



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO  
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO  
CENTRO DE ENGENHARIAS  
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SARA MEDEIROS DANTAS

**ESTUDO DA REMOÇÃO DOS CORANTES REATIVOS VERMELHO BF-4B E  
AMARELO BF-3R 200% USANDO ARGILA BENTONITA**

MOSSORÓ-RN

2020

SARA MEDEIROS DANTAS

**ESTUDO DA REMOÇÃO DOS CORANTES REATIVOS VERMELHO BF-4B E  
AMARELO BF-3R 200% USANDO ARGILA**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dra. Kalyanne Keyly Pereira Gomes

MOSSORÓ-RN

2020

**O Conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade de seus autores**

SARA MEDEIROS DANTAS

**ESTUDO DA REMOÇÃO DOS CORANTES REATIVOS VERMELHO BF-4B E  
AMARELO BF-3R 200% USANDO ARGILA BENTONITA**

Monografia apresentada a Universidade  
Federal Rural do Semi-Árido como requisito  
para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química.

APROVADA EM: \_\_/\_\_/\_\_.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dra. Kalyanne Keyly Pereira Gomes – UFERSA

Presidente

---

Prof. Dr. André Luís Novais Mota - UFERSA

Primeiro Membro

---

Prof. Dr. Manoel Reginaldo Fernandes – UFERSA

Segundo Membro

## **AGRADECIMENTOS**

Quero começar agradecendo a Deus, por sempre estar presente em minha vida, me abençoando e guiando para um caminho de realizações.

Aos meus pais, Rita e Willams que sempre se dedicaram a me proporcionar uma educação de qualidade, me apoiando e auxiliando a concretizar meus sonhos.

A toda minha família que sempre torceu pelo meu sucesso, me aconselhando e estando sempre ao meu lado, especialmente Heloysa, Wigna, Elissandra e Barrichello.

A todos os meus amigos, principalmente os da engenharia química que tornaram essa batalha árdua mais amena, frisando Ingridy, Mateus, Alanderson, Maxwell e minha colega de pesquisa Fernanda.

A minha amiga irmã Zaira Dantas *in memoriam* por ter alegrado nossos dias de aulas e provas exaustivas.

A técnica do Laboratório de analítica Cristiane pela solicitude.

Ao meu amor Adriano Renaux, que sempre me inspira a alçar vôos mais altos.

A minha orientadora Dra. Kalyanne Keyly Pereira Gomes pela paciência e prontidão na realização desse trabalho. Muito obrigada!

Aos que participaram da banca examinadora.

*“ Suba o primeiro degrau com fé.  
Não é necessário que você veja toda escada.  
Apenas dê o primeiro passo. ”*

*(Martin Luther King)*

## RESUMO

A indústria têxtil é responsável por uma grande carga poluidora de efluentes o que vem sendo enfatizado pelos órgãos ambientais, pois pode afetar os diversos ecossistemas. Existem vários métodos para o tratamento de efluentes, sendo a adsorção um dos métodos mais eficientes. Neste trabalho foi desenvolvido um estudo da remoção dos corantes reativos vermelho BF-4B e amarelo BF-3R 200% de um efluente sintético, através do processo de adsorção, utilizando como adsorvente a argila Bentonita, proveniente da Argentina. Foram preparadas soluções de 500 mg/L com cada corante, e estas sendo diluídas para 50 mg/L. Os ensaios de adsorção foram realizados em banho finito com temperatura e agitação constantes de, respectivamente, 30°C e 150 rpm, por um tempo de 24 horas. Foi usado o planejamento experimental fatorial  $2^2$  e o planejamento composto central rotacional, cujas variáveis estudadas foram a razão entre massa de adsorvente por 100 mL de solução assim como o pH da solução. A análise de variância apresentou um bom ajuste entre os valores observados e preditos, onde o modelo quadrático sobressaiu-se em relação ao modelo linear, apresentando um percentual de remoção de 74,18% para o corante vermelho e 84,46% para o corante amarelo. Dessa forma a argila Bentonita, mostrou-se promissora pelo seu baixo custo e boa eficiência.

**Palavras-chaves:** Indústria têxtil. Corante. Argila Bentonita. Adsorção.

## ABSTRACT

The textile industry is responsible for a large polluting load in its effluents, which has been emphasized by environmental agencies, as it can affect the various ecosystems. One of the most efficient methods for treating textile waste is adsorption. The present work will describe a study of the removal of the reactive dyes red BF-4B and yellow BF-3R 200% from a synthetic effluent, through the adsorption process, using Bentonite clay from Argentina as an adsorbent. 500 mg/L solutions were prepared with each dye, and these were diluted to 50 mg/L. The adsorption tests were carried out in a finite bath with constant temperature and agitation of, respectively, 30 °C and 150 rpm, for a period of 24 hours. Factorial experimental design 2<sup>2</sup> and central rotational composite design were used, whose variables studied were the ratio between mass of adsorbent per 100 mL of solution as well as the pH of the solution. The analysis of variance showed a good fit between the observed and predicted values and the model proposed by the experimental star planning can be used to estimate the removal percentage. Thus, Bentonite clay has shown promise for its low cost and good efficiency.

**Keywords:** Textile industry. Dye. Bentonite clay. Adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo Sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula .....         | 18 |
| Figura 2- Isotermas de Adsorção.....                                                                                                     | 22 |
| Figura 3- Fluxograma simplificado das etapas experimentais aplicadas para obtenção do percentual de remoção.....                         | 29 |
| Figura 4- Espectro de Absorção para o Corante Vermelho reativo BF-4B .....                                                               | 33 |
| Figura 5- Gráfico da Curva de Calibração para o Corante Vermelho reativo BF-4B .....                                                     | 34 |
| Figura 6- Gráfico de pareto do modelo linear para o corante vermelho.....                                                                | 35 |
| Figura 7- Gráfico da Superfície de Resposta pelo modelo linear para corante vermelho .....                                               | 36 |
| Figura 8- Gráfico das curvas de níveis descritas pelo modelo Linear para a Argila Bentonita para corante vermelho. ....                  | 37 |
| Figura 9- Diagrama de dispersão para o modelo linear para corante vermelho .....                                                         | 38 |
| Figura 10- Gráfico de pareto do modelo quadrático para o corante vermelho .....                                                          | 40 |
| Figura 11- Gráfico da Superfície de Resposta pelo modelo quadrático para corante vermelho .....                                          | 41 |
| Figura 12- Gráfico de contorno das variáveis descritas no modelo para corante vermelho .....                                             | 41 |
| Figura 13- Diagrama de Dispersão dos valores preditos em função dos valores calculados para modelo quadrático com corante vermelho ..... | 43 |
| Figura 14- Espectro de Absorção para o Corante Amarelo reativo BF-3R 200% .....                                                          | 43 |
| Figura 15- Gráfico da Curva de Calibração Corante Amarelo reativo BF-3R 200% .....                                                       | 44 |
| Figura 16- Gráfico de pareto do modelo linear para o corante amarelo.....                                                                | 46 |
| Figura 17- Gráfico da Superfície de Resposta pelo modelo linear para corante amarelo .....                                               | 46 |
| Figura 18- Gráfico das curvas de níveis descritas pelo modelo linear para a Argila Bentonita para corante amarelo.....                   | 47 |
| Figura 19- Diagrama de dispersão para o modelo linear para corante amarelo.....                                                          | 48 |
| Figura 20- Gráfico de pareto do modelo linear para o corante amarelo.....                                                                | 50 |
| Figura 21- Gráfico da Superfície de Resposta pelo modelo quadrático para o corante amarelo .....                                         | 50 |
| Figura 22- Gráfico das curvas de níveis descritas pelo modelo quadrático para a Argila Bentonita para corante amarelo.....               | 51 |
| Figura 23- Diagrama de dispersão do modelo quadrático para corante amarelo .....                                                         | 52 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1- Valores das variáveis codificadas.....                                                                                                                           | 30 |
| Tabela 2- Valores reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento composto central rotacional.....                                                             | 30 |
| Tabela 3- Valores das variáveis codificadas para o planejamento experimental com o percentual de remoção da Argila Bentonita para modelo linear com corante vermelho ..... | 34 |
| Tabela 4- Análise de Variância para a percentagem de remoção da Argila Bentonita para modelo linear com corante vermelho .....                                             | 37 |
| Tabela 5- Valores das variáveis codificadas estudadas no planejamento composto central rotacional para o Corante vermelho .....                                            | 39 |
| Tabela 6- Análise de Variância para a percentagem de remoção da Argila Bentonita para modelo quadrático com corante vermelho .....                                         | 42 |
| Tabela 7- Valores das variáveis codificadas para o planejamento experimental com o percentual de remoção da Argila Bentonita para o Corante amarelo .....                  | 45 |
| Tabela 8- Análise de Variância para a percentagem de remoção da Argila Bentonita para modelo linear com corante amarelo .....                                              | 47 |
| Tabela 9- Valores das variáveis codificadas estudadas no modelo quadrático para o corante amarelo                                                                          | 49 |
| Tabela 10- Análise de Variância para a percentagem de remoção da Argila Bentonita para modelo linear com corante vermelho .....                                            | 51 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTC - Capacidade de Troca de Cátions

ETAD - Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers

EPA - Environmental Protection Agency's

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

## LISTA DE SÍMBOLOS

% - porcentagem

ml - mililitro

ton - tonelada

g - grama

kg - quilograma

mg - miligrama

°C - graus Celsius

m<sup>2</sup> - metro quadrado

Å - angstrom

meq - miliequivalente

## SUMÁRIO

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b>                                      | 15 |
| <b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b>                             | 16 |
| 2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL                                   | 16 |
| 2.2. CORANTES                                             | 17 |
| 2.2.1. CORANTES REATIVOS                                  | 17 |
| 2.2.2. CORANTES AZÓICOS                                   | 18 |
| 2.2.3. CORANTES DIRETOS                                   | 18 |
| 2.2.4. CORANTES ÁCIDOS                                    | 19 |
| 2.3. RESÍDUOS TÊXTEIS                                     | 19 |
| 2.4. ADSORÇÃO                                             | 20 |
| 2.5. ARGILA BENTONITA                                     | 23 |
| 2.6. ESPECTROFOTOMETRIA                                   | 24 |
| 2.7. LEI DE BEER-LAMBERT                                  | 24 |
| 2.8. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL                            | 25 |
| 2.9. PLANEJAMENTO FATORIAL                                | 26 |
| 2.10. PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL            | 27 |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>                             | 28 |
| 3.1. MATERIAIS UTILIZADOS                                 | 28 |
| 3.2. MÉTODOS                                              | 29 |
| 3.2.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL                          | 30 |
| 3.2.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTE                   | 31 |
| 3.2.3. AJUSTE DO PH DA SOLUÇÃO                            | 31 |
| 3.2.4. SISTEMA DE BANHO FINITO                            | 31 |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                         | 33 |
| 4.1. CORANTE VERMELHO                                     | 33 |
| 4.1.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO                                | 33 |
| 4.1.2. MODELO LINEAR PARA REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO     | 34 |
| 4.1.3. MODELO QUADRÁTICO PARA REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO | 38 |
| 4.2. CORANTE AMARELO                                      | 43 |
| 4.2.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO                                 | 43 |
| 4.2.2. MODELO LINEAR PARA REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO      | 44 |

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.3. MODELO QUADRÁTICO PARA REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO ..... | 48 |
| 5. CONCLUSÃO .....                                             | 53 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                            | 54 |

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil está presente em todos os países e é um dos setores de produção mais importantes, pois possui uma grande demanda, já que a vestimenta trata-se de uma necessidade humana.

