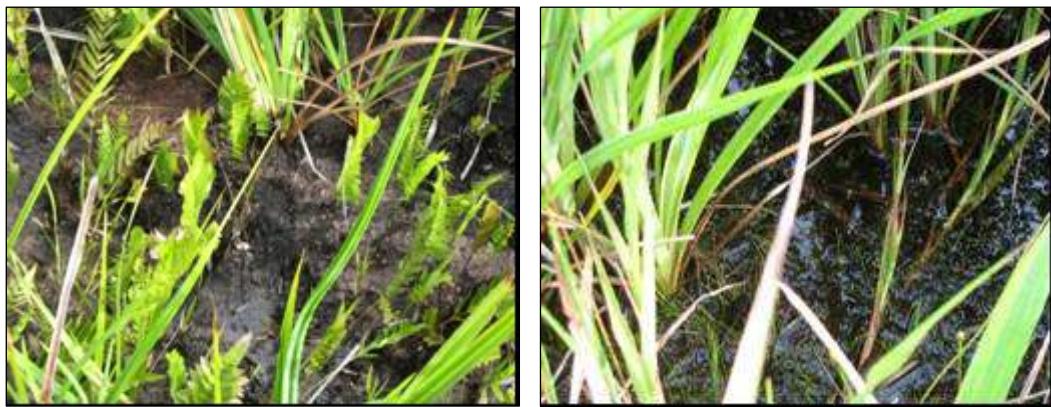


Figura 6 - Solo da turfeira de Santo Amaro das Brotas, Sergipe (2008).

A coleta da amostra de turfa foi realizada à profundidade de 0-60 cm. Em seguida, a turfa foi armazenada em saco de polietileno e levadas ao Laboratório de estudos de matéria orgânica natural da Universidade Federal de Sergipe, posteriormente as amostras foram seca ao ar, homogeneizada, triturada em gral de porcelana e peneirada em peneira de 9 mesh como mostrado na Figura 7 (FERNANDES *et al.* 2007).



Figura 7 - Secagem e homogeneização das amostras

4.4 Extração da Humina

A humina foi extraída de acordo com o procedimento recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) para extração de substâncias húmicas de solo: extração alcalina com NaOH 0,1 mol L^{-1} por 4

horas, razão 1:10 (solo/extrator) sob atmosfera de N₂ como mostrado na Figura 8 (AIKEN *et al.* 1985).

Após a extração a mistura foi centrifugada e a humina (fração insolúvel) separada da fração solúvel. Posteriormente a humina foi então lavada com água deionizada para eliminação de alcalinidade residual do processo de extração, seca a 60 °C e peneirada em peneiras de 115 mesh.



Figura 8 - Sistema extrator utilizado na extração de substâncias húmicas de solo.

4.5 Estudo de adsorção em batelada

Todos os experimentos realizados em batelada foram conduzidos utilizando-se 10 mL das soluções aquosas dos corantes nas diversas concentrações (10, 20, 30 e 50 mg.L⁻¹), os quais foram adicionados à frascos âmbar sob agitação a 150 rpm. Após intervalos pré-estabelecidos, as amostras eram filtradas com filtro de seringa Millipore de 0,45 µm e, em seguida, as absorbâncias lidas em um espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis, (Biochromn USA S12) usando o comprimento de onda de máxima absorção de 510, 494 e 618 nm para o RR 120, RO 16 e RB 2, respectivamente. Todos os experimentos foram efetuados em duplicata.

4.5.1 Influência do pH

Experimentos de adsorção em bateladas para o estudo do pH foram realizados a temperatura ambiente (25 ± 2 °C) em soluções aquosas dos

corantes de concentração de 50 mg.L⁻¹, tempo de contato de 90 minutos e 0,2 g de humina. O pH das soluções variaram de 1 a 10 e foram ajustados com soluções 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH ou HCl 0,1 mol. L⁻¹. Os brancos sem a biomassa foram utilizados para controle da concentração inicial dos corantes. A fim de verificar o comprimento de onda de máxima absorção no espectrofotômetro UV-Vis, em diferentes valores de pH, foi realizado uma varredura de 300 a 700 nm com uma solução de 50mg.L⁻¹ dos corantes RR 120, RO 16 e RB 2.

4.5.2 Influência da concentração inicial do corante

Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente ($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$) com soluções aquosas nas concentrações de 10, 20, 30 e 50 mg.L⁻¹ com 0,2 g do adsorvente (humina) por um tempo de 90 minutos e pH inicial das soluções igual a 1,0.

4.5.3. Influência da temperatura

O efeito da temperatura para remoção dos corantes foi estudado em três condições 25, 35 e 45 °C sob um tempo de agitação de 90 minutos, com soluções aquosas dos corantes a 50 mg.L⁻¹, pH inicial 1,0 e 0,2 g de adsorvente.

A quantidade de corante adsorvido à humina foi calculada a partir da diferença entre as concentrações iniciais e finais das soluções, utilizando a equação:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

Nesta expressão, q é a capacidade de adsorção, em mg de corante por grama de humina seca, C_0 é a concentração inicial do corante em mg.L⁻¹, C é a concentração final do corante em mg.L⁻¹, V é o volume do líquido em litros, m é a massa do adsorvente (humina) utilizada em gramas (WON, et al. 2008)

4.5.4. Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, 0,2 g do adsorvente (humina) foi adicionado a 10 mL de diferentes concentrações de soluções dos corantes (50 a 400 mg L⁻¹). Os frascos foram agitados a 25 ± 2 °C por um tempo pré-determinado de equilíbrio (45 min). Os resultados experimentais foram interpretados utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.

4.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho da humina *in natura*, da humina imobilizada e da humina *in natura* contendo os corantes adsorvidos, foram obtidos com pastilhas de KBr na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, com uma resolução de 4,0 cm⁻¹. Para tanto, utilizou-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo Spectrum BX, da marca Perkin Elmer.

4.7 Espectrofotometria de absorção na região UV/Vis / Curvas analíticas

Inicialmente, foram feitas medidas das absorbâncias das soluções dos corantes RR 120, RO 16 e RB 2 na faixa de 300 a 700 nm, a fim de determinar o comprimento de onda de máxima absorção para cada corante. Para isso, utilizou-se um espectrofotômetro de feixe único, modelo Biochromn USA S12. Foram construídas curvas analíticas nos comprimentos de onda de máxima absorbância em 510, 494 e 618 nm para os corantes RR120, RO 16 e RB 2, respectivamente. Curvas analíticas nas concentrações 0,0500; 0,100; 1,00; 3,00; 5,00; 7,00; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 50,0 mg.L⁻¹ foram construídas para determinação das concentrações dos corantes.

4.8 Estudo cinético

Para os estudos cinéticos foram adicionados em frascos âmbar 0,2 g de humina e 10 mL das soluções dos corantes nas concentrações (10, 20, 30 e 50 mg.L⁻¹) em pH 1,0. Os frascos foram agitados a 25 ± 2 °C por um período de 90 min e as concentrações dos corantes nos sobrenadantes foram determinadas

por Espectrofotômetro UV/Vis em 510, 494 e 618 nm para o RR 120, RO 16 e RB 2, respectivamente.

4.9 Estudos em coluna de leito fixo com humina imobilizada em silicato

4.9.1. Imobilização da humina em silicato

O procedimento seguido foi semelhante ao relatado por GARDEA-TORRESDEY *et al.* (1996). Uma amostra de 6 g de humina anteriormente peneirada em 115 mesh foi lavada duas vezes com 200 mL de uma solução de HCl 0,01 mol L⁻¹ e depois com água deionizada a fim de eliminar qualquer eventual contaminação por detritos e metais. Em seguida num bêquer de 5 litros foram adicionados 300 mL de ácido sulfúrico 5%, à humina previamente lavada, e silicato de sódio 6% até que a solução alcançasse pH 2. Sob agitação contínua, a biomassa foi homogeneizada por 15 min e o pH foi aumentado gradualmente com a adição de Na₂SiO₃ 6% até pH 7,0. O polímero gel obtido desse processo foi lavado com água deionizada várias vezes até que o teste para a presença de sulfato fosse negativo, utilizando o BaCl₂ (teste de formação de BaSO₄ precipitado). O polímero foi seco à temperatura de 60°C e peneirado em peneira de 20 mesh para obtenção de partículas uniformes. Segue abaixo o esquema ilustrativo da imobilização (Figura 9).

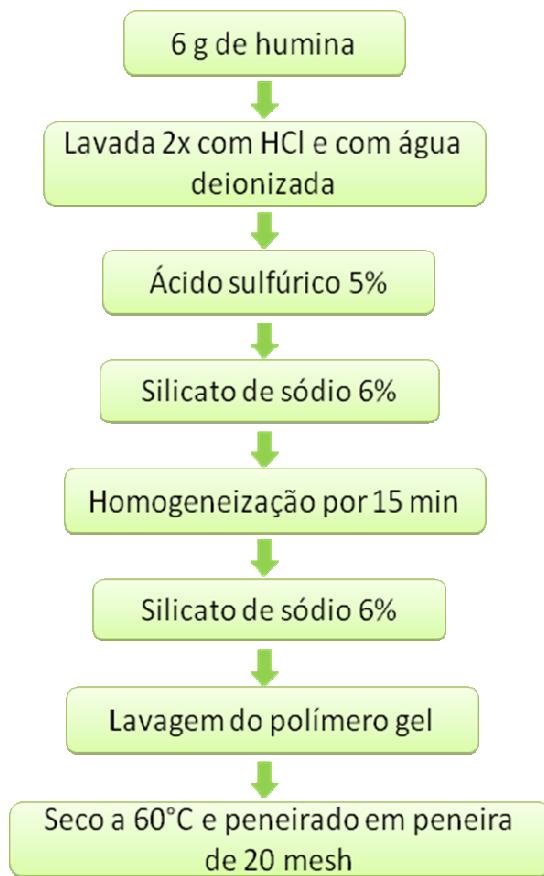


Figura 9 - Esquema do procedimento de imobilização da humina em silicato.

A Figura 10 mostra etapas do processo de imobilização, como a homogeneização e a formação do polímero gel, e a Figura 11 mostra a coluna empacotada com humina imobilizada em silicato.