O Brasil está na lista dos 10 principais mercados da indústria têxtil, bem como entre os países que possuem os maiores parques fabris do planeta. Grande parte das empresas brasileiras está concentrada no Nordeste, especialmente as voltadas para a produção do jeans (COSTA et al., 2008).

Os corantes sintéticos se enquadram na categoria de poluentes emergentes, que são definidos como qualquer substância química que não foi incluída em programas de monitoramento, nem em legislação pertinente a qualidade ambiental, mas estão constantemente sendo introduzidas no ambiente devido às atividades antrópicas (HORVAT et al., 2012). As etapas de tinturaria e acabamento são as mais preocupantes, já que esses corantes possuem um alto caráter poluidor.

O descarte dos efluentes têxteis sem tratamento nos ambientes aquáticos podem levar rapidamente ao esgotamento do oxigênio dissolvido, tendo como consequência o desequilíbrio desse ecossistema. A presença de corantes nessas águas, impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética do meio, resultando em deterioração da qualidade dessa água, diminuindo a solubilidade de oxigênio, e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

Pensando no melhoramento e reaproveitamento da água no processo, a cada dia aumentam-se os estudos e técnicas na área de remoção dos corantes têxteis. Alguns métodos são bastante utilizados na remoção dos corantes, são eles: floculação, oxidação, coagulação e adsorção (MONTEIRO, 2016).

Neste trabalho foi utilizado o processo de adsorção em banho finito como técnica de remoção dos corantes vermelho, azul e amarelo, de um efluente sintético, utilizando a argila bentonita como adsorvente, pois apresenta um baixo custo. Sendo utilizado ainda, o planejamento fatorial  $2^2$  para avaliar o percentual de remoção do processo de adsorção e a capacidade de remoção da argila em cada corante e o planejamento composto central rotacional para habilitar uma otimização quanto ao ajuste do modelo.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil está presente em todos os países devido uma necessidade humana de vestuário e usos utilitários, tendo um significado importante de modo a influenciar costumes e tendências em diferentes épocas. É uma área de transformação onde parte da matéria-prima fibrosa e alcança a produção dos mais diversos tipos de tecidos.

Atualmente, a China aparece como o líder mundial em exportações de produtos têxteis e confeccionados. No Brasil, a indústria têxtil tem grande valor sócio econômico, sendo esse setor o segundo maior empregador da indústria de transformação, com aproximadamente 1,6 milhões de empregados diretos. Além do país ser o 5º maior produtor mundial de têxteis (ABIT, 2016).

Entretanto, esse empreendimento econômico se caracteriza pela geração de grandes quantidades de águas residuais contendo corantes, surfactantes, íons inorgânicos, agentes umectantes, entre outros, que são classificados como compostos recalcitrantes e/ou persistentes. Tais substâncias alteram os parâmetros físico-químicos das águas superficiais, provocando disfunções ambientais graves (HIRSCHLER et al., 2011).

A responsabilidade do setor têxtil para com os descartes dos efluentes gerados no meio ambiente ainda se deixa a desejar. Calcula-se que quase toda a carga orgânica de corantes que entram no meio ambiente é através dos efluentes industriais têxteis (REVANKAR; LELE, 2007). Apesar do alto desenvolvimento desse setor, é muito pouco o investimento feito para tratar os resíduos gerados. De acordo com Abreu et al. (2008) as empresas investem apenas o básico no tratamento de seus resíduos, pois seu único objetivo é evitar multas, sem pensar na preocupação social e ambiental.

Dessa forma os efluentes têxteis só podem ser descartados nos corpos hídricos quando devidamente tratados conforme a lei 9.433/1997, regulamentada pelo Decreto nº50.877, da constituição Federal Brasileira, e CONAMA N°357, de 25 de abril de 2005.

## 2.2. CORANTES

O uso de corantes pelo homem é uma atividade bem antiga, podendo encontrar registros de sua utilização em tecidos e hieróglifos egípcios datados de 2.500 anos a.C. Os corantes utilizados até o século XIX eram todos de origem natural, derivados de moluscos, insetos, vegetais e outros tipos de matéria orgânica. Porém, em 1856 o primeiro corante sintético (malveína) foi descoberto pelo químico inglês William H. Perkin, revolucionando a formulação e fabricação de corantes, permitindo sintetizar uma grande quantidade de corantes, com diferentes tonalidades e fórmulas em escala industrial (ZOLLINGER, 1987).

Os corantes utilizados na indústria devem ser selecionados criteriosamente a partir de determinadas características, tais como alta afinidade com a matéria-prima, uniformidade na coloração, resistência ao desbotamento e ser economicamente viável. Assim, para atender à demanda, cerca de 10.000 corantes e pigmentos estão disponíveis para a indústria têxtil, e estima-se que a produção mundial esteja em torno de 8.105 ton./ano, e pelo menos 10-15% deles se tornam biodisponíveis através dos efluentes ( NIEBISCH et al., 2014 ).

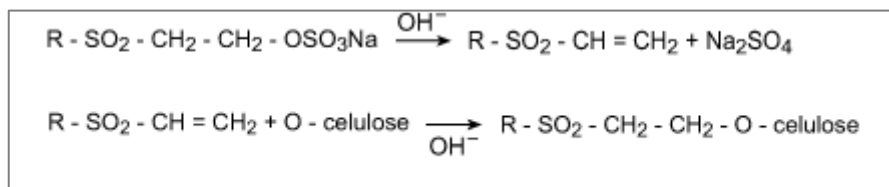
Há várias maneiras para classificar os corantes, por exemplo, de acordo com a sua constituição química, sua aplicação, solidez, tipo de excitação eletrônica, quando exposto à luz, entre outras (TOSCAN et al., 2017). A seguir são apresentados os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação:

### 2.2.1. CORANTES REATIVOS

Esse tipo de corante possui um grupo eletrofílico (reativo) que forma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas, além de grupos amino das poliamidas.

Segundo Dolby (1980), os corantes reativos são muito versáteis nos seus processos de aplicação, podendo trabalhar desde a temperatura ambiente até os métodos de vaporização semelhantes aos empregados nos processos contínuos dos corantes atina e ao enxofre. Existem vários tipos de corantes reativos, contudo os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos, e os grupos clorotriazinila e sulfatoestilsulfona como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa através da substituição direta do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose, um exemplo disso está representado na Figura1 para o tingimento do algodão (GARATINI e ZANONI, 2000).

Figura 1- Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo Sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula



Fonte: (GUARITINI E ZANONI, 2000)

### 2.2.2. CORANTES AZÓICOS

São compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (e.g. naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio ( $\text{RN}_2^+$ ) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água (GARATINI e ZANONI, 2000).

Os corantes azo são atualmente o principal grupo de pigmentos sintéticos no mundo, já que são os mais produzidos e diversificados, possuindo amplo uso na fabricação de vários tipos de itens, tanto na indústria têxtil como no processamento de papéis, medicamentos, cosméticos, fotografias, alimentos e suplementos, entre outros (CHUNG, 2016; SINGH, 2015).

### 2.2.3. CORANTES DIRETOS

Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra (GARATINI e ZANONI, 2000).

A vantagem desta classe de corantes caracteriza-se pelo alto grau de exaustão durante a aplicação e consequentemente uma diminuição nos efluentes residuais.

#### 2.2.4. CORANTES ÁCIDOS

Os corantes ácidos são um grande grupo de corantes iônicos portadores de grupos sulfônicos. Estes grupos ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e são de grande importância no método de aplicação do corante na fibra têxtil. No processo de fixação, o corante se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (SOUZA, 2006).

Devido a estrutura química dos corantes apresentar moléculas que dificultam sua degradação como anéis aromáticos, grupos aminas e azos, grupos sulfônicos, e íons metálicos, eles permanecem no ambiente por um longo período de tempo. Outra problemática dos corantes é que em sua estrutura química, muitas vezes possuem inibidores de micro-organismo, o que diminui ainda mais as chances de serem degradados naturalmente no ambiente.

Portanto, em decorrência da sua toxicidade e persistência no meio ambiente, a remoção desses corantes das águas residuais tornou-se questão de grande interesse da comunidade científica e dos órgãos ambientais que regem as leis de descarte de substâncias com alto poder de poluição nos ambientes aquáticos (ALMEIDA; CORSO, 2014).

#### 2.3. RESÍDUOS TÊXTEIS

A indústria têxtil consome significativamente uma extrema diversidade de produtos químicos em seus processos, matérias-primas, produtos auxiliares e técnicas fazendo com que sejam formados resíduos de naturezas diferentes. Em contrapartida, a preservação do meio ambiente exige uma preocupação social e uma legislação mais rigorosa para efetuar esse descarte, promovendo a busca por novas abordagens e projetos que desenvolvam novas técnicas de tratamento, ou aperfeiçoamento de métodos já existentes, para lidar com os poluentes não biodegradáveis e tóxicos.

Lucca Neto, 1995, relata que a maioria dos corantes não é considerada tóxica por ingestão. A toxicidade oral é maior que 5000 mg/kg, ou seja, um adulto médio deveria ingerir de 1 a 1,5

kg de corante para que este tivesse efeito letal. Com raras exceções e em altos níveis de exposição, podem ser tóxicos aos peixes.

Lucca Neto também afirma que a maioria dos corantes não são bioacumulativos em sistemas naturais ou em tecidos dos organismos. Contudo, alguns corantes que entram no corpo humano podem ser metabolizados transformando-se em agentes cancerígenos, de acordo com estudos do Instituto Nacional do Câncer, EPA e ETAD (Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers).

Existem muitas formas de tratamento para efluentes têxteis, mas nenhuma é totalmente eficaz quando se refere a efluentes com alta coloração. Muitas vezes, algumas necessitam de associações de técnicas para se tornarem mais eficientes, o que pode causar uma certa inviabilidade por gerar um alto custo.

A busca por tecnologias adequadas no tratamento de resíduos tem tomado um interesse relevante perante os últimos anos diante o aumento da conscientização e cobranças dos órgãos ambientais. Podem ser citados como exemplos os métodos químicos de tratamento como a ozonização, fotodegradação (FARAH et al., 2007), métodos físicos por fluxo subcrítico (HOSSEINI et al., 2010) e métodos biológicos de adsorção (MENDES et al., 2015).

## 2.4. ADSORÇÃO

A adsorção é caracterizada por possuir uma alta eficiência na remoção das moléculas dos corantes têxteis. Além de ter um baixo custo e pequena área para aplicação é um método relativamente rápido, podendo ainda serem utilizados outros resíduos como material adsorvente.

Vários resíduos já foram testados como possíveis adsorventes, como por exemplo, cascas de alimentos, resíduos agrícolas e industriais como serragem, cinzas, entre outros (SHARMA et al., 2011).

Em geral a adsorção é considerada uma técnica superior, em comparação com outros métodos de tratamento de resíduos, em termos de custo, simplicidade de concepção e funcionamento, disponibilidade, eficácia, e a sua não geração de substâncias tóxicas após o tratamento (CHOY et al., 2000). Isso agrega uma vantagem a mais na técnica, já que é

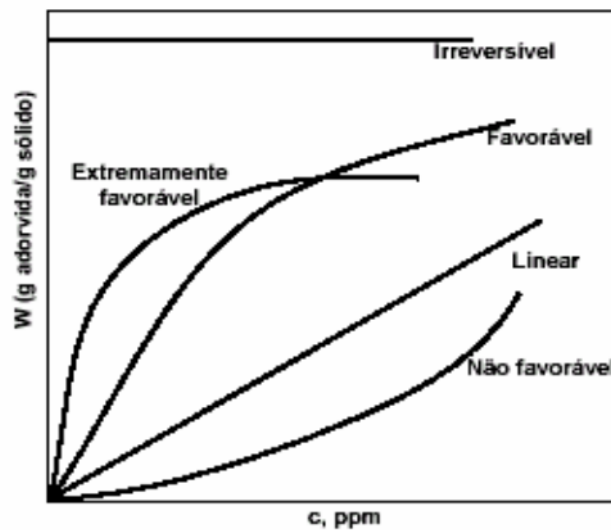
possível tratar um efluente contaminado e ainda dar um destino mais apropriado a outro resíduo já existente (DALLAGO et al., 2005).