Figura 10 - Processo de imobilização da humina

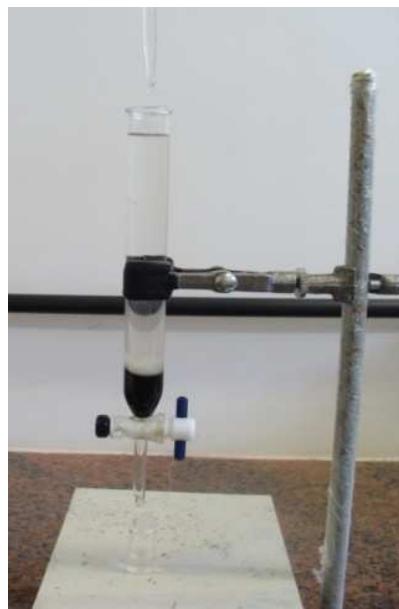


Figura 11 - Coluna empacotada com humina immobilizada em sílica

4.9.2. Adsorção/Dessorção dos corantes na coluna

A humina immobilizada em silicato foi empacotada nas colunas de vidro de 20 cm de comprimento por 2,0 cm de diâmetro, sendo que o leito fixo no interior das colunas tinha 3 cm de altura. Os estudos em coluna foram conduzidos sob efeito da gravidade com uma vazão de 2,5 mL/min (DE LA ROSA *et al.* 2003). Após o acondicionamento, as colunas foram lavadas com HCl 0,01 mol.L⁻¹, a fim de eliminar qualquer possível contaminação. Para o estudo dos ciclos de adsorção/dessorção dos corantes nas colunas foram percoladas soluções dos corantes RR 120, RO16 e RB 2 com concentração de 50 mg.L⁻¹, pH inicial 1,0 para os corantes RR 120 e RO 16 e pH inicial 2,0 para o RB 2. A temperatura de 25 ± 2 °C foi mantida nos experimentos. Uma bomba peristáltica (modelo Miniplus 3, Gilson) foi utilizada para alimentar, continuadamente, a coluna com a soluções dos corantes. As amostras foram coletadas na saída das colunas em diferentes intervalos de tempo os quais variaram de 5 até 320 minutos, com um sistema de amostragem manual.

Os experimentos de dessorção foram realizados com tratamento térmico utilizando água deionizada na temperatura de 45 ± 3 °C com um fluxo de 2,5 mL/min por 400 min como mostrado na Figura 12.



Figura 12 – Aparato experimental para o estudo da dessorção térmica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Curvas analíticas das soluções dos corantes

. A construção da curva foi baseada na Lei de Lambert-Beer, que segue a equação 4.

$$A = \varepsilon b c \quad (2)$$

Na equação, A é absorbância, ε ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) é a absorvidade molar, c ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) é a concentração e b (cm) é o caminho ótico (1cm – parte lateral da cubeta).

A Figura 13 mostra as curvas analíticas obtidas de acordo com a equação 3.

$$y = a + b x \quad (3)$$

onde y é a absorbância da solução, a é o coeficiente linear da reta ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), b é o coeficiente angular da reta que representa a absorvidade molar (ε) do corante e x é a concentração ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) da solução (SKOOG, *et al.* 2002).

Foram preparadas diversas curvas analíticas no decorrer dos experimentos e todas apresentaram comportamento semelhante às da Figura 13. As equações possibilitaram o cálculo dos valores da concentração das soluções sobrenadantes dos corantes nos experimentos de adsorção/dessorção.

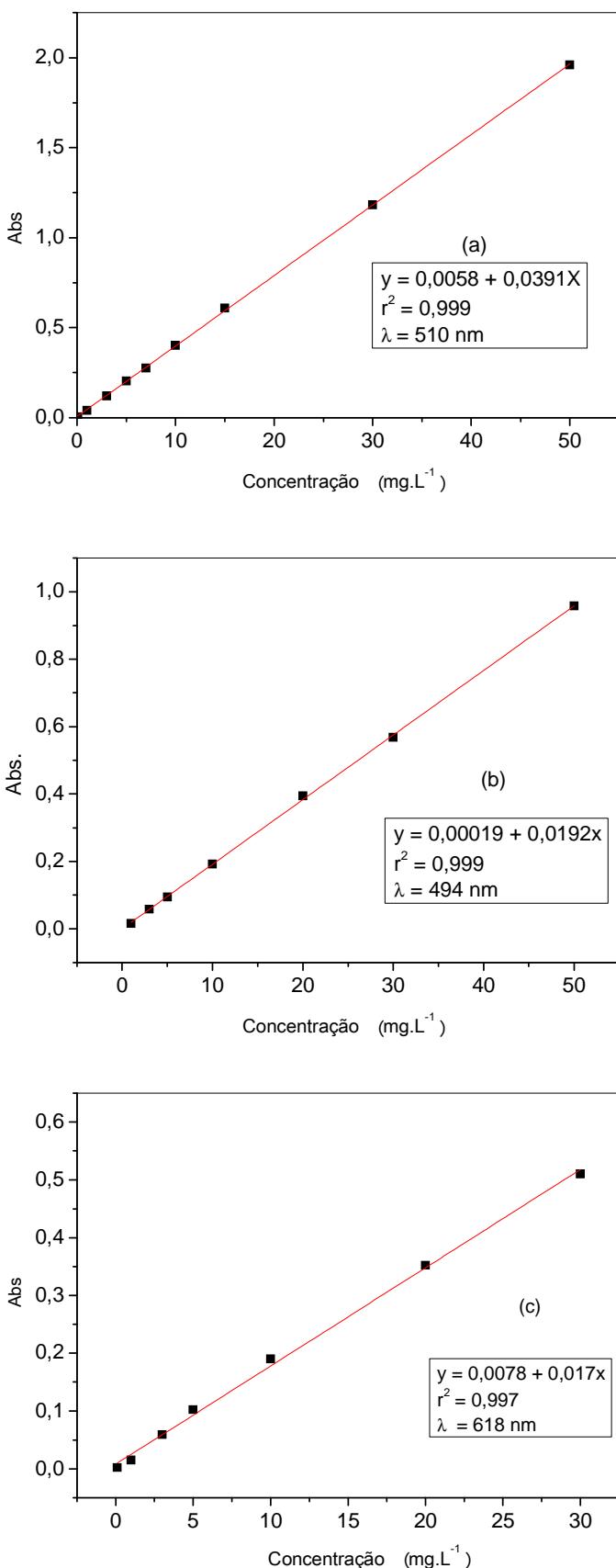


Figura 13. Curvas analíticas para as soluções dos corantes (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2

5.2 Investigação dos parâmetros para adsorção

5.2.1 Influência do pH

A Figura 14 mostra a avaliação do efeito do pH na adsorção dos corantes RR 120, RO 16 e RB 2 em humina *in natura*. O pH foi variado entre 1 e 10, tendo no pH 1,0 o maior valor de q (capacidade de adsorção) para os corantes RR 120 e RO 16 e no pH 2 o maior valor de q para o corante RB 2. Resultados semelhantes nessas condições, em que a diminuição do pH aumentava a adsorção, foram observados em outros trabalhos na literatura utilizando corantes reativos aniônicos e adsorventes de baixo custo (AMIN *et al.* 2008; ROBINSON *et al.* 2002),

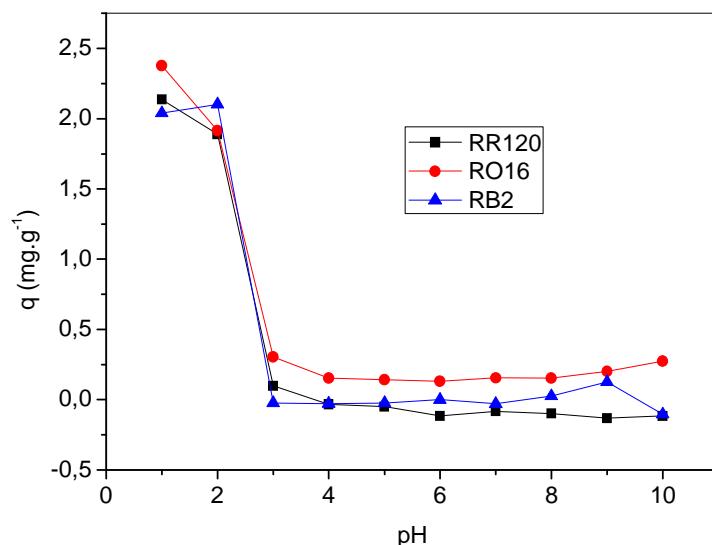


Figura 14. Estudo do pH para a adsorção dos corantes RR 120, RO 16 e RB 2 em humina. Condições: 50 mg.L⁻¹ das soluções dos corantes, 0,2 g de humina, tempo de contato de 90 minutos, T= 25 ± 2 °C

Os maiores valores de q em valores baixos de pH são explicados pelo fato de que as moléculas dos corantes reativos aniônicos são carregadas negativamente em solução aquosa (NETPRADIT *et al.* 2004), enquanto que os sítios de adsorção da humina em menor pH tem aumentado o número de cargas positivas. A humina possui grupos funcionais como ácidos carboxílicos, hidroxilas alcoólicas os quais, em condições ácidas, são protonados, possibilitando a interação entre as diferentes cargas de adsorvente e adsorvato. A humina adquire uma carga positiva que, por atração eletrostática, liga-se aos corantes carregados negativamente.

A Figura 15 mostra o espectro de absorção na faixa de 300 a 700 nm em diferentes pHs de soluções com concentração de 50 mg.L^{-1} , com absorbância máxima em 510, 494 e 618 nm para os corantes RR 120, RO 16 e RB 2 respectivamente.

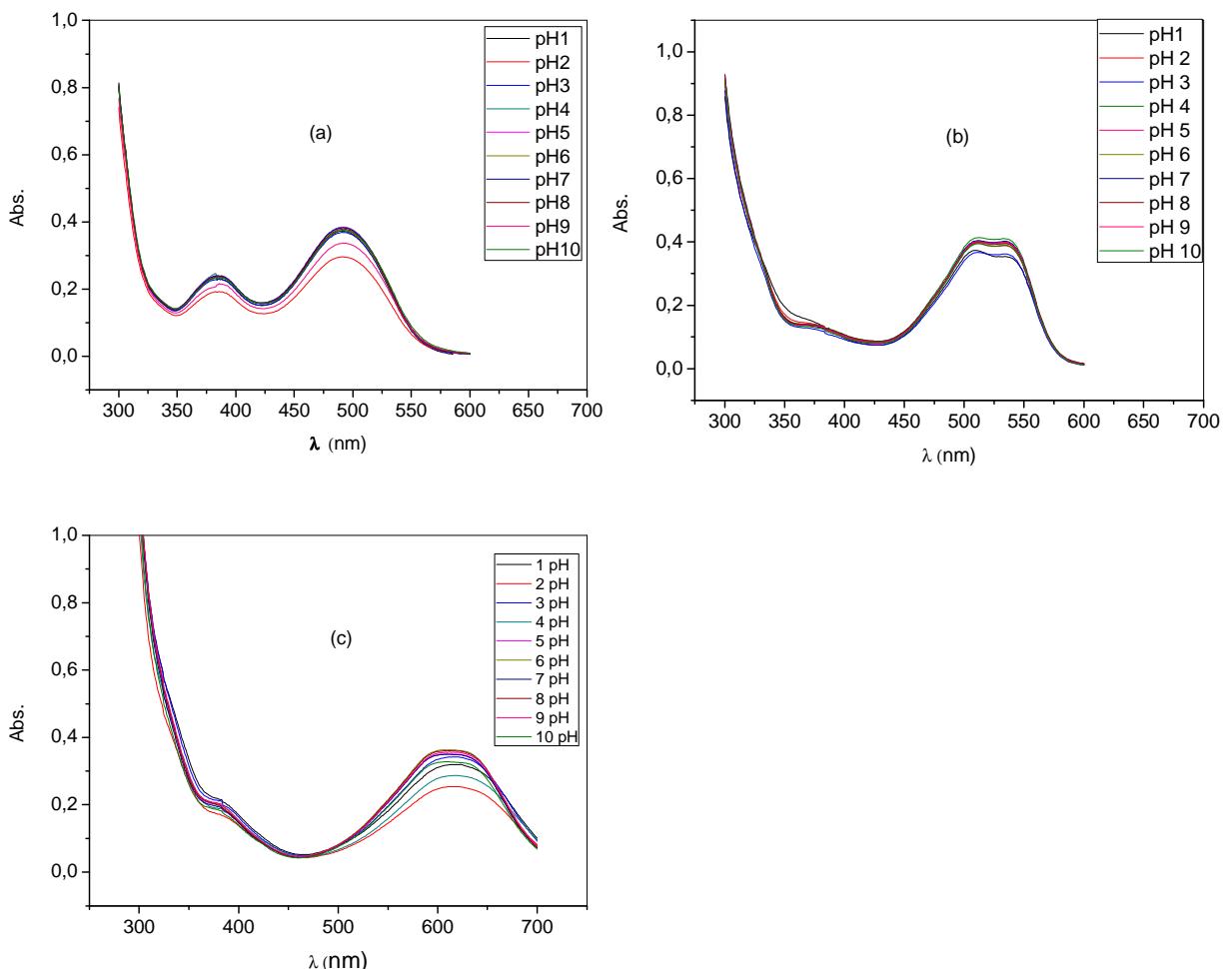


Figura 15. Espectro de absorção em diferentes valores de pH (entre 1 e 10), 50 mg.L^{-1} para o (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2.

Como pode ser observado na Figura 15, o comprimento de onda máximo para os três corantes não sofreu deslocamento com a variação do pH, o que evidencia que a diferença no valor de pH não alterou a estrutura dos corantes.

5.2.2 Influência da concentração inicial do corante

A Figura 16 apresenta o efeito da concentração inicial das soluções dos corantes nas concentrações 10 , 20 , 30 e 50 mg.L^{-1} em pH $1,0$ e $0,2 \text{ g}$ do adsorvente em um tempo de contato de 90 minutos.

Observou-se que o equilíbrio de adsorção é alcançado rapidamente para todas as concentrações estudadas em 30 min para o corante RR 120, 45 min para o corante RO 16 e 60 min para o RB 2. Estudos realizados por ROSA *et al.* (2008) determinaram um tempo de equilíbrio de adsorção dos corantes RR120 e RO 16 muito superior ao encontrado no presente trabalho, cerca de 2 horas utilizando quitosana como adsorvente. KIMURA *et al.* (1999), também utilizando quitosana, determinaram um tempo de equilíbrio de adsorção do corante RB 2 muito elevado: 36 horas.

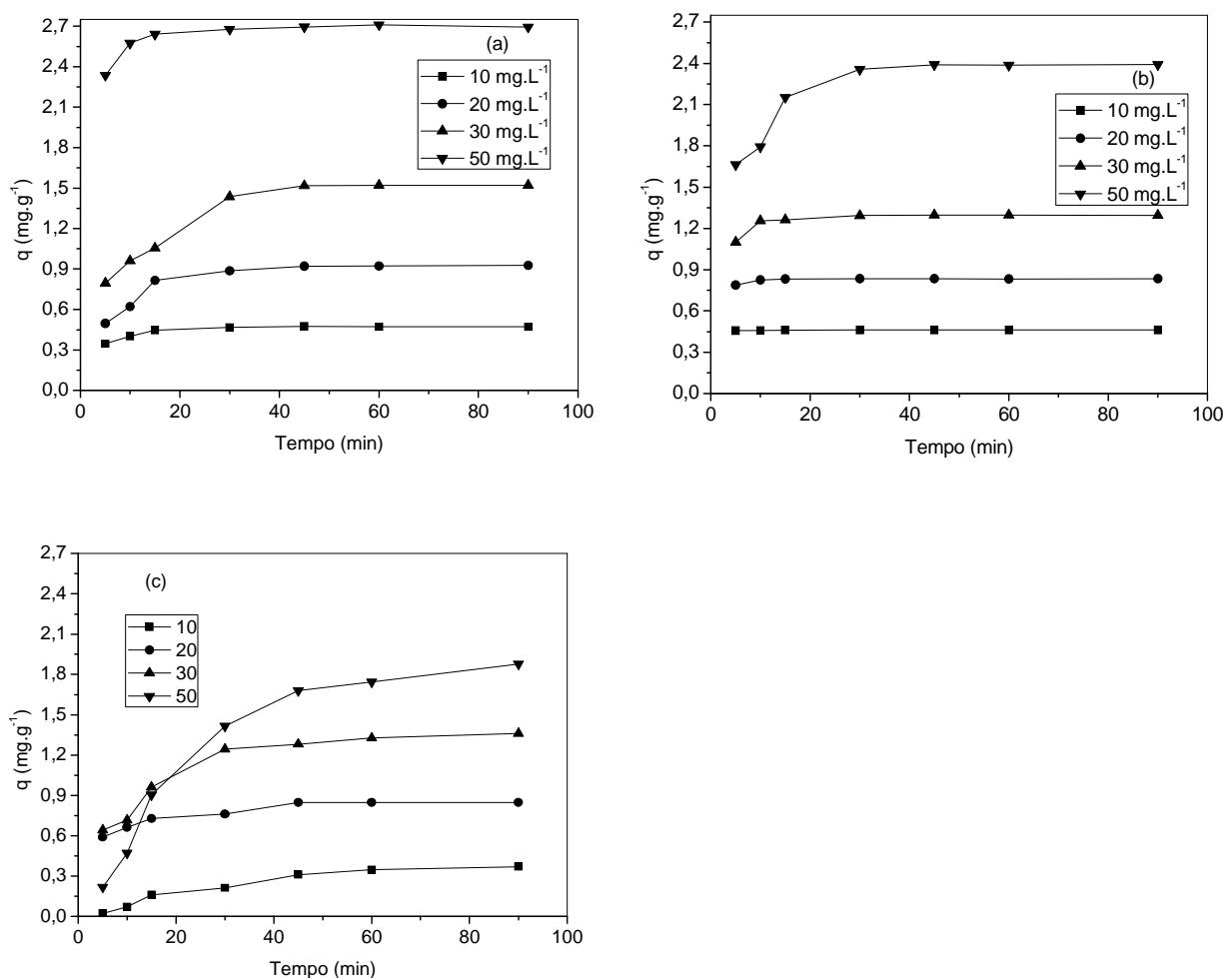


Figura 16. Efeito da concentração inicial na adsorção dos corantes (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2 Condições: pH 1,0 para RR 120 e RO 16 e pH 2 para RB 2 ; 0,2 g de humina; tempo de contato de 90 minutos; T= 25 ± 2 °C.

Também é possível observar que a adsorção foi favorecida quando do aumento da concentração do corante, possivelmente pelo fato de maior quantidade de sítios de adsorção possibilitando uma maior interação com a

superfície do adsorvente. Logo, a fração superficial coberta aumenta com a concentração de substrato, pois as moléculas do substrato são forçadas a ocupar quaisquer sítios desocupados do adsorvente (ROSA, 2009).

A Tabela 1 mostra os tempos de equilíbrio alcançados para diferentes adsorventes e pode-se verificar que a humina possui uma cinética rápida em comparação com outros materiais.

Tabela 1 - Tempos de equilíbrio alcançados para diferentes materiais adsorventes.

Adsorvente	Tempo de equilíbrio (min)	Corante Reativo	Referências
Carvão ativado	240	RO-12; RR-2; RB-4	SANTHY <i>et.al</i> (2006)
Bagaço de cana	60	RO	AMIN <i>et al.</i> (2008)
Quitosana	120	RR120 e RO 16	ROSA <i>et al.</i> (2008)
Humina	30- 45-60	RR 120 - RO 16 - RB 2	Presente trabalho

5.2.3 Influência da temperatura

A Figura 17 mostra o efeito de diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C) na adsorção dos corantes pela humina. Para esse estudo utilizou-se uma solução aquosa de 50 mg.L⁻¹ dos corantes, pH inicial 1,0 e massa do adsorvente de 0,2 g sob um tempo de agitação de 90 minutos. Observou-se que com o aumento da temperatura, a capacidade de adsorção dos corantes pela humina diminuiu, evidenciando assim um processo exotérmico.