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ser classificada quanto a sua interação em caráter químico e físico. As interações químicas são mais fortes que as físicas, apresentando uma maior taxa de remoção, menor tempo de contato necessário para alcançar o equilíbrio da solução, e poucas taxas de dessorção do meio líquido. Porém cada adsorvente interage de modo diferente com o adsorbato. Desta maneira a escolha do adsorvente é fundamental para a eficiência do processo adsorativo (SARMA et al., 2008).

Chamam-se de isotermas de adsorção (Figura 2), a relação entre o adsorbato removido da fase aquosa e a quantidade de adsorbato restante na solução com temperatura constante (MCCABE et al., 1993).

Figura 2- Isotermas de Adsorção



Fonte: McCabe *et al* (1993)

Segundo McCabe *et al* (1993) as isotermas são classificadas de acordo com a sua curva. As isotermas lineares apontam que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido. As isotermas côncavas são favoráveis, apesar de um baixo nível de concentração de soluto podem adsorver altas quantidades. Já as isotermas convexas são consideradas não favoráveis, devido à baixa capacidade de remoção. A grande relação entre o soluto e o adsorvente são denominados isotermas irreversíveis. Os modelos mais utilizados de isotermas no estudo de adsorção são de Langmuir, Freundlich, Brunauer, Emmett, Teller (B.E.T.), entre outras.

O modelo de Langmuir baseia-se no princípio de que a adsorção ocorre na superfície do adsorvente, onde apenas sítios específicos irão interagir com o adsorbato, ocupando assim um número finito de sítios, ocorrendo à formação de monocamadas (PODKOSCIELNY; NIESZPOREK, 2011).

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996).

## 2.5. ARGILA BENTONITA

Argilas são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio. Podem conter ainda outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2  $\mu\text{m}$  (GRIM, 1953).

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmetítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (ROSS; SHANNON, 1926).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, no Brasil, as reservas (medida e indicada) de bentonita em 2004 totalizaram aproximadamente 47 milhões de toneladas, das quais 74,0% são relativas às reservas medidas, distribuídas no Estado do Paraná, Município de Quatro Barras, representando 47,7% das reservas lavráveis nacionais; no Estado de São Paulo, nos Municípios de Taubaté e Tremembé, com 26,6%; no Estado da Paraíba, no Município de Boa Vista e Campina Grande com 25,3% e no Estado do Rio de Janeiro, no Município de Silva Jardim, com 0,4% (OLIVEIRA, 2005).

As argilas bentonitas são largamente utilizadas em muitos setores industriais, sendo incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial. Elas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área superficial (até 800 m<sup>2</sup>/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia. Estas características conferem à bentonita propriedades bastante específicas que têm justificado um grande número de aplicações. O número total de cátions trocáveis que uma argila pode apresentar é chamado de capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC). Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter (BATISTA, 2009). Ainda segundo Abreu (1973), a bentonita é caracterizada por apresentar uma alta capacidade de adsorção, alto teor de matéria coloidal e grande possibilidade de ativação.

Assim sendo, as argilas esmetíticas, bentoníticas ou montmoriloníticas possuem uma maior infinidade de usos industriais que outros tipos de argilas industriais reunidas, sendo um

material extremamente versátil e de perfil adequado para obtenção de produtos ou insumos de elevado valor agregado.

## 2.6. ESPECTROFOTOMETRIA

A espectrofotometria é uma técnica analítica que utiliza a luz para medir a concentração de espécies químicas (BATISTA, 2014).

Este método analítico baseia-se na interação (absorção e/ou emissão) da matéria com a energia radiante, ou seja, radiação eletromagnética quando os elétrons se movimentam entre níveis energéticos (a partir da absorção luminosa, a energia da espécie é aumentada e há promoção deste para um estado excitado que possui maior energia que o seu estado fundamental). Uma vez que diferentes substâncias têm diferentes padrões de absorção, a espectrofotometria permite-nos, por exemplo, identificar substâncias com base no seu espectro. Permite também quantificá-las, uma vez que a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração da substância (BATISTA, 2014).

A espectrofotometria está relacionada com a absorção da radiação nos comprimentos de onda entre o ultravioleta e o infravermelho. A característica mais importante dos espectrofotômetros é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer.

## 2.7. LEI DE BEER-LAMBERT

August Beer estudou a influência da concentração de soluções coloridas sobre a transmissão de luz, concluindo que a intensidade da radiação transmitida decresce exponencialmente quando a concentração do meio aumenta aritmeticamente, desde que a espessura do meio seja mantida constante. Assim, a lei de Beer –Lambert, também conhecida como lei de Beer ou lei de Beer –Lambert –Bouguer é a relação empírica que associa a absorção de luz com as propriedades do material atravessado pela radiação (AUGUST BEER, 1852, apud TOGINHO, 2009).

A lei de Beer- Lambert é representada pela equação 1:

$$A = \varepsilon . b . c \quad (1)$$

Onde:

A= Absorbância;

$\epsilon$ = Absorbitividade molar(L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>);

b= comprimento de onda(nm);

c = concentração do elemento que absorve, na solução(mol L<sup>-1</sup>).

## 2.8. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Nos últimos anos a possibilidade de obtenção de uma grande quantidade de dados numéricos tem crescido em todos os campos da ciência, incluindo a química analítica, devido o desenvolvimento de novas técnicas e instrumentação que permitem uma resposta de forma mais rápida (VALCÁRCEL,1997). Neste contexto, a aplicação de ferramentas estatísticas é de fundamental importância, principalmente para explorar e entender uma gama crescente de dados e informações originadas de um sistema (BEEBE,1987). Mas, a atividade estatística mais importante não é a análise de dados, e sim o planejamento de experimentos em que esses dados devem ser obtidos. Quando isso não é feito de forma apropriada, o resultado muitas vezes é uma montanha de números estéreis, da qual estatístico algum conseguiria extrair quaisquer conclusões (BARROS NETO et al., 1995).

O Planejamento experimental é baseado em testes ou uma série de testes que provocam mudanças nas variáveis de entrada de um sistema de forma a observar e identificar os efeitos nas respostas ou nas variáveis de saída, sendo uma técnica importante para o desenvolvimento de novos processos ou aprimoramento dos já existentes.

Segundo MONTGOMERY (1991), as técnicas de planejamento e análise de experimentos são utilizadas basicamente para melhorar as características de qualidade dos produtos ou processos de fabricação, reduzir o número de testes e otimizar o uso de recursos da empresa (material, tempo dos funcionários, disponibilidade de equipamentos, etc).

BUTTON (2001), descreve que esse objetivo geral pode ser dividido em outros objetivos secundários:

- identificar as variáveis (fatores de controle) do processo que mais influem nos parâmetros de resposta de interesse;

- atribuir valores às variáveis influentes do processo de modo que a variabilidade da resposta de interesse seja mínima ou que o valor do resultado (parâmetro de qualidade) seja próximo do valor nominal;
- atribuir valores às variáveis influentes do processo de modo que o efeito das variáveis não controláveis seja reduzido.

## 2.9. PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial é indicado para a fase inicial do procedimento experimental quando há necessidade de se definir os fatores mais importantes e estudar os efeitos sobre a variável resposta escolhida (BUTTON, 2001).

Para sua execução é necessário especificar os níveis de cada fator estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as versões, nos casos qualitativos) que serão empregados nos experimentos. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental. Em geral, se houver  $n_1$  níveis do fator 1,  $n_2$  do fator 2, ..., e  $n_k$  do fator  $k$ , o planejamento será um fatorial  $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$ . Isto não significa obrigatoriamente que serão realizados apenas  $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$  experimentos. Este é o número mínimo, para se ter um planejamento fatorial completo. O experimentador pode querer repetir ensaios, para ter uma estimativa do erro experimental, e nesse caso o número de experimentos será maior (DEMING, 1981).

Para estudar o efeito do fator sobre a resposta é preciso variar e observar o resultado dessa variação. Isso obviamente implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Um planejamento em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é, portanto, o mais simples. Havendo  $k$  fatores, isto é,  $k$  variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial  $2^k$  (BOX et. al, 1978).

Nos planejamentos fatoriais é comum codificar os dois níveis, onde os fatores são explorados, usando os sinais (+) para o maior valor de uma variável e (-) para o menor valor. Esta codificação de fatores permite esquematizar o planejamento na forma de matriz de contraste, que são tabelas onde são organizados os sinais (+) e (-) e são particularmente úteis quando mais de 2 fatores são estudados conjuntamente (MOREIRA, 2009).

## 2.10. PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL

Segundo RODRIGUES e IEMMA (2005) a escolha do planejamento adequado é uma função direta do número de variáveis independentes envolvidas no estudo. No caso de duas ou três variáveis também recomenda-se o uso do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) ou Planejamento Fatorial com Pontos Axiais ou ainda Planejamento Estrela.

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), do inglês “Response Surface Methodology” (RMS), consiste em um grupo de técnicas matemático-estatísticas utilizadas para análise e modelagem de problemas, nos quais uma resposta particular é função de diversas variáveis e o principal objetivo é otimizar esta resposta. As superfícies representam uma boa forma de ilustrar graficamente a relação entre as diferentes variáveis experimentais e as respostas, oferecendo valiosas informações sob o comportamento das variáveis na região estudada (MONTGOMERY, 1991).

Neste método os resultados dos planejamentos fatoriais são ajustados por modelos matemáticos. As etapas desse processo podem ser denominadas como etapas de deslocamento e modelamento, sendo repetidas até que se atinja uma região ótima (máximo ou mínimo) da superfície estudada.

## 1. MATERIAIS E MÉTODOS

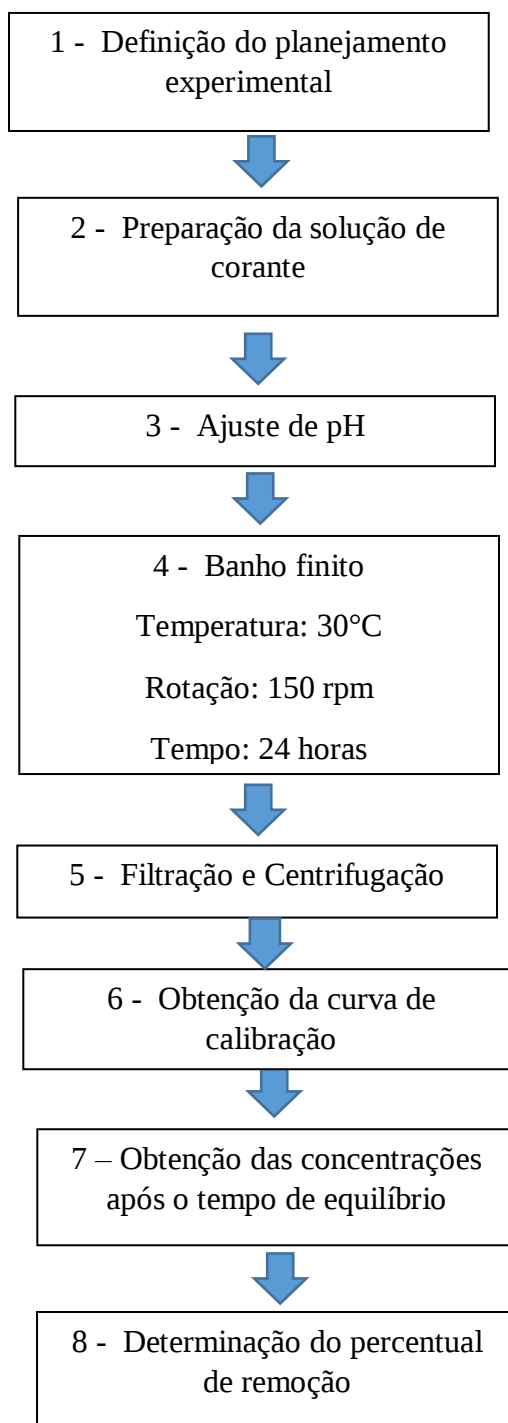
### 3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

- Corante Reativo Amarelo BF-3R 200%;
- Corante Reativo Vermelho BF-4B;
- Argila Bentonita;
- Hidróxido de Sódio (NaOH);
- Ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub>);
- Beckers;
- Tubos de Ensaio;
- Pipetas Volumétricas;
- Balões Volumétricos;
- Erlenmeyers;
- Pissetas;
- Cubetas;
- Balança analítica, modelo AY220, marca TECNAL;
- Centrífuga, modelo EEQ-9004/B, marca EDUTEC;
- Incubadora Shaker com controle de temperatura, modelo SL-222, marca SOLAB;
- Espectrofotômetro, modelo UV-340G, marca GEHAKA;
- pHmetro, modelo TEC-3MP, marca TECNAL;
- Papel de filtro Qualitativos;
- Funis;
- Água destilada;
- Agitador magnético, marca LUCADEMA

### 3.2. MÉTODOS

A Figura 3 apresenta o fluxograma das etapas que foram seguidas para processo de adsorção dos corantes pela argila Bentonita.

Figura 3- Fluxograma simplificado das etapas experimentais aplicadas para obtenção do percentual de remoção



Fonte: Autoria Própria

### 3.2.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para ambos os corantes, foi realizado planejamento fatorial  $2^2$  com triplicata no ponto central para a argila. Duas variáveis foram analisadas: a Razão massa de adsorvente (g)/100 mL de solução e o pH. Desse modo os experimentos foram realizados, combinando os níveis de máximo (+1) e mínimo (-1) para verificar as condições ótimas de remoção dos corantes pela argila, de acordo com a tabela 1:

Tabela 1- Valores das variáveis codificadas

| Variáveis                                        | Código | Níveis |       |       |
|--------------------------------------------------|--------|--------|-------|-------|
|                                                  |        | -1     | 0     | +1    |
| Razão massa de adsorvente (g)/ 100 mL de solução | $x_1$  | 0,005  | 0,010 | 0,015 |
| pH                                               | $x_2$  | 2,00   | 3,50  | 5,00  |

Fonte: Autoria própria

Sendo em seguida também realizado o planejamento composto central rotacional para assegurar o ajuste mais adequado para o modelo, combinando assim um maior número de níveis para uma maior precisão.

Tabela 2- Valores reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento composto central rotacional

| Variáveis                                        | Código | Níveis |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
|                                                  |        | -1     | 0     | +1    | -1,41 | +1,41 |
| Razão massa de adsorvente (g)/ 100 mL de solução | $x_1$  | 0,005  | 0,010 | 0,015 | 0,003 | 0,017 |
| pH                                               | $x_2$  | 2,00   | 3,50  | 5,00  | 1,38  | 5,62  |

Fonte: Autoria própria

### 3.2.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTE

Inicialmente foram preparadas soluções de 500 mg/L (Soluções- mãe) de cada corante (Amarelo BF- 3R 200% e Vermelho BF-4B) e, a partir destas, foram preparadas soluções diluídas de 50 mg/L. Estas últimas foram utilizadas nos planejamentos experimentais.

Ainda, a partir das respectivas soluções mãe, foram feitas diluições para obtenção da curva de calibração (10, 20, 30, 40 e 50 mg/L).

### 3.2.3. AJUSTE DO PH DA SOLUÇÃO

De acordo com os fatores estudados no planejamento experimental os pHs das soluções de 50 mg/L de cada corante foram ajustados para 1,4; 2; 3,5; 5 e 5,6 utilizando-se, quando necessário, hidróxido de sódio (NaOH) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>).

Para o procedimento de ajuste, as soluções eram mantidas sob agitação em um equipamento agitador magnético, marca LUCADEMA, enquanto adicionava-se ácido ou base para chegar ao valor de pH desejado. As medidas eram feitas em tempo real usando equipamento pHmetro modelo TEC-3MP, marca TECNAL.

### 3.2.4. SISTEMA DE BANHO FINITO

Após a aferição das massas e ajustes do pH para cada ensaio, os erlenmeyers foram acoplados no sistema de banho finito a uma temperatura constante de 30°C com rotação de 150 rpm por um período de 24 horas na Incubadora Shaker SL 222 da marca SOLAB.

Passadas 24 horas, as amostras foram retiradas e filtradas em papel filtro qualitativo para retirar o material sólido (argila) que estava presente na solução. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas na centrífuga modelo EEQ – 9004/B marca EDUTEC durante cerca de 2 (dois) minutos, com agitação de 2000 rpm, com intuito de separar totalmente o líquido de algum sobrenadante sólido que ainda existia na amostra filtrada.

A partir de então, cada uma das 11 amostras foi analisada através da técnica de espectrofotometria na região do visível, em um espectrofotômetro GEHAKA Modelo UV/Vis-340G.

No espectrofotômetro, primeiramente foi construído o espectro de absorção, na faixa espectral de 350 a 750 nm, para se determinar o comprimento de onda onde é verificada a

máxima absorvância. Determinado esse comprimento de onda, obteve-se a curva de calibração utilizando-se soluções de 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L da solução mãe preparada anteriormente. Por fim, com a curva de calibração, obteve-se a concentração do corante após o tempo de equilíbrio e conseqüentemente o percentual de remoção.

Para o cálculo do percentual de remoção (% Rem) nas diferentes condições estudadas neste trabalho, foi utilizada a seguinte equação:

$$\%Rem = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (2)$$

Onde:

$C_0$  (mg/L) – Concentração inicial do corante;

$C$  (mg/L) – Concentração final do corante;

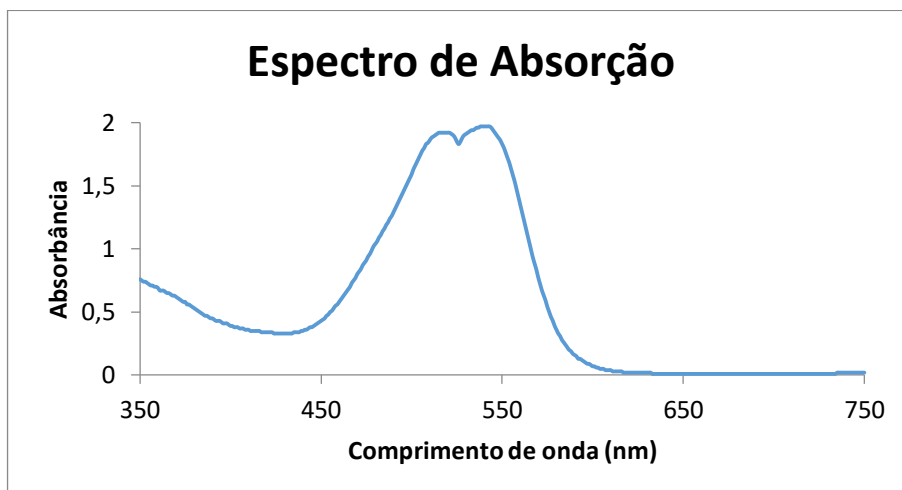
## 2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CORANTE VERMELHO

#### 4.1.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO

A Figura 4 mostra o espectro de absorção para o corante Vermelho reativo BF-4B. Este gráfico identifica o comprimento de onda onde ocorre a máxima absorbância que foi de 540 nm.

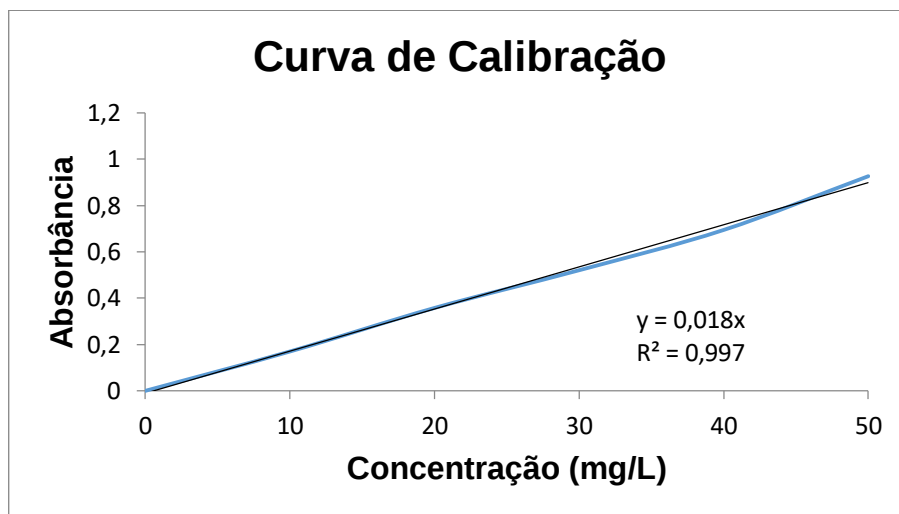
Figura 4- Espectro de Absorção para o Corante Vermelho reativo BF-4B



Fonte: Autoria Própria

Após a determinação do comprimento de onda correspondente à máxima absorbância, foi possível construir a curva de calibração, como mostra a Figura 4. A partir desta curva, determinou-se a concentração das soluções, após o tempo de equilíbrio.