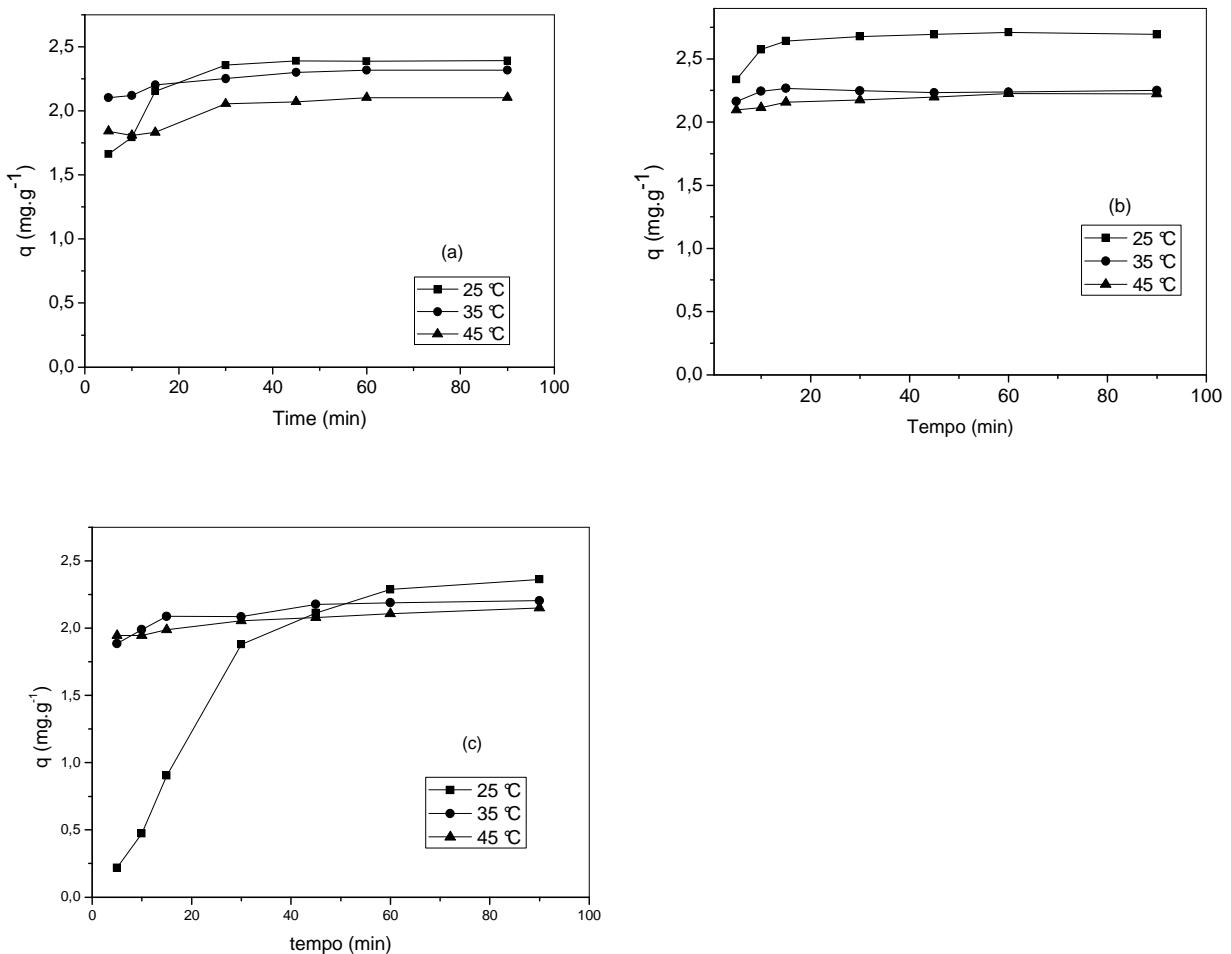


Figura 17. Efeito da temperatura (25, 35 e 45 °C) na adsorção dos corantes (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2 em humina - Condições: concentração de 50 mg.L⁻¹, 0,2 g de humina; pH 1,0

A temperatura é um dos fatores importantes em sistemas de adsorção, uma vez que a velocidade de muitos processos é afetada por mudanças na temperatura, podendo aumentar a energia cinética, a mobilidade das moléculas do corante e ainda provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (HO *et al.* 1999). No entanto, uma temperatura muito elevada pode favorecer o processo de dessorção, caso a adsorção seja exotérmica (SHING, *et al.* 2000). Sendo assim, e de acordo com os resultados encontrados, a temperatura de 25°C foi utilizada nos procedimentos de adsorção.

Diversos modelos cinéticos de adsorção têm sido estabelecidos para o entendimento da cinética de adsorção. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordens são os mais utilizados para o estudo da cinética de adsorção (FEBRIANTO *et. al.* 2009).

Os dados para a adsorção dos corantes RR 120, RO 16 e RB 2 foram testados com o modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren, onde o mesmo afirma que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na saturação e ao número de sítios ativos do sólido. O modelo linearizado pode ser expresso por:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4)$$

Onde q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvidas no equilíbrio e no tempo, respectivamente; t (min) é o tempo utilizado no estudo; k_1 (min^{-1}) é uma constante de velocidade de primeira-ordem, podendo ser obtida pela inclinação plotando $\log(q_e - q_t)$ vs t , não mostrado aqui devido ao coeficiente de correlação (R^2) ser negativo para o adsorvente humina. Também, os valores de q_e , calculados pela equação foram diferentes com os experimentais (Tabela 2), comprovando que o modelo não foi apropriado para descrever os processos de adsorção (FEBRIANTO et. al. 2009).

Tabela 2 - Comparação dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem na adsorção dos corantes RR 120, RO 16 e RB 2 em diferentes concentrações.

Pseudo-primeira ordem					Concentração	Pseudo-segunda ordem			
	q_e (exp.)	q_e (calc.)	k_1	R^2		q_e (exp.)	q_e (calc.)	K_2	R^2
RO 16	0,47	0,33	-0,48	-0,974	10 mg/L	0,47	0,48	2,086	0,999
	0,92	0,71	-0,04	-0,98	20 mg/L	0,92	0,97	1,028	0,999
	1,48	1,28	-0,04	-0,994	30 mg/L	1,48	1,61	0,620	0,998
	2,1	1,27	-0,01	-0,958	50 mg/L	2,19	2,33	0,429	0,997
RR 120	q_e (exp.)	q_e (calc.)	k_1	R^2	Concentração	q_e (exp.)	q_e (calc.)	K_2	R^2
	0,46	6,93	0,28	0,751	10 mg/L	0,461	0,468	80,3	1,00
	0,83	0,22	0,14	0,998	20 mg/L	0,831	0,837	7,61	1,00
	1,29	0,37	0,07	0,638	30 mg/L	1,29	1,30	2,02	0,999
	2,10	1,18	0,05	0,989	50 mg/L	2,10	2,12	0,400	0,999
RB 2	q_e (exp.)	q_e (calc.)	k_1	R^2	Concentração	q_e (exp.)	q_e (calc.)	K_2	R^2
	0,37	0,77	0,030	0,919	10 mg/L	0,379	0,390	0,257	0,980
	0,85	0,28	0,018	0,848	20 mg/L	0,858	0,880	0,368	0,998
	1,40	0,73	0,015	0,916	30 mg/L	1,40	1,49	0,084	0,996
	2,11	1,79	0,010	0,926	50 mg/L	2,11	2,95	0,007	0,974

A Figura 18 e Tabela 2 mostram ainda os resultados para o modelo de pseudo-segunda ordem da adsorção dos corantes RR 120, RO 16 e RB 2 pela humina em diferentes concentrações ($10, 20, 30$ e 50 mg.L^{-1}). A cinética de adsorção obedece ao modelo de pseudo-segunda ordem, onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (WANG & CHEN, 2009). O modelo linear pode ser representado por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

onde k_2 ($\text{g}/\text{mg}.\text{min}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem que foi calculada a partir da inclinação do gráfico de t/q vs t , q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvidas (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

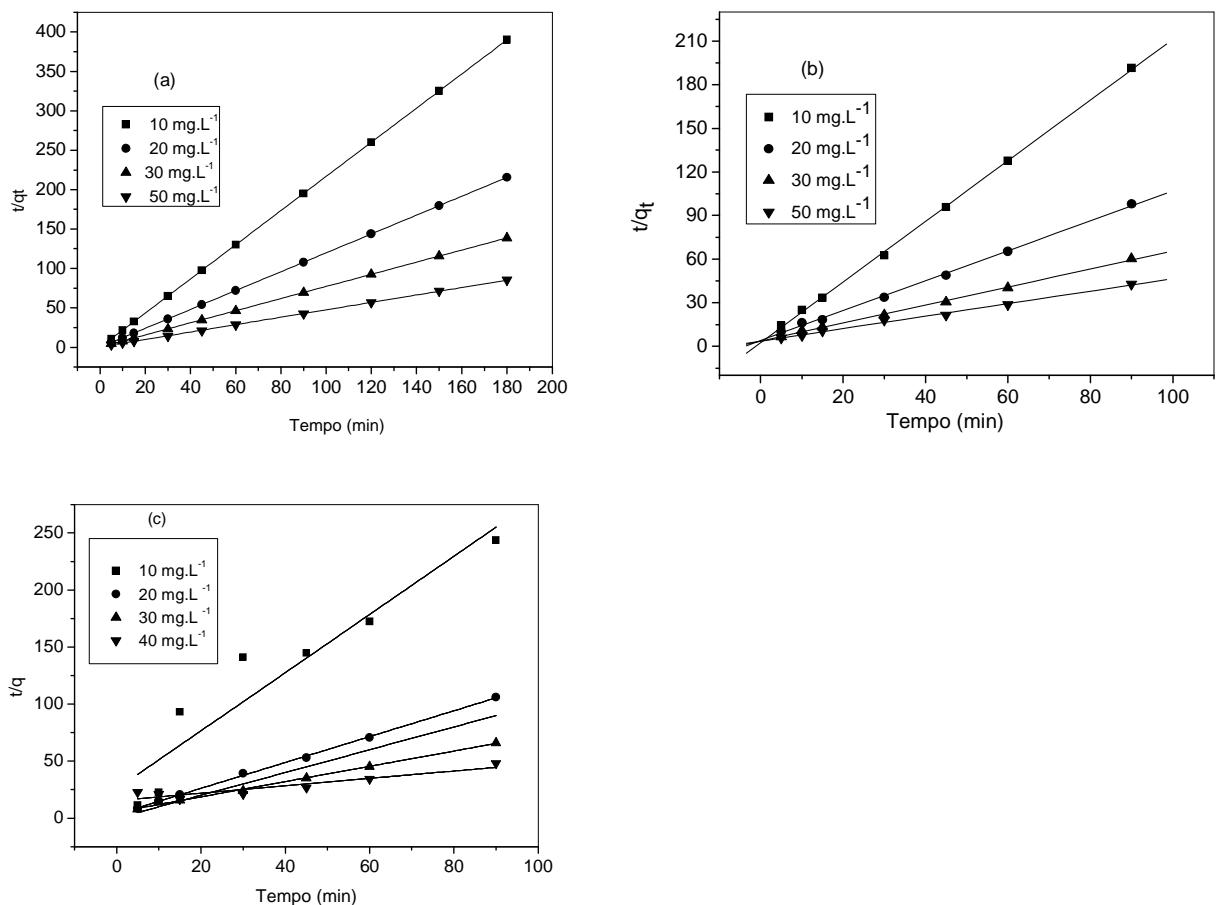


Figura 18. Modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção dos corantes (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2 em humina em diferentes concentrações ($10, 20,$

30 e 50 mg.L⁻¹) com pH 1,0 para o RR 120 e RO16 e pH 2 para o B 2 e massa do adsorvente de 0,2 g.

Os coeficientes de correlação (R^2) variaram entre 0,999–1,000; 0,997–0,999 e 0,865–0,999 para o RR 120, RO 16 e RB 2 respectivamente, mostrando que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o mais apropriado para descrever os processos de adsorção dos corantes reativos em humina (Tabela 2).

5.3 Isotermas de adsorção

No interesse de estabelecer a correlação mais apropriada dos resultados em equilíbrio e entender como se dá a adsorção do corante pelo adsorvente, bem como apresentar uma estimativa máxima da capacidade de adsorção foram utilizadas as isotermas de adsorção.

Diversos modelos de isotermas de adsorção são conhecidos, porém, os mais comumente aceitos e utilizados para aplicações em tratamento de águas e efluentes são a de Freundlich e Langmuir (FEBRIANTO *et. al.* 2009, WANG & CHEN, 2009).

A isoterma de Langmuir assume uma monocamada do adsorvato na superfície homogênea do adsorvente com sítios idênticos e energias uniformes de adsorção. A equação linearizada da forma de Langmuir é expressa por:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (6)$$

onde C_e é a concentração do corante no equilíbrio (mg.L⁻¹), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g⁻¹); Q_0 (mg.g⁻¹) e b (L.mg⁻¹) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e energia de adsorção, respectivamente.

Figura 19 (a) e (c) mostra o ajuste da isoterma de Langmuir na adsorção dos corantes RR 120 e RB 2 pela humina, já a adsorção do corante RO 16, Figura 19 (b) não se ajustou a esse modelo de isoterma.

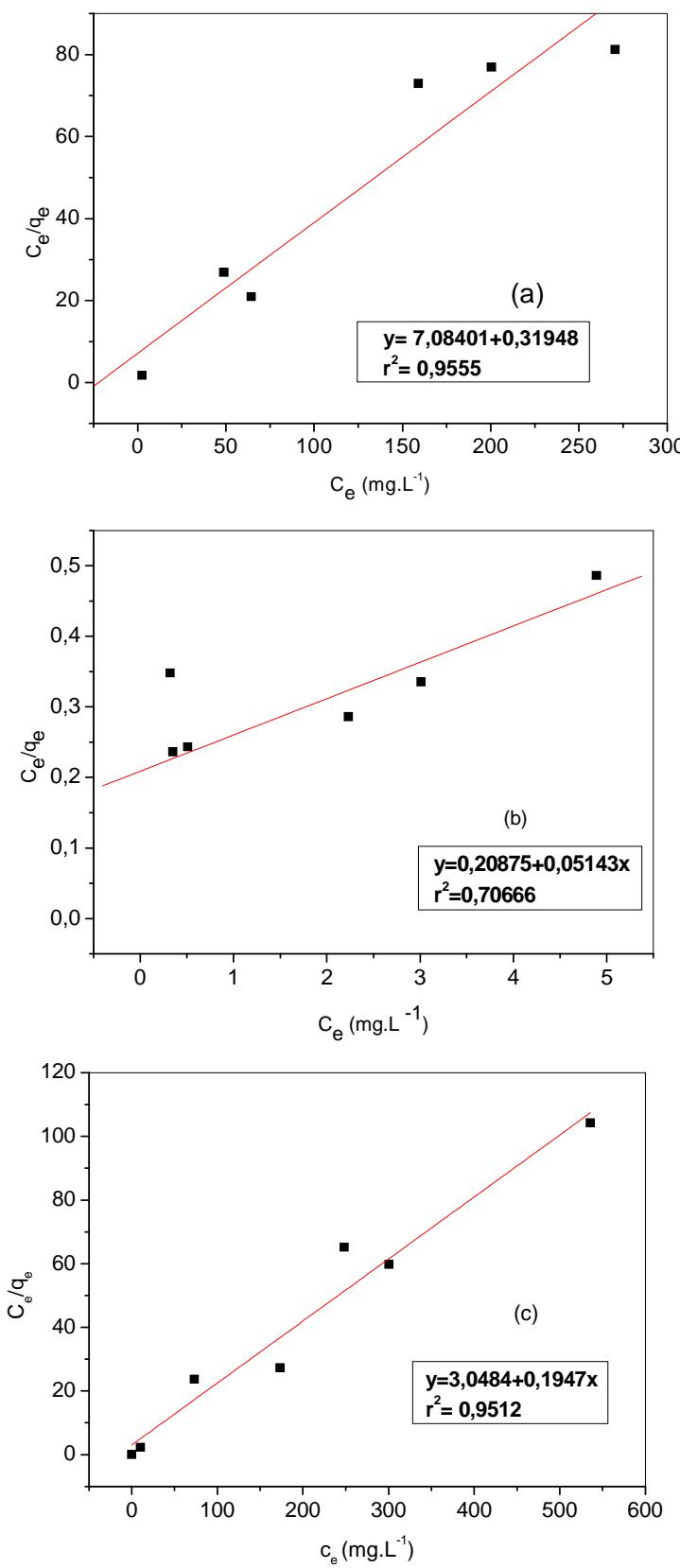


Figura 19. Isoterma de Langmuir para adsorção do corante (a) RO 16 e (b) RR 120 pela humina em diferentes concentrações (10, 20, 30 e 50 mg.L⁻¹) com pH 1,0 e massa de humina de 0,2 g, T= 25 ± 2 °C.

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica útil para descrever sistemas de adsorção em multicamadas com superfícies heterogêneas.

A equação linear para o modelo de Freundlich:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

onde C_e (mg.L^{-1}) é a concentração do corante no equilíbrio; q_e (mg.g^{-1}) é a quantidade do corante adsorvida no equilíbrio; K_F e $1/n$ são constantes do sistema, relacionadas com a capacidade de adsorção do corante em humina por unidade de concentração no equilíbrio e intensidade de adsorção, respectivamente, sendo obtidas pela inclinação e intercessão da relação linear de $\log q_e$ vs $\log C_e$.

A Figura 20 mostra as curvas linearizadas da isoterma de Freundlich, para a adsorção dos corantes (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2 pela humina.

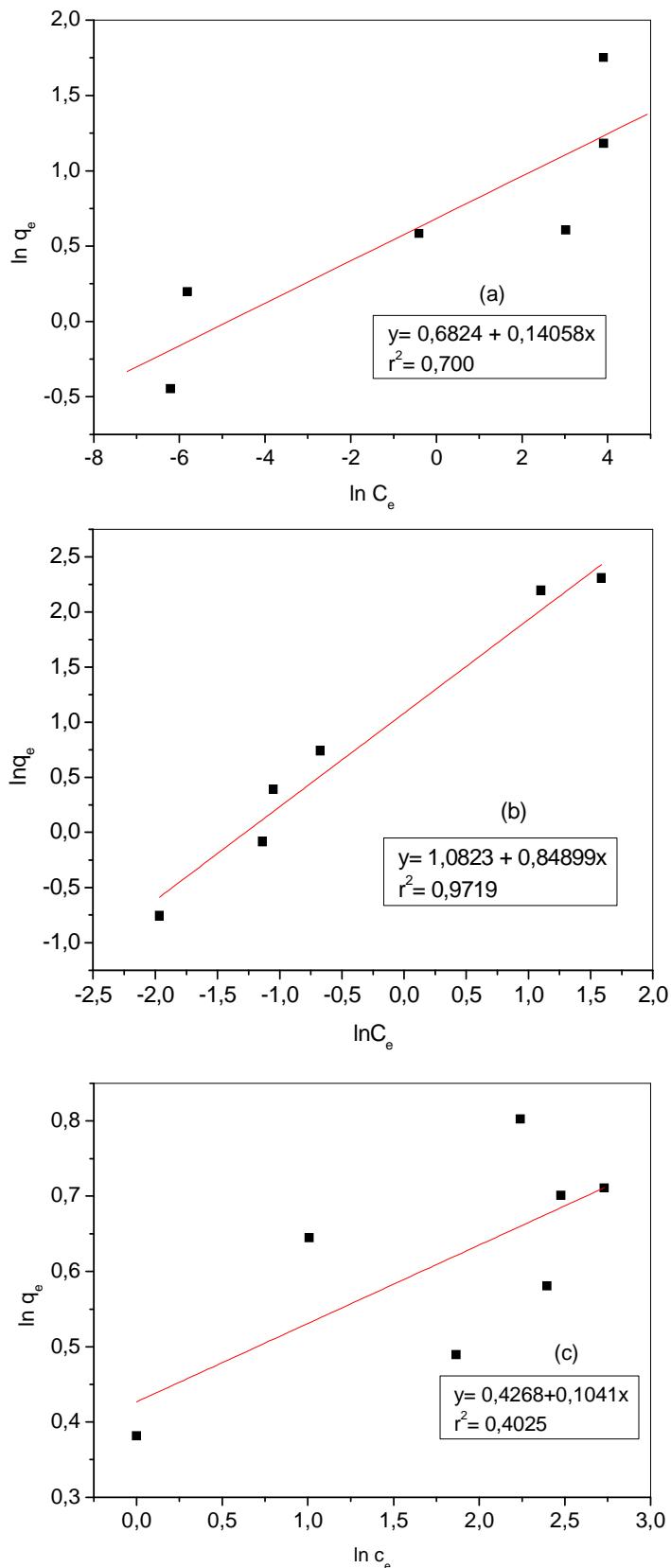


Figura 20. Isoterma de Freundlich para adsorção dos corantes (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2 pela humina em diferentes concentrações (10, 20, 30 e 50 mg.L⁻¹) 0,2 g de humina; pH 1,0; T= 25 ± 2 °C.