Figura 5- Gráfico da Curva de Calibração para o Corante Vermelho reativo BF-4B



Fonte: Autoria Própria

#### 4.1.2. MODELO LINEAR PARA REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO

A percentagem de remoção, obtida através do estudo de banho finito usando o planejamento fatorial  $2^2$  com triplicata no ponto central para argila Bentonita pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 3- Valores das variáveis codificadas para o planejamento experimental com o percentual de remoção da Argila Bentonita para modelo linear com corante vermelho

| Ensaio | $x_1$ | $x_2$ | % de Remoção |
|--------|-------|-------|--------------|
| 1      | -1    | -1    | 71,66        |
| 2      | 1     | -1    | 91,56        |
| 3      | -1    | 1     | 35,77        |
| 4      | 1     | 1     | 40,64        |
| 5      | 0     | 0     | 86,37        |
| 6      | 0     | 0     | 84,42        |
| 7      | 0     | 0     | 79,23        |

Fonte: Autoria Própria

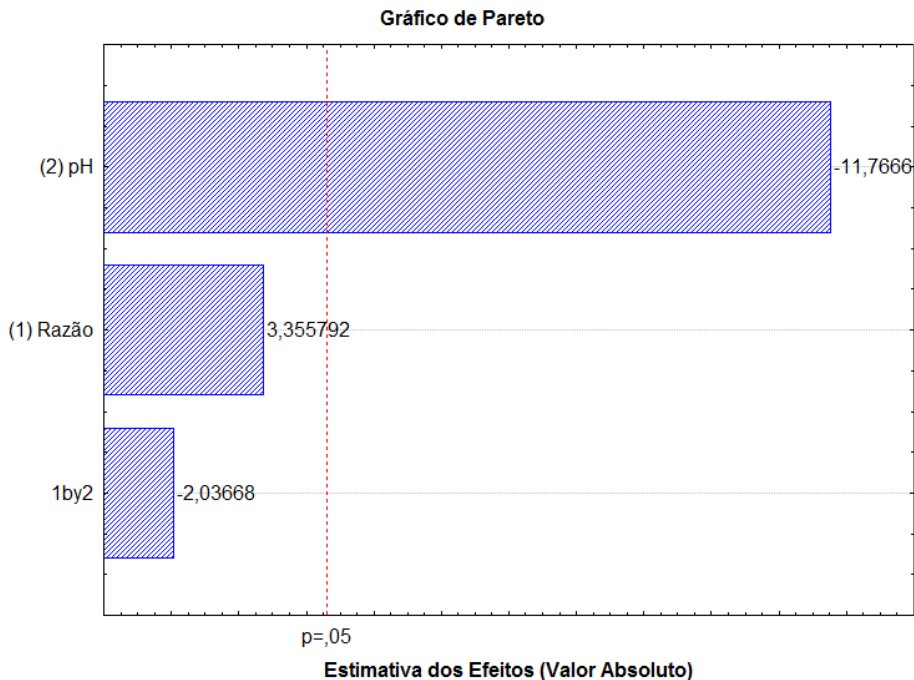
De acordo com os resultados obtidos na Tabela 3, a melhor remoção do corante foi alcançada no ensaio 2 com 91,56%, onde foi usada a razão entre massa de adsorvente por 100 mL para solução de 0,005 g/L e 0,015 com pHs 2 e 5, respectivamente.

Os dados obtidos foram tratados no software Statistica 7.0 e determinou-se o modelo matemático que relaciona a percentagem de remoção com os dois fatores analisados, de acordo com a Equação 3:

$$\%Rem = 69,9503 - 21,7025x_2 \quad (3)$$

A influência que as variáveis estudadas no processo causam na percentagem de remoção do corante pode ser analisada através do gráfico de Pareto (Figura 5), onde a variável apresenta influência estatisticamente significativa se os resultados ultrapassarem a linha de  $p = 0,05$ .

Figura 6- Gráfico de pareto do modelo linear para o corante vermelho.



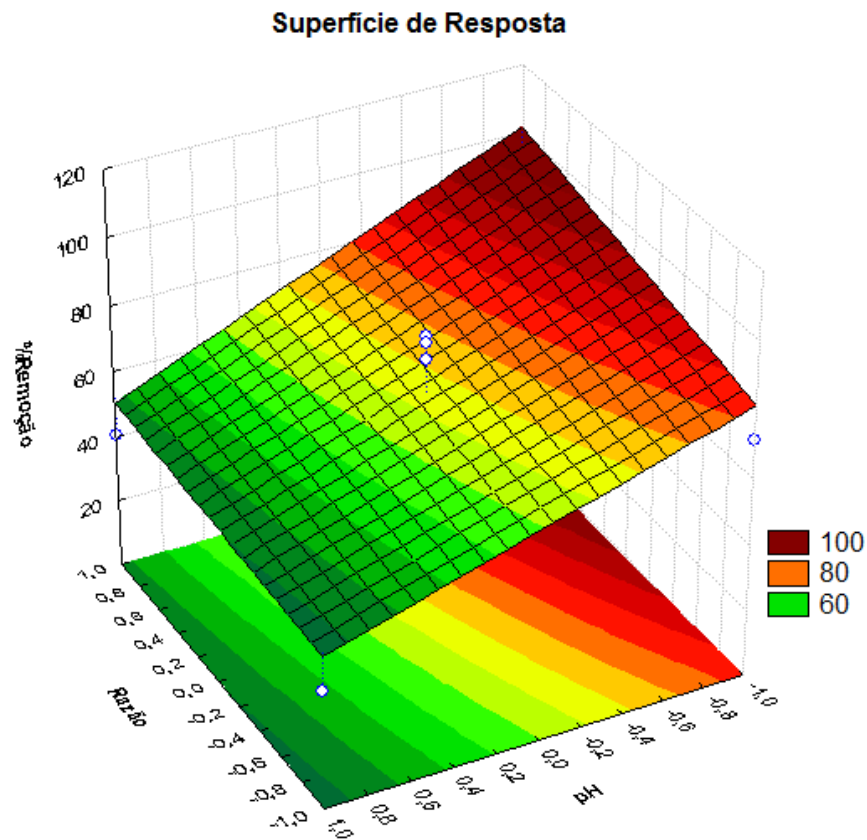
Fonte: Autoria Própria

Ao analisar o gráfico de Pareto, podemos observar que a variável pH (X2), apresenta influência estatística significativa no percentual de remoção pela argila em estudo. Observa-se

ainda que a influência apresentada por esta variável é negativa, visto que, quanto menor o pH, maior é a percentagem de remoção.

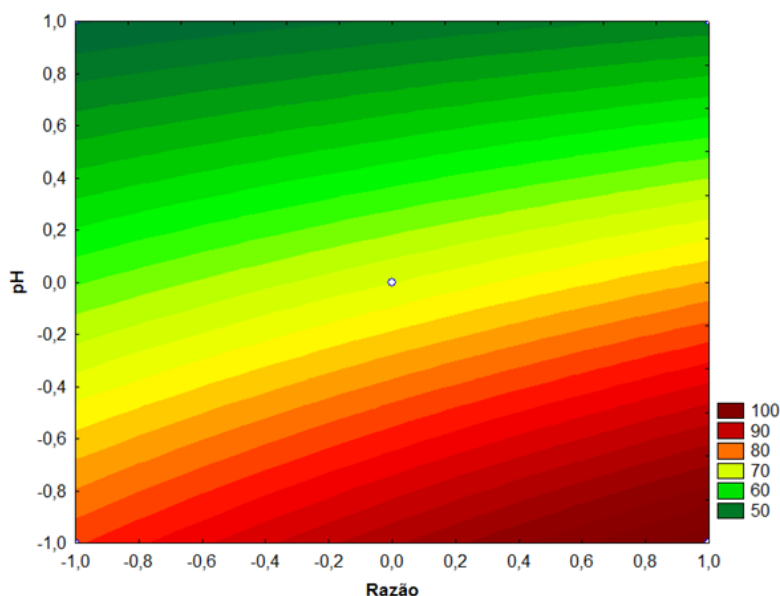
As Figuras 6 e 7 mostram os gráficos da superfície de resposta e as curvas de níveis para a percentagem de remoção, respectivamente. A superfície de resposta e as curvas de níveis permitem observar, de uma forma mais geral, a influência das variáveis sobre o percentual de remoção.

Figura 7- Gráfico da Superfície de Resposta pelo modelo linear para corante vermelho



Fonte: Autoria Própria

Figura 8- Gráfico das curvas de níveis descritas pelo modelo Linear para a Argila Bentonita para corante vermelho.



Fonte: Autoria Própria

Podemos observar que a variável  $X_1$  (Razão massa de adsorvente (g)/ 100 mL de solução) pouco influencia no percentual de remoção, enquanto valores baixos de pH favorecem um maior percentual de remoção.

Para verificar se o modelo proposto é significativo, preditivo e/ou apresenta falta de ajuste, fez-se uma análise da variância dos resultados obtidos. A Tabela 4 mostra a análise de variância para a percentagem de remoção.

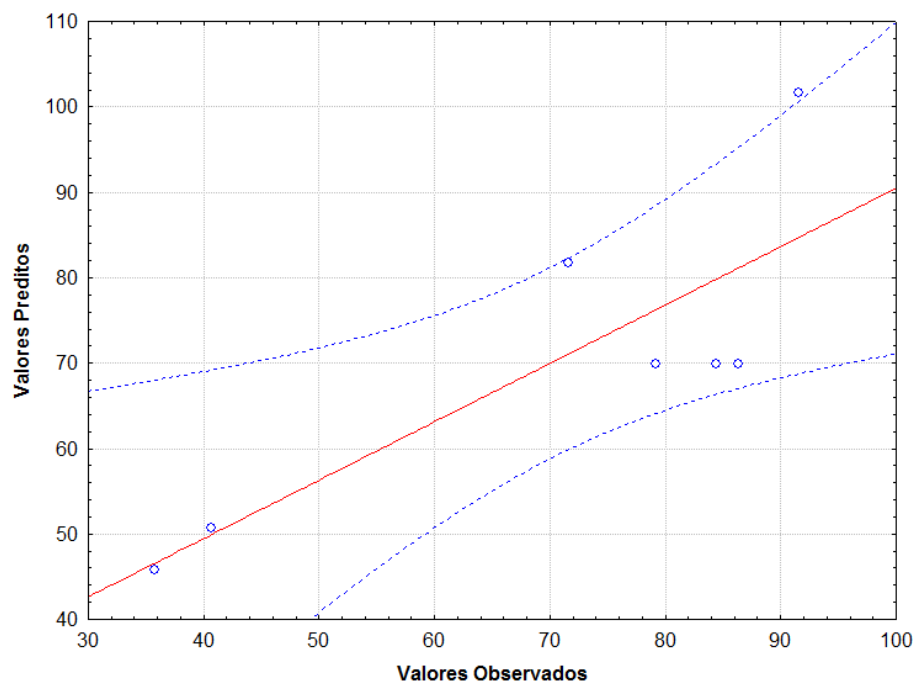
Tabela 4- Análise de Variância para a percentagem de remoção da Argila Bentonita para modelo linear com corante vermelho

| Fonte de variação                | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática | $F_{\text{calculado}}$ (95%) | $F_{\text{tabelado}}$ (95%) | $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$ |
|----------------------------------|-----------------|--------------------|------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Regressão                        | 1883,99         | 1                  | 1883,99          | 7,99                         | 6,61                        | 1,21                            |
| Resíduos                         | 1178,24         | 5                  | 235,65           |                              |                             |                                 |
| Falta de Ajuste                  | 1151,02         | 3                  | 383,67           | 28,20                        | 19,16                       | 1,47                            |
| Erro puro                        | 27,2152         | 2                  | 13,61            |                              |                             |                                 |
| Total                            | 3062,23         | 6                  |                  |                              |                             |                                 |
| % de variação explicada:         |                 | 61,52              | %                |                              |                             |                                 |
| % máxima de variação explicável: |                 | 99,11              | %                |                              |                             |                                 |

De acordo com os dados da Tabela 4 observa-se que o modelo apresentou um coeficiente de determinação (% de variação explicada) de 61,52 %, o que não representa um bom resultado, uma vez que 37,59 % de variação não pode ser explicada pelo modelo. Na verificação da regressão, como  $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}} > 1$ , a regressão foi estatisticamente significativa. Como esse mesmo valor foi  $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}} < 10$ , temos que o modelo não foi preditivo. Como não apresentou falta de ajuste, o modelo linear é adequado.

A Figura 11 apresenta o diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados e o ajuste da regressão (linha sólida), com um intervalo de confiança de 95 % para o percentual de remoção.

Figura 9- Diagrama de dispersão para o modelo linear para corante vermelho



Fonte: Autoria Própria

#### 4.1.3. MODELO QUADRÁTICO PARA REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO

A tabela abaixo aborda os valores de remoção para a argila Bentonita utilizando o planejamento composto central rotacional.