A Tabela 3 mostra os resultados experimentais para a adsorção dos corantes RR 120, RO 16 e RB 2. O modelo de Freundlich se ajustou bem ao RO 16 com $n = 1,18$, descrevendo um processo de adsorção favorável (n entre 1 e 10) (SHING *et al.*, 2000), $K_F = 12,08$ e coeficiente de correlação $R^2 = 0,971$. Para os corantes RR 120 e RB 2, os quais se ajustaram ao modelo de Langmuir, apresentaram coeficientes de correlação, $R^2 = 0,956$ e $0,952$ e valores de q_{exp} $2,29 \text{ mg.g}^{-1}$ próximo do $q_{máx}$ $3,13 \text{ mg.g}^{-1}$ e de q_{exp} $2,40 \text{ mg.g}^{-1}$ próximo $3,50 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 3 - Constantes de adsorção aplicando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich

Corantes	Langmuir				Freundlich		
	$Q_0(\text{mg.g}^{-1})$	$b (\text{L.mg}^{-1})$	R^2	R_L	n	$K_F(\text{mg.g}^{-1})$	R^2
RR 120	3,13	0,045	0,956	0,307	0,14	4,81	0,700
RO 16	19,45	0,246	0,577	0,075	1,18	12,08	0,971
RB 2	3,50	0,063	0,951	0,238	16,3	2,67	0,402

Resultados semelhantes foram encontrados por KARCHER *et al.* (2001) e O'MAHONY *et al.* (2002) para os corantes RR 120 e RO 16, respectivamente.

5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 21 mostra os espectros de infravermelho (IV) da humina antes e após a imobilização em silicato.

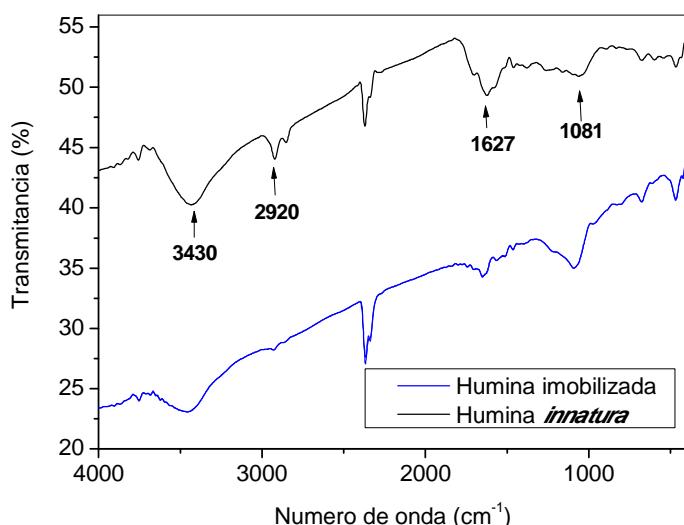


Figura 21. Espectro na região do Infravermelho da humina in natura e após a imobilização em silicato.

Observa-se no espectro da humina immobilizada, o aumento da banda em torno de 1100 cm⁻¹, o qual está associado ao estiramento da ligação Si-O. Essas alterações nas bandas da humina immobilizada indicam a ocorrência de interação covalente entre a humina e o silicato.

5.5 Estudos em coluna

Os experimentos de adsorção/dessorção dos corantes em colunas de leito fixo foram realizados segundo descrito no item 4.9.2. O estudo em múltiplos ciclos é importante para testar a regeneração/reutilização da biomassa. Isso mostra a potencialidade econômica do material, tornando o processo de adsorção atrativo, pois decresce a dependência do mesmo no suprimento continuado do biosorvente. Contudo, para que a regeneração seja viável é primordial a seleção de um eluente apropriado.

Para a dessorção foi utilizado como eluente água aquecida. A utilização da água aquecida garante a obtenção de um resíduo menos agressivo e não ocasiona problemas de perda de massa da biomassa como foi verificado por VIJAYARAGHAVAN *et al.* (2008) por ter eluído a coluna com solução alcalina de NaOH 0,01 mol L⁻¹.

A Figura 22 mostra as curvas de ruptura para 3 ciclos de adsorção dos corantes (a) RR 120 (b) RO 16 e (c) RB 2, respectivamente.

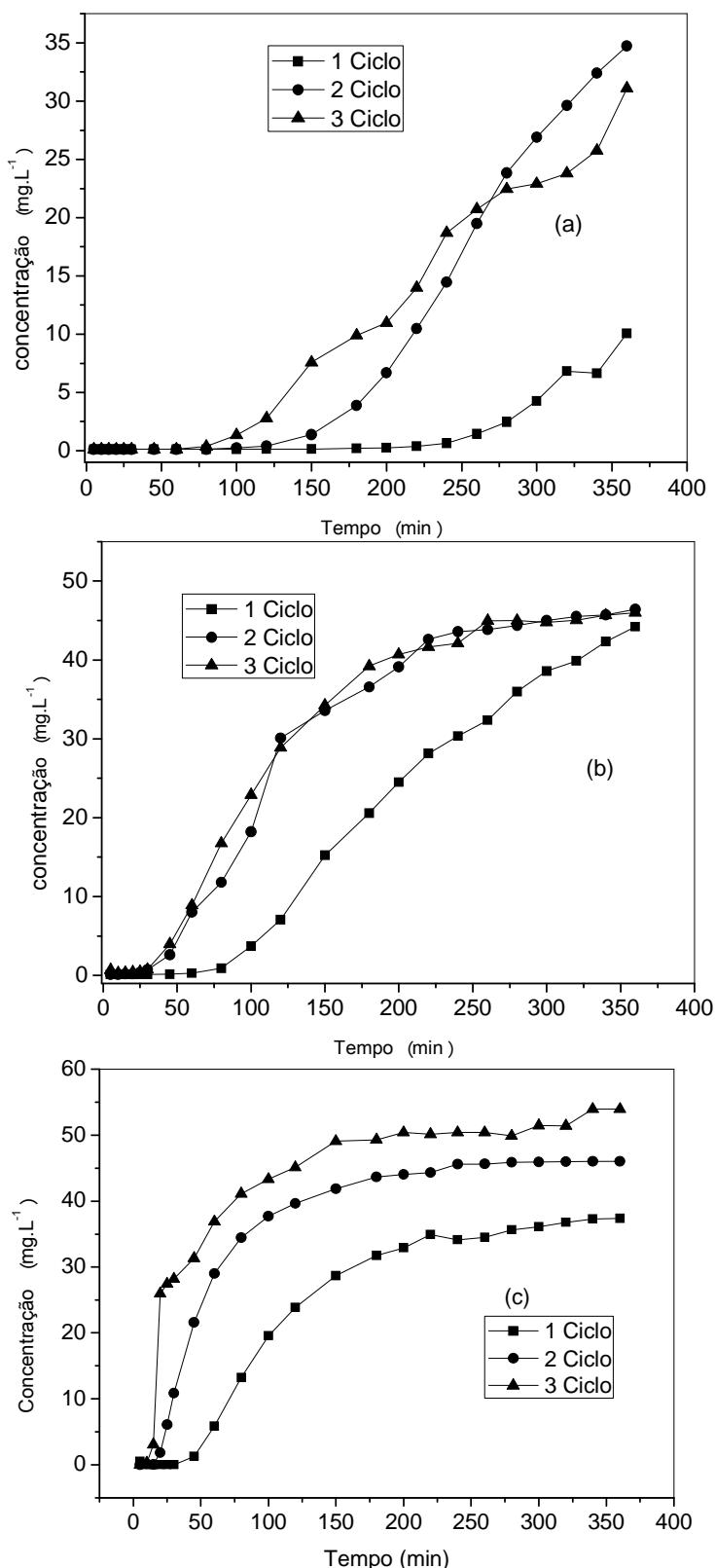


Figura 22. Curvas de ruptura para os 3 ciclos de adsorção dos corantes (a) RR 120, (b) RO 16 e (c) RB 2 vazão de 2,5 mL/min, pH 1,0 (RR 120 e RO 16) e pH 2,0 (RB 2), concentração de 50 mg.L⁻¹.

A saturação total das colunas não foi atingida em nenhum dos ensaios devido à geração de grande volume de efluente residual no estudo e à necessidade de um longo tempo de acompanhamento da adsorção (GARDEA-TORRESDEY *et. al.* (2004).

Segundo VIJAYARAGHAVAN *et al.* (2008) o tempo de vida de uma coluna decresce com a quantidade de ciclos de uso da mesma, indicando uma deteriorização gradual dos sítios ligantes da biomassa, em virtude de sua utilização repetitiva.

Ainda na Figura 20, foi verificado no primeiro ciclo de adsorção que os corantes RR 120, RO 16 e RB 2 ficaram totalmente retidos na coluna de 175; 75 e 50 min iniciais, respectivamente. A Tabela 4 mostra a massa retida e removida para a adsorção e dessorção, respectivamente. As colunas apresentaram boa eficiência de retenção no primeiro ciclo, cerca de 96,2; 62,1 e 44,6% para o RR120, RO 16 e RB 2, bem como boa eficiência de remoção de 81,4; 51,3 e 23,7% para os mesmos corantes, respectivamente.

Uma diminuição da eficiência de retenção foi observada entre o primeiro e o segundo ciclo para o RO 16, RR 120 e RB 2 de aproximadamente 16, 21 e 26%, respectivamente. Entre o segundo e o terceiro ciclo de 7, 1 e 1% para os mesmos corantes. O que mostra a possibilidade de utilização da coluna em ciclos adicionais.

A Figura 23 mostra as dessorções térmicas do corante na coluna de leito fixo de humina imobilizada em silicato.

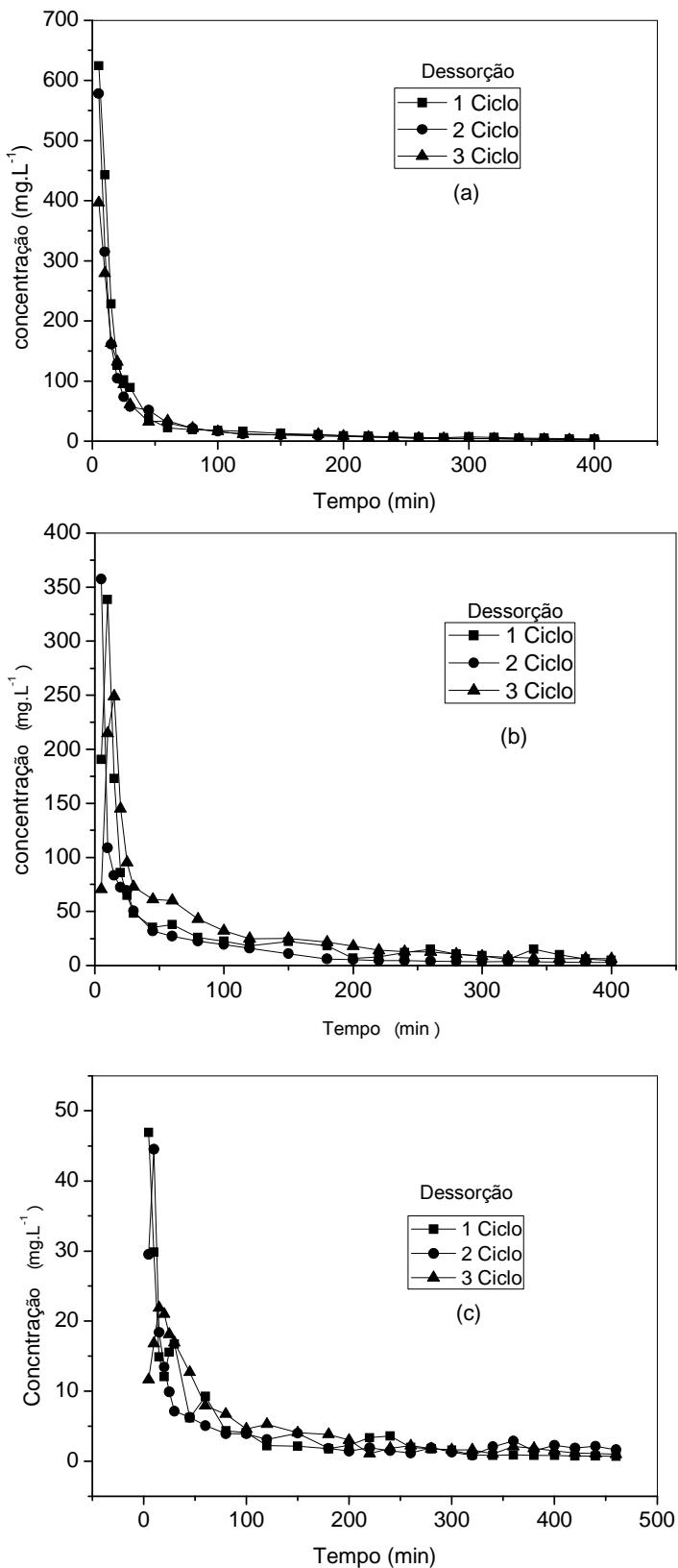


Figura 23. Dessorções térmicas dos corantes (a) RO 16 e (b) RR120 nas colunas de leito fixo de humina imobilizada com silicato. Como eluente água deionizada aquecida a 45°C.

A partir das curvas de ruptura ou “breakthrough” experimentais, foi possível determinar a massa retida através de processo numérico de integração. A qual possibilitou a determinação da percentagem de eficiência de retenção e remoção.

A retenção é calculada pela equação 8

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = Q (C_0 - C) \quad (8)$$

Onde:

\dot{m} = retenção (mg/min);

Q = vazão do líquido (mL/min);

C_0 = concentração do corante (mg/L);

C = concentração de saída (mg/L);

Pelo fato da equação 8 fornecer massa por unidade de tempo, a massa retida desejada pode ser obtida através de integração da retenção em relação ao tempo. Como não é conhecida algebricamente a função que a descreve, recorreu-se a métodos numéricos para avaliação da integral em questão. Dentre as aproximações conhecidas, a mais útil foi a regra do trapézio por requerer apenas os pontos conhecidos.

Através dessa, calculou-se a massa retida na coluna por integração numérica, utilizando-se o método dos trapézios.

De tal regra, decorre a equação 9 a seguir, que fornece a massa retida:

$$m_{retida} = \int_0^{\infty} \dot{m} \times dt \cong \frac{1}{2} \sum [m_k + m_{k+1}] \Delta t_k \quad (9)$$

m_k é a retenção no instante t_k ;

Δt_k é o intervalo de tempo $t_{k+1} - t_k$;

A eficiência de retenção é dada pela razão entre a massa retida e a massa total, que fluiu através da coluna, pode ser determinada pela expressão a seguir:

$$m_{total} = C_0 \times Q \times \Delta t \quad (10)$$

Conhecidos os valores de concentração de saída, vazão e o respectivo intervalo de tempo, chega-se à massa removida nesse intervalo através de:

$$m_{massa} = C_s Q \Delta t \quad (11)$$

De modo que a massa removida total foi determinada pela soma dessas massas removidas em cada intervalo de tempo.

Tabela 4 - Eficiência de retenção e remoção do corante RO 16, RR 120 e RB 2 pela coluna de humina imobilizada em silicato em diferentes ciclos.

Reactive Orange 16				
Ciclos	Adsorção do corante RO16		Dessorção do corante RO16	
	Massa retida (mg)	Eficiência de retenção	Massa removida (mg)	Eficiência de remoção
1	31,3	62,1%	25,5	81,4%
2	30,9	46,3%	17,8	57,6%
3	33,1	39,6%	17	51,3%

Reactive Red 120				
Ciclos	Adsorção do corante RR 120		Dessorção do corante RR 120	
	Massa retida (mg)	Eficiência de retenção	Massa removida (mg)	Eficiência de remoção
1	45,2	96,2%	30,2	66,8%
2	47,0	75,6%	25,7	54,6%
3	63,0	74,8%	23,2	36,8%

Reactive RB 2				
Ciclos	Adsorção do corante RB 2		Dessorção do corante RB 2	
	Massa retida (mg)	Eficiência de retenção	Massa removida (mg)	Eficiência de remoção
1	19,0	44,6%	4,5	23,7%
2	25,4	18,5%	4,7	18,5%
3	29,5	17,7%	4,2	14,3%

Como as colunas não atingiram a saturação, existe a possibilidade da reutilização das mesmas colunas em outros ciclos de saturação.

Estudos efetuados por CONTRERAS *et al.* (2006) e DE LA ROSA *et al.* (2003) já demonstraram o elevado potencial da humina na adsorção de íons metálicos. CUNHA *et al.* (2010).

Os resultados experimentais demonstraram que a humina imobilizada em silicato é um adsorvente em potencial para a remoção de corantes. Resultados semelhantes foram encontrados para a adsorção.

6. CONCLUSÃO

- Os experimentos em batelada mostraram que o melhor valor de pH para a adsorção dos corantes RO 16 e RR 120 foi igual a 1 e para o corante RB 2 pH 2;
- O efeito da concentração inicial dos corantes observou-se que o equilíbrio de adsorção é alcançado rapidamente para todas as concentrações estudadas.
- O estudo da temperatura mostrou um comportamento exotérmico na adsorção dos corantes, dentro do intervalo de temperatura estudado.
- O modelo cinético de pseudo segunda ordem se adequou bem para todos os corantes, já a isoterma de Freundlich, descreveu melhor a adsorção do corante RO 16 e a isoterma de Langmuir para os corantes RR 120 e RB 2
- O processo de imobilização da humina em silicato foi bem sucedido, como mostrado pelos dados da espectroscopia de Infravermelho.
- As colunas apresentaram boa eficiência de retenção no primeiro ciclo, cerca de 96,2; 62,1 e 44,6% para o RR120, RO 16 e RB 2, bem como boa eficiência de remoção: 81,4; 51,3 e 23,7%, para os mesmos corantes, respectivamente.
- Uma diminuição da eficiência de retenção foi observada entre o primeiro e o segundo ciclo de adsorção para o RO 16, RR 120 e RB 2 de aproximadamente 16, 21 e 26%, respectivamente. Entre o segundo e o terceiro ciclo de 7, 1 e 1% para os mesmos corantes. O que mostra a possibilidade de utilização da coluna em ciclos adicionais.
- Nos estudos em coluna as eficiências de retenção e remoção dos corantes pela humina imobilizada em silicato foram satisfatórios já que a humina não necessitou de nenhuma modificação química, o corante foi eficientemente removido, dando possibilidade de sua reutilização. Esses resultados confirmam ser a humina um material economicamente atrativo na remoção de corantes têxteis

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIKEN, G. R. Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: AIKEN, G. R.; McKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MacCARTHY, P. (Ed.). **Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization.** New York: John Wiley & Sons, p. 363-385, 1985.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH M. A. M., ALLEN S. J., AHMAD M. N. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
- AL-DEGS, Y. S., KHRAISHEH, M.A.M., ALLEN^C S.J., AHMAD^C M.N. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon **Journal of Hazardous Materials** v.165 p. 944–949, 2009
- ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; PORTER, J.F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, p.322–333, 2004.
- ALVAREZ-PUEBLA, R. A.; AROCA, R.F.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; GARRIDO, J.J. Retention of cobalt on a humin derived from brown coal. **Journal of Hazardous Materials**, v. B135, p. 122-128, 2006.
- AMIN N. K., Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith, **Desalination**, n .223, p. 152–16, 2008.
- ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 152, p.337–346, 2008.
- ARAMI, M., LIMAEE N. Y., MAHMOODI N. M., TABRIZI N. S., Removal of Dyes from Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetic Studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 371-376, 2005.
- BALDISSARELLI V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos.** 117 f. Dissertação (Mestrado Química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.
- BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 1311-1316, 2003.