Tabela 5- Valores das variáveis codificadas estudadas no planejamento composto central rotacional para o Corante vermelho

| Ensaio | x <sub>1</sub> | x <sub>2</sub> | % de Remoção |
|--------|----------------|----------------|--------------|
| 1      | -1             | -1             | 71,66        |
| 2      | 1              | -1             | 91,56        |
| 3      | -1             | 1              | 35,77        |
| 4      | 1              | 1              | 40,64        |
| 5      | 0              | 0              | 86,37        |
| 6      | 0              | 0              | 84,42        |
| 7      | 0              | 0              | 79,23        |
| 8      | -1,41          | 0              | 10,37        |
| 9      | 0              | 1,41           | 81,61        |
| 10     | 1,41           | 0              | 87,56        |
| 11     | 0              | -1,41          | 91,02        |

Fonte: Autoria Própria

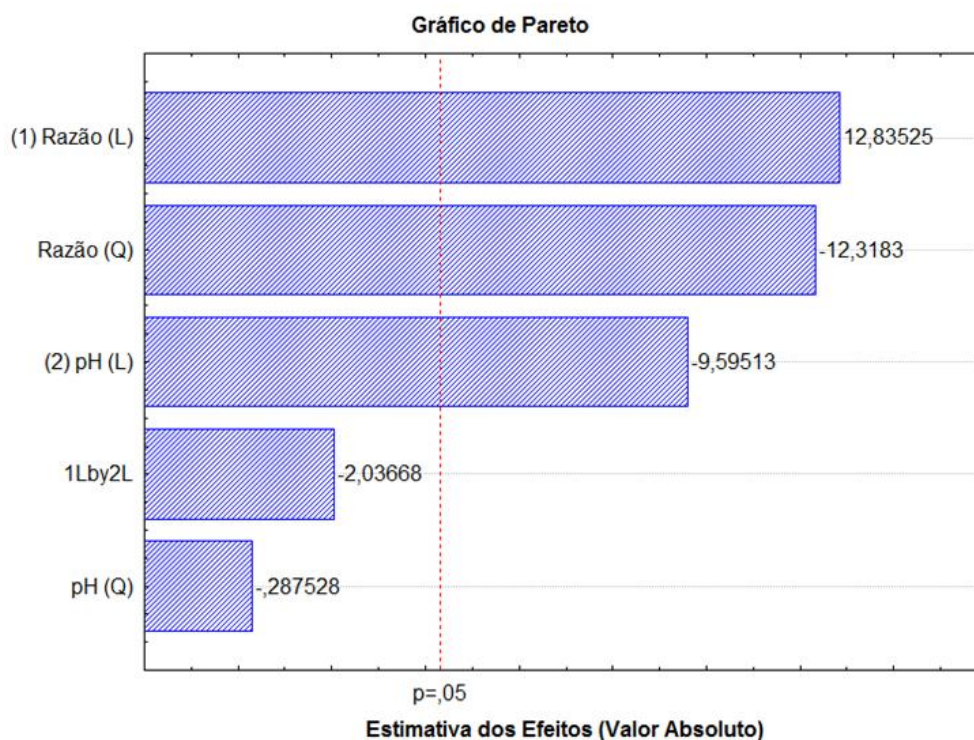
A partir da tabela 5 a melhor remoção para o modelo quadrático também foi o ensaio 2, com um percentual de remoção 91,56%, nas mesmas propriedades do modelo linear.

Os dados obtidos também foram tratados no software Statistica 7.0 e determinou-se o modelo matemático que relaciona a percentagem de remoção com os dois fatores analisados, mostrado na Equação 4.

$$\%Rem = 83,3407 + 16,7398 X_1 - 12,5140 X_2 - 19,1218 X_1^2 \quad (4)$$

Observando o gráfico de Pareto (Figura 10) percebe-se que o termo linear para a razão entre massa de adsorvente por 100 mL de solução e o pH para modelo linear e quadrático apresentaram-se estatisticamente significativo pois ultrapassaram a linha para  $p = 0,5$ . O termo linear para o pH tem influência negativa, ou seja, quanto menor o pH da solução maior o percentual de remoção. Já em termos quadráticos, a razão entre massa de adsorvente por 100 mL de solução influenciou negativamente, indicando que para uma razão entre massa e volume de solução mais baixos, haverá uma maior remoção.

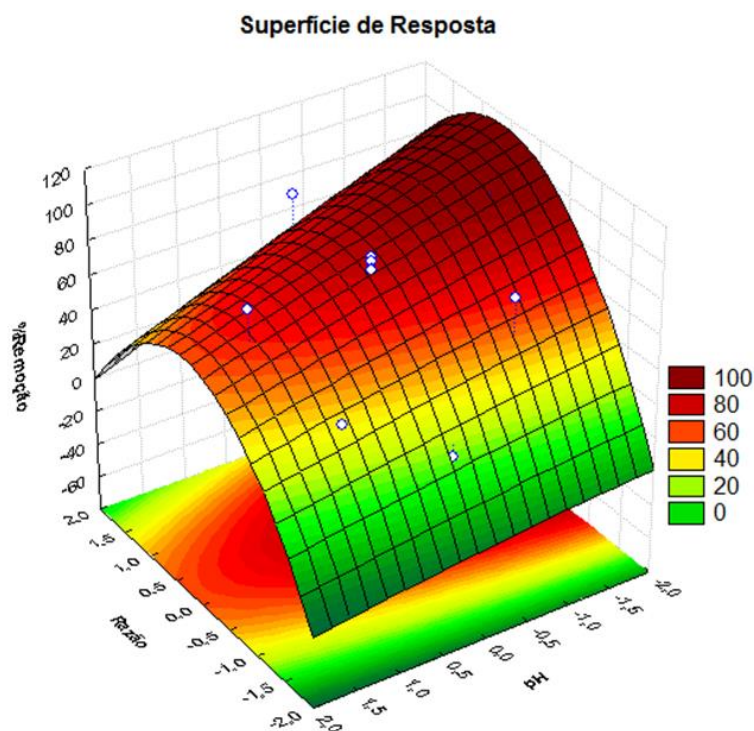
Figura 10- Gráfico de pareto do modelo quadrático para o corante vermelho



Fonte: Autoria Própria

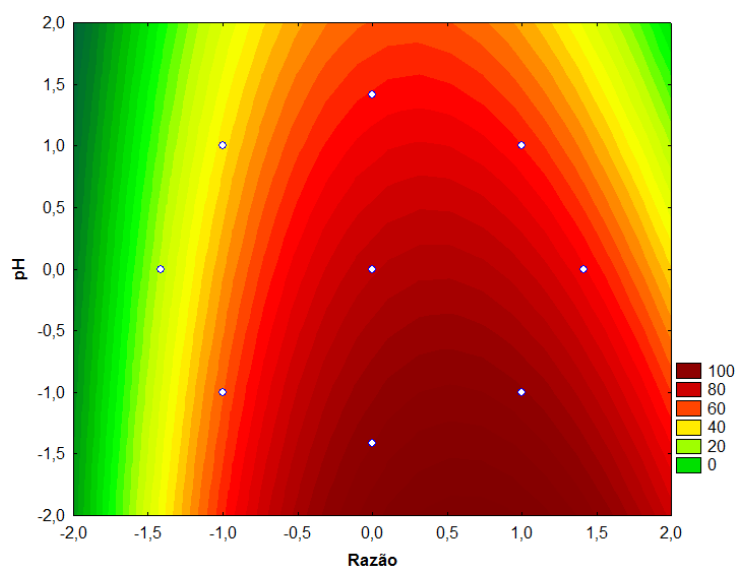
As Figuras 11 e 12 mostram os gráficos da superfície de resposta e as curvas de nível criadas a partir do modelo estatístico para o planejamento experimental  $2^2$  ampliado em estrela, respectivamente. A superfície de resposta e as curvas de nível permitem observar, de uma forma mais geral, a influência da razão entre massa de adsorvente por 100 mL de solução e do pH da solução sobre a percentagem de remoção.

Figura 11- Gráfico da Superfície de Resposta pelo modelo quadrático para corante vermelho



Fonte: Autoria Própria

Figura 12- Gráfico de contorno das variáveis descritas no modelo para corante vermelho



Fonte: Autoria Própria

Como pode ser visto nas Figura 11 e 12 um aumento ou diminuição da maior razão entre massa de adsorvente por 100 mL de solução interfere no percentual de remoção, pois é a variável mais significativa. Na região do ponto central (pH por volta de 3,5) tem-se bons

percentuais de remoção, indicando que para um pH mais baixo, a remoção se torna mais viável. Para verificar se o modelo proposto é significativo, preditivo e/ou apresenta falta de ajuste, fez-se uma análise da variância dos resultados obtidos. A Tabela 6 mostra a análise de variância para a percentagem de remoção.

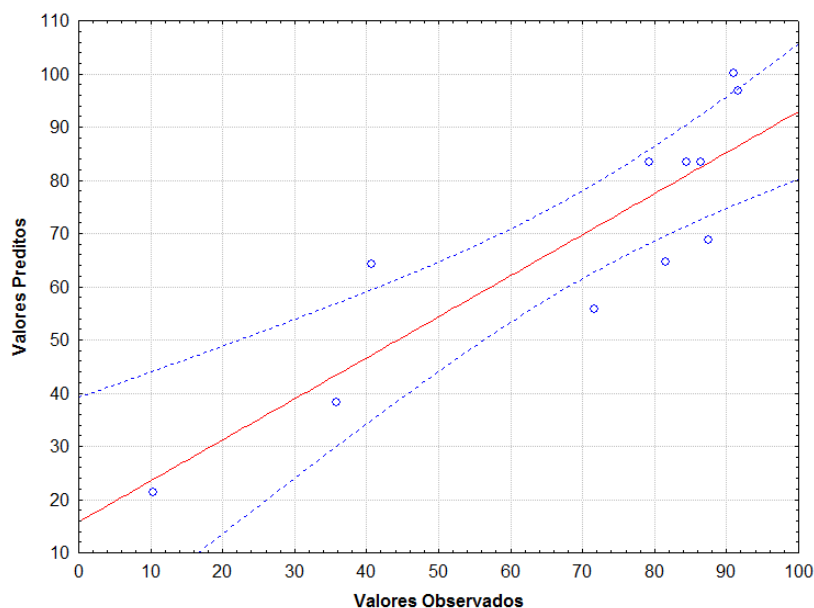
Tabela 6- Análise de Variância para a percentagem de remoção da Argila Bentonita para modelo quadrático com corante vermelho

| Fonte de variação                | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática | F <sub>calculado</sub> (95%) | F <sub>tabelado</sub> (95%) | F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub> |
|----------------------------------|-----------------|--------------------|------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| Regressão                        | 5559,38         | 3                  | 1853,13          | 6,70                         | 4,35                        | 1,54                               |
| Resíduos                         | 1934,79         | 7                  | 276,40           |                              |                             |                                    |
| Falta de Ajuste                  | 1907,57         | 5                  | 381,51           | 28,04                        | 19,3                        | 1,45                               |
| Erro puro                        | 27,2152         | 2                  | 13,61            |                              |                             |                                    |
| Total                            | 7494,17         | 10                 |                  |                              |                             |                                    |
| % de variação explicada:         |                 | 74,18              | %                |                              |                             |                                    |
| % máxima de variação explicável: |                 | 99,64              | %                |                              |                             |                                    |

Analisando os dados da Tabela 6 observa-se que o modelo apresentou um bom coeficiente de determinação, explicando apenas 74,18% da variação total das respostas. Na verificação da regressão, como  $F_{cal}/F_{tab} > 1$ , a regressão é estatisticamente significativa, mas não foi preditiva ( $F_{cal}/F_{tab} < 10$ ). O modelo apresentou falta de ajuste.

A Figura 13 apresenta o diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados e o ajuste da regressão (linha sólida). Verifica-se que a maioria dos pontos estão dentro do limite de confiança estabelecido, porém, alguns ainda ficaram fora, mostrando que a regressão não foi muito significativa.

Figura 13- Diagrama de Dispersão dos valores preditos em função dos valores calculados para modelo quadrático com corante vermelho



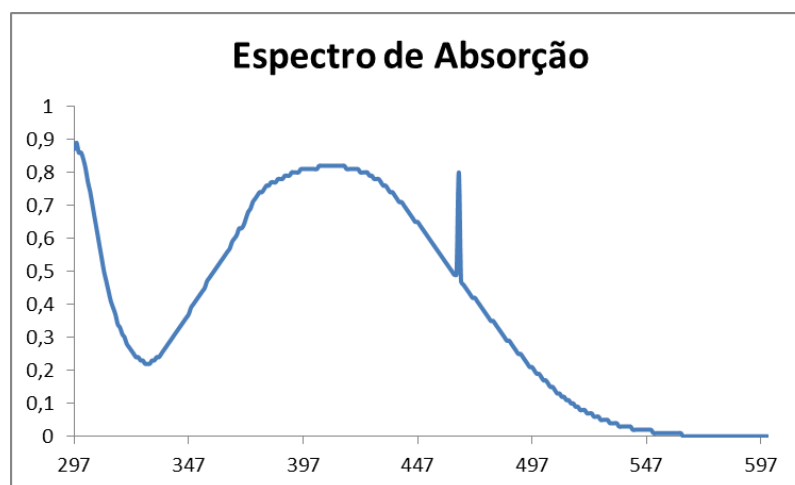
Fonte: Autoria Própria

## 4.2. CORANTE AMARELO

### 2.2.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A Figura 14 mostra o espectro de absorção para o corante Amarelo BF-3R 200%. Para este corante o comprimento de onda com máxima absorbância foi de 465 nm.

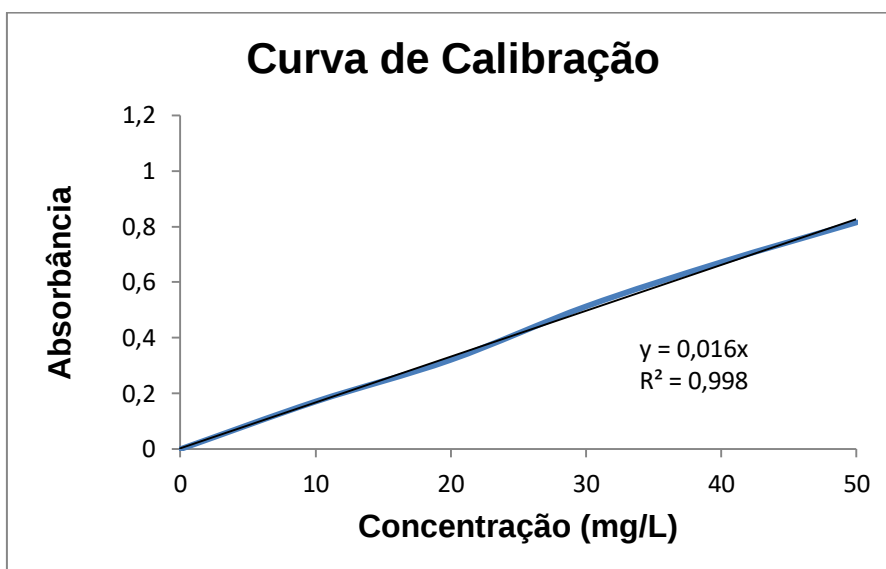
Figura 14- Espectro de Absorção para o Corante Amarelo reativo BF-3R 200%



Fonte: Autoria Própria

Após a determinação do comprimento de onda correspondente à máxima absorbância, foi possível construir a curva de calibração, como mostra a Figura 4. A partir desta curva, determinou-se a concentração das soluções, após o tempo de equilíbrio.

Figura 15- Gráfico da Curva de Calibração Corante Amarelo reativo BF-3R 200%



Fonte: Autoria Própria

#### 4.2.2. MODELO LINEAR PARA REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO

A percentagem de remoção, obtida através do estudo de banho finito usando o planejamento fatorial  $2^2$  com triplicata no ponto central para argila Bentonita com corante amarelo pode ser vista na Tabela 7.

Tabela 7- Valores das variáveis codificadas para o planejamento experimental com o percentual de remoção da Argila Bentonita para o Corante amarelo

| Ensaio | x <sub>1</sub> | x <sub>2</sub> | % de Remoção |
|--------|----------------|----------------|--------------|
| 1      | -1             | -1             | 75,33        |
| 2      | 1              | -1             | 85,57        |
| 3      | -1             | 1              | 24,72        |
| 4      | 1              | 1              | 47,77        |
| 5      | 0              | 0              | 39,96        |
| 6      | 0              | 0              | 28,62        |
| 7      | 0              | 0              | 28,26        |

Fonte: Autoria Própria

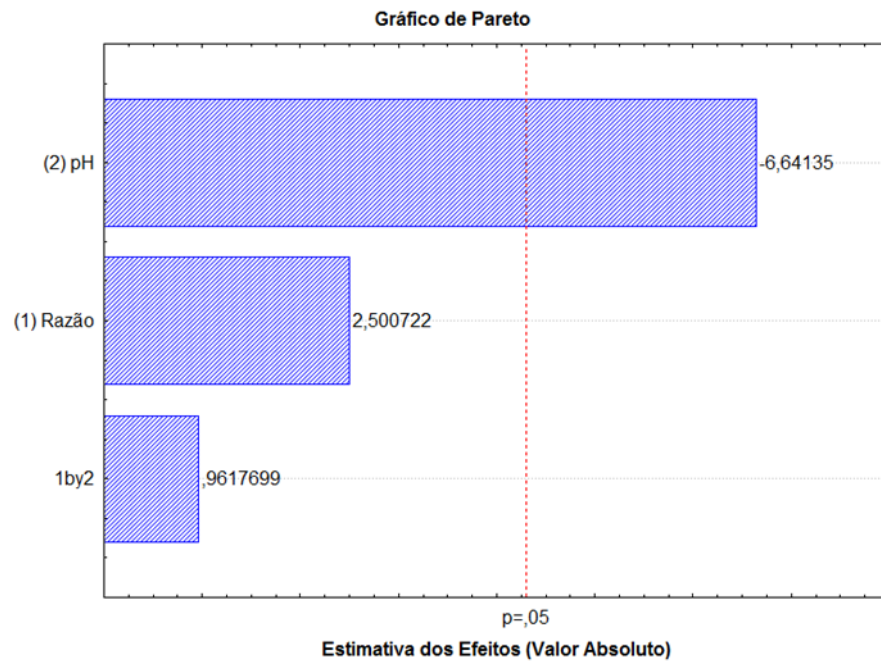
De acordo com os resultados obtidos na Tabela 7, a melhor remoção para o corante amarelo também foi alcançada no ensaio 2 com 85,57%, onde foi usada a mesma razão entre massa de adsorvente por 100 mL para solução de 0,005 g/L e 0,015 com pHs 2 e 5, respectivamente.

A partir desses dados o modelo matemático que relaciona a percentagem de remoção com os dois fatores analisados, pode ser observado na Equação 5:

$$\%Rem = 47,1763 - 22,1040x_2 \quad (5)$$

A partir do gráfico de Pareto da Figura 16, a variável que apresenta influência estatística significativa na remoção da argila Bentonita com corante amarelo para o modelo linear é o pH. Por apresentar uma influência negativa, quanto menor o pH, maior é a percentagem de remoção.

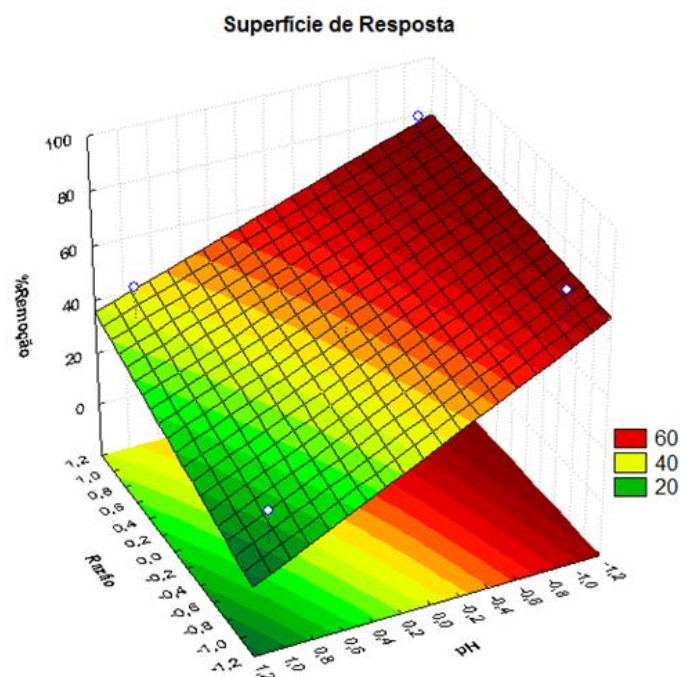
Figura 16- Gráfico de pareto do modelo linear para o corante amarelo



Fonte: Autoria Própria

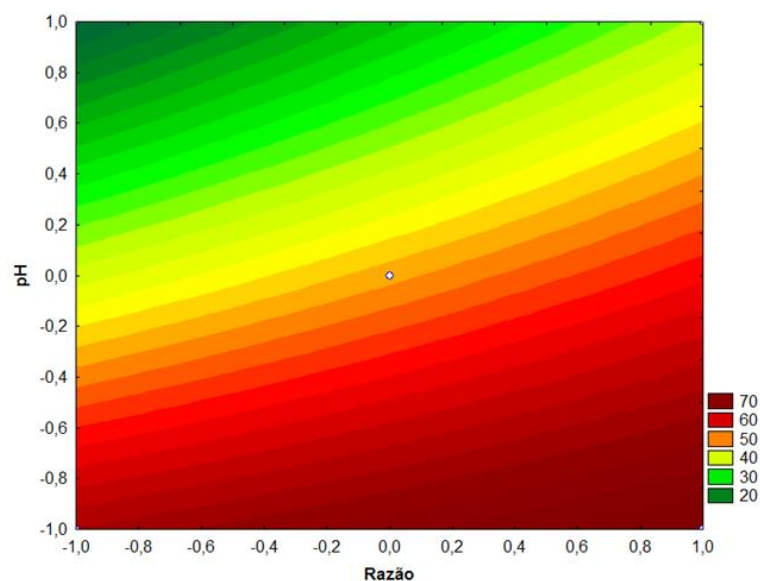
As Figuras 17 e 18 mostram os gráficos da superfície de resposta e as curvas de níveis para a percentagem de remoção para o corante amarelo, respectivamente

Figura 17- Gráfico da Superfície de Resposta pelo modelo linear para corante amarelo



Fonte: Autoria Própria

Figura 18- Gráfico das curvas de níveis descritas pelo modelo linear para a Argila Bentonita para corante amarelo



Fonte: Autoria Própria

Podemos observar que a variável  $X_1$  (Razão massa de adsorvente (g)/ 100 mL de solução) pouco influencia no percentual de remoção, enquanto valores baixos de pH favorecem um maior percentual de remoção.

Para verificar se o modelo proposto é significativo, preditivo e/ou apresenta falta de ajuste, fez-se uma análise da variância dos resultados obtidos. A Tabela 8 mostra a análise de variância para a percentagem de remoção para o corante amarelo.