BATISTA A. P. S., ROMÃO L. P. C., ARGUELHO M. L. P. M., GARCIA C. A. B., ALVES J. P. H., ROSA A. H., Biosorption of Cr(III) using *in natura* and chemically-treated tropical peats. **Journal of Hazardous Materials** v. 163, p. 517-523, 2009.

BOUCHER, A., SHEN, X., EDYVEAN, R.G.J., Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials, **Water Research**, v. 31, nº. 8, p. 2084-2092, 1997.

BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J. Review paper – Metal removal from wastewater using peat. **Water Research**, v. 34, n. 16, p. 3907-3916, 2000.

BRUNO, M., **Utilização de Zeólicas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corantes em água**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia nuclear- Materiais) – Autarquia Associada a Universidade São Paulo, São Paulo, 2008.

CHAKRABORTY, Sourja et al. Adsorption Study for the Removal of a Basic Dye Experimental and Modeling. **Chemosphere**, v. 58, p. 1079-1086, 2005.

CHAO, Long et al. Adsorption of Reactive Dyes Onto Polymeric Adsorbents: Effect of Pore Structure and Surface Chemistry Group of Adsorbent on Adsorptive Properties. **Separation and Purification Technology**, v. 44, p. 91-96, 2005.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I.; Photodegradation of an azo dye of the textile industry, **Chemosphere** v. 48, 393- 399, 2002.

CONTRERAS, C., DE LA ROSA, G., PERALTA-VIDEA, J.R., GARDEA-TORRESDEY, J.L., LEAD adsorption by silica-immobilized humin under flow and batch conditions: Assessment of flow rate and calcium and magnesium interference. **Journal of Hazardous Materials**. 133, 79 - 84. 2006.

CUNHA, G. C.; ROMÃO, L. P. C.; SANTOS, M. C.; ARAUJO, B. R.; NAVICKIENE, S.; PADUA, V. L.. Adsorption of trihalomethanes by humin: Batch and fixed bed column studies. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3345-3354, 2010.

CUNICO, P.; MAGDALENA, C. P.; CARVALHO, T. E. M; FUNGARO, D. A. *Adsorção de Corante Reativo Preto 5 em Solução Aquosa Utilizando Cinzas Leves de Carvão*. **International Workshop Advances in Cleaner Production**, 2009.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, 93, p.135-224, 2001.

DE LA ROSA G., GARDEA-TORRESDEY J. L., PERALTA-VIDEA J. R., HERRERA I., CONTRERAS C., Use of silica-immobilized humin for heavy metal removal from aqueous solution under flow conditions, **Bioresource Technology**, v. 90, p. 11–17, 2003.

DRORI Y., AIZENSHTAT Z., CHEFETZ B., Sorption of organic compounds to humin from soils irrigated with reclaimed wastewater. **Geoderma**, Vol. 145; p. 98-106; 2008

DULMAN V., CUCU-MAN S. M. Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. **Journal of Hazardous Materials** nº 162 1457–1464; 2009

FEBRIANTO J., ISMADJI S., KOSASIH A. N., SUNARSO J., JU Y., INDRASWATI N. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, **Journal of Hazardous Materials** v. 162, p. 616–645, 2009.

FERNANDES A.N., ALMEIDA C.A.P., MENEZES C. T. B., DEBACHER N. A, SIERRA M. M. D., Removal of methylene blue from aqueous solution by peat. **Journal of Hazardous Materials** v. 144, p. 412-419, 2007.

FORGACS E., CSERHÁTI T., OROS G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, **Environment International**, nº 30, p. 953 – 971, 2004.

GARDEA-TORRESDEY, J.L., TIEMANN, K.J., GONZALEZA J.H., HENNINGB J.A., TOWNSEND M. S, Ability of silica-immobilized *Medicago sativa* (alfalfa) to remove copper ions from solution, **Journal of Hazardous Materials** n. 48, p. 181-190, 1996.

GARDEA-TORRESDEY, J. L., DE LA ROSA G., PERALTA-VIDEA J. R. Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy metals: A review, **Pure Appl. Chem.**, v. 76, n. 4, p. 801–813, 2004.

GOLOB V., VINDER A., SIMONIC M., Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dye bath effluents, **Dyes and Pigments** v. 67, p. 93-97, 2005.

GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Revista Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 71-78, 2000.

HASSAN S. S.M.; AWWAD N. S., ABOTERIKA A. H.A, Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement, **Journal of Hazardous Materials** v.162, p.994–999, 2009.

HO, Y. S., MCKAY, G., Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochem. Res.** 34, 451- 465. 1999.

JÓZWIAK W. K., MITROS M., KAUZNA-CZAPLINSKA J., TOSIK R. Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone with GC/MS analysis, **Dyes and Pigments** v. 74, p. 9-16, 2007.

KARCHER, Silke; KORNMÜLLER, Anja; JEKEL, Martin. Cucurbituril for Water Treatment. Part I: Solubility of Cucurbituril and Sorption of Reactive Dyes. **Water Research**, v. 35, n. 14, p. 3309-3316, 2001.

KHALED A., NEMR, EL-SIKAILY A. E. A., ABDELWAHAB O., Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. **Desalination**. v. 238, p. 210-232, 2009.

KIMURA, I. Y. ; J., A. C. G.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.51-57, 1999.

KUNZ A., PERALTA-ZAMORA P., MORAES S. G., DURÁN N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis, **Química Nova**, v. 25, n. 1, 78-82, 2002.

LEE J-W., CHOI S-P., THIRUVENKATACHARI R., SHIM W-G., MOON H., Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments** n. 69; p.196-203; 2006.

LIMA, R. C. C. Projeto Turfa na Faixa Costeira Bahia-Sergipe: relatório final. Salvador: **CPRM**, p.129, 1992.

MALIK, P. K. Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: a Case Study of Acid Yellow 36. **Dyes and Pigments**, v. 56, p. 239-249, 2003.

MALTERER, T.; MCCARTHY, B.; ADAMS, R. Use of peat in waste treatment, **Mining Engineering**, p 53-56, 1996.

MISHRA, G. AND TRIPATHY, M., A.; Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent, **Colourage**., p. 35-38; 1993.

MO J. H., LEE Y. H., KIM J., JEONG J. Y., JEGAL J., Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse, **Dyes and Pigments**, nº 76, p. 429-434, 2008.

MOHAN, Dinesh et al. Removal of Dyes from Wastewater Using Flyash, a Low-Cost Adsorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 3688-3695, 2002.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Adsorption of Three Azo Reactive Dyes by Metal Hydroxide Sludge: Effect of Temperature, pH, and Electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 270, p. 255-261, 2004.

OGUZ E., KESKINLER B., CELIK Z., Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor, **Dyes and Pigments** v. 64, p. 101-108, 2005.

OLIVEIRA, C. S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*) /** Cíntia dos Santos Oliveira. – São Cristóvão, 2009.

O'MAHONY T., GUIBAL E., TOBIN J.M., Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. **Enzyme and Microbial Technology** n. 31 p. 456–463; 2002.

PARIDA, S. K.; DASH, S.; PATEL, S.; MISHRA, B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface. **Bioresource Technology**, 99, p.1503–1508, 2008.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo.** 2003. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina 2003.

RAJKUMAR D., SONG B. J., KIM J. G. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds, **Dyes and Pigments** v. 72, p. 1-7, 2007.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of Pretreatments of Three Waste Residues, Wheat Straw, Corncobs and Barley Husks on dye Adsorption. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 119-124, 2002

ROMÃO L. P. C.; LEAD J. R, ROCHA J. C., OLIVEIRA L. C., ROSA A. H., MENDONÇA A. G. R., RIBEIRO A. S., Structure and properties of Brazilian peat: Analysis by spectroscopy and microscopy, **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 714-720, 2007.

ROSA, A.H., 2001. **Substâncias húmicas: extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações.** Araraquara, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara

ROSA S., LARANJEIRA M. C. M., RIELA H. G., FÁVERE V. T. Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials** n. 155 p. 253–260; 2008.

ROSA, S., Adsorção de corantes reativos utilizando sal quaternário de quitosana como adsorvente/Sirlei da Rosa._ 2009. xxi, 131 p. : il.; 30cm

ROYER, B., **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como biosorvente.** 68 f., Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2008.

SANTHY K., SELVAPATHY P.; Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon, **Bioresource Technology** v. 97, p. 1329–1336, 2006.

SHING, B.; ALLOWAY, B.J.; BOCHERAU, J.M. Cadmium sorption behavior of natural and synthetics zeolites. **Commum Soil Science**, v.31, p. 2775-2786, 2000.

SKOOG, D. A; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. Porto Alegre, Bookman, 5º edição, p.257-258, 2002.

SOUZA, Claudio Roberto Lima de ; ZAMORA, Patricio Peralta . Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, p. 226-228, 2005.

VARQUES, A. R.; **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo.** 2008. Dissertação (Mestrado em engenharia química) **UFSC**, 2008

VIJAYARAGHAVAN K., LEE M. W., YUN Y-S., A new approach to study the decolorization of complex reactive dye bath effluent by biosorption technique. **Bioresource Technology** n. 99 p. 5778–5785; 2008.

VOLESKY B., Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy** n. 59, p. 203–216, 2001.

WANG J., CHEN C., Biosorbents for heavy metals removal and their future, **Biotechnology Advances** n. 27, p. 195-226, 2009.

WON S. W., HAN M. H., YUN Y.-S. Different binding mechanisms in biosorption of reactive dyes according to their reactivity. **water research** n. 42 p. 4847–4855; 2008.

WU, Guangwei, Adsorption of Dyes on Nanosize Silica Particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 195, p. 222-228, 1997.

YANG, Qingxiang et al. Decolorization of Azo Dye, Reactive Black 5 and MnP Production by Yeast Isolate: *Debaryomyces polymorphus*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 24, p. 249-253, 2005.