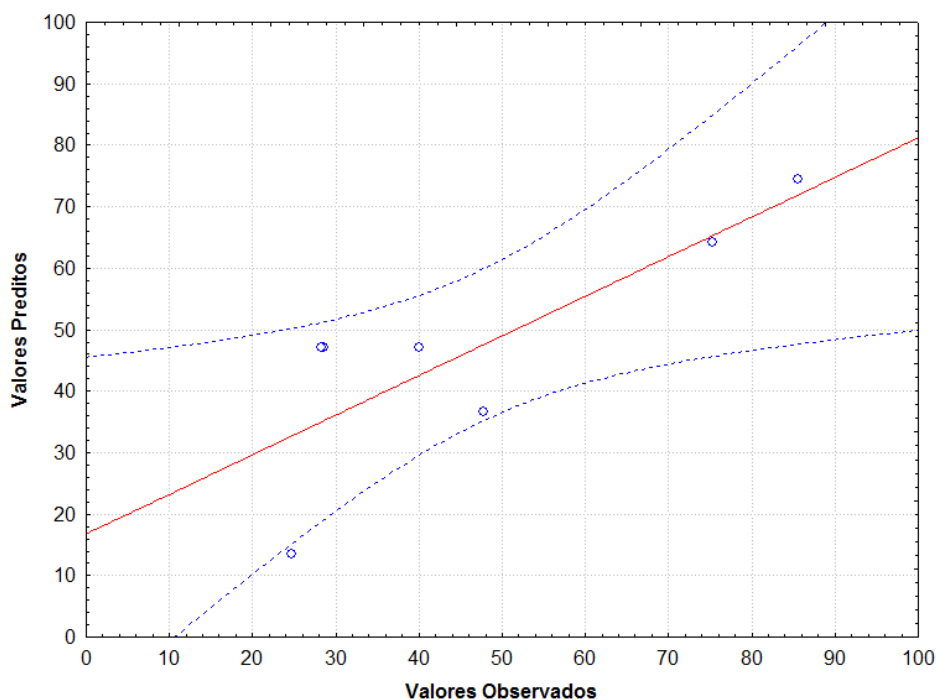
Tabela 8- Análise de Variância para a percentagem de remoção da Argila Bentonita para modelo linear com corante amarelo

| Fonte de variação                | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática | $F_{\text{calculado}}$ (95%) | $F_{\text{tabelado}}$ (95%) | $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$ |
|----------------------------------|-----------------|--------------------|------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Regressão                        | 1954,35         | 1                  | 1954,35          | 6,22                         | 6,61                        | 0,94                            |
| Resíduos                         | 1571,56         | 5                  | 314,31           |                              |                             |                                 |
| Falta de Ajuste                  | 1482,94         | 3                  | 494,31           | 11,16                        | 19,16                       | 0,58                            |
| Erro puro                        | 88,6174         | 2                  | 44,31            |                              |                             |                                 |
| Total                            | 3525,91         | 6                  |                  |                              |                             |                                 |
| % de variação explicada:         |                 | 55,43              | %                |                              |                             |                                 |
| % máxima de variação explicável: |                 | 97,49              | %                |                              |                             |                                 |

De acordo com os dados da Tabela 8 observa-se que o modelo apresentou um coeficiente de determinação de 55,43 %, o que não representa um bom resultado, uma vez que 42,06 % de variação não pode ser explicada pelo modelo. Na verificação da regressão, como  $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}} > 1$ , a regressão não foi estatisticamente significativa. Como esse mesmo valor foi ( $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}} < 10$ ), temos que o modelo não foi preditivo. Como não apresentou falta de ajuste, o modelo linear é adequado.

A Figura 19 apresenta o diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados e o ajuste da regressão (linha sólida), com um intervalo de confiança de 95 % para o percentual de remoção.

Figura 19- Diagrama de dispersão para o modelo linear para corante amarelo



Fonte: Autoria Própria

#### 4.2.3. MODELO QUADRÁTICO PARA REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO

A tabela 9 mostra os valores de remoção para a argila Bentonita utilizando o planejamento composto central rotacional para o corante amarelo.

Tabela 9- Valores das variáveis codificadas estudadas no modelo quadrático para o corante amarelo

| Ensaio | x <sub>1</sub> | x <sub>2</sub> | % de Remoção |
|--------|----------------|----------------|--------------|
| 1      | -1             | -1             | 75,33        |
| 2      | 1              | -1             | 85,57        |
| 3      | -1             | 1              | 24,72        |
| 4      | 1              | 1              | 47,77        |
| 5      | 0              | 0              | 39,96        |
| 6      | 0              | 0              | 28,62        |
| 7      | 0              | 0              | 28,26        |
| 8      | -1,41          | 0              | 21,79        |
| 9      | 0              | 1,41           | 29,35        |
| 10     | 1,41           | 0              | 44,60        |
| 11     | 0              | -1,41          | 89,23        |

Fonte: Autoria Própria

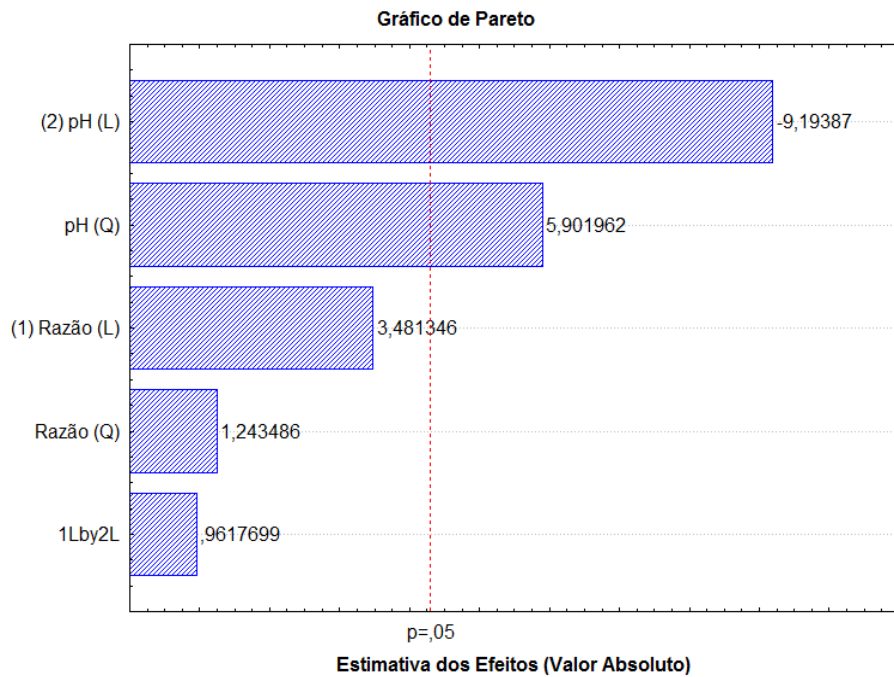
A partir da tabela 9 a melhor remoção para o modelo quadrático foi o ensaio 11, com um percentual de remoção 89,23%, onde foi usada a razão entre massa de adsorvente por 100 mL para solução de 0,003 g/L e 0,010 com pHs 1,38 e 3,5; respectivamente.

Com dados tratados no software Statistica 7.0, determinou-se o seguinte modelo matemático (Equação 6):

$$\%Rem = 32,2807 - 21,6370 X_2 + 16,5322 X_2^2 \quad (6)$$

No gráfico de Pareto (Figura 20) observou-se que a única variável que influenciou significativamente tanto para o termo linear quanto para o quadrático foi o pH. Pois ambos ultrapassaram a linha para  $p = 0,5$ . O termo linear para o pH tem influência negativa. Já os termos quadráticos o pH influencia quando positivo, ou seja, quanto maior o pH da solução maior o percentual de remoção.

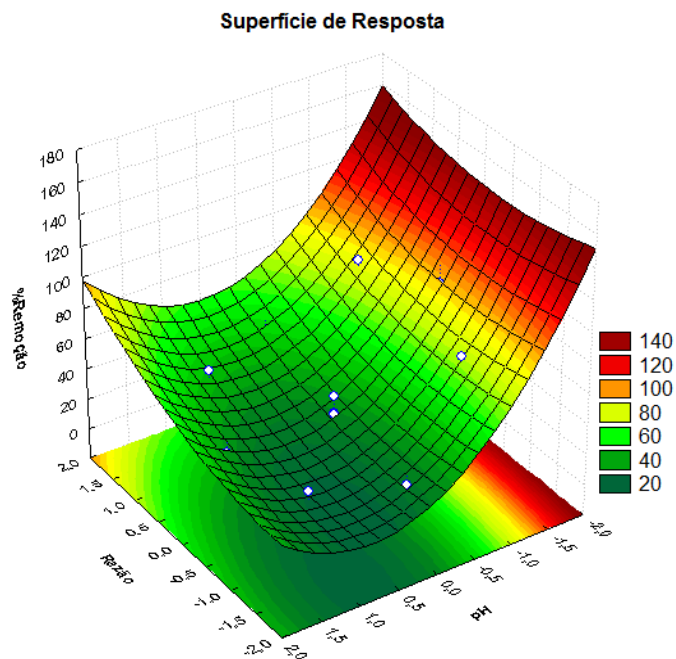
Figura 20- Gráfico de pareto do modelo quadrático para o corante amarelo



Fonte: Autoria Própria

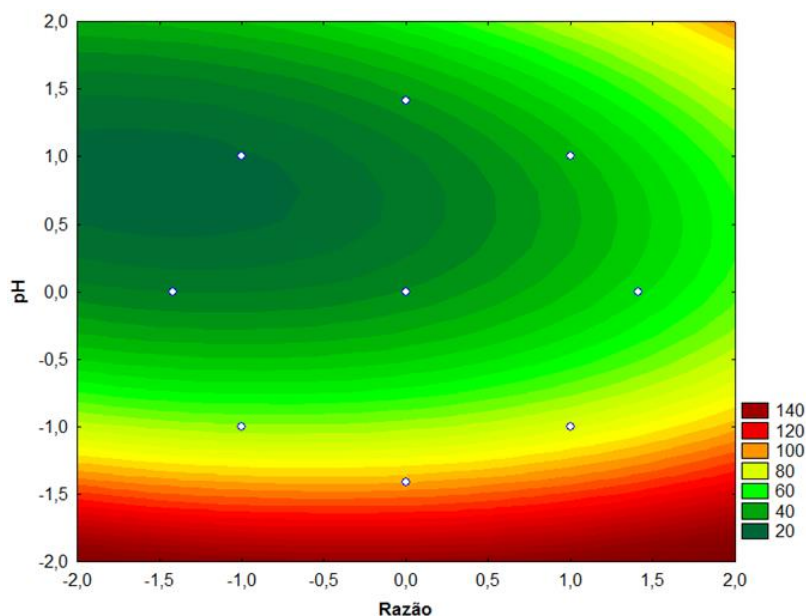
Já as Figuras 21 e 22 mostram os gráficos da superfície de resposta e as curvas de nível criadas a partir do modelo estatístico para o planejamento experimental  $2^2$  ampliado em estrela, respectivamente, para o corante amarelo.

Figura 21- Gráfico da Superfície de Resposta pelo modelo quadrático para o corante amarelo



Fonte: Autoria Própria

Figura 22- Gráfico das curvas de níveis descritas pelo modelo quadrático para a Argila Bentonita para corante amarelo



Fonte: Autoria Própria

A partir das Figura 21 e 22 pode notar-se que na região do ponto central ( $\text{pH} = 3,5$ ) e nos valores abaixo prevalecem os maiores percentuais de remoção, indicando que para um pH mais baixo, a remoção é bem maior.

Para verificar se o modelo proposto é significativo, preditivo e/ou apresenta falta de ajuste, a tabela 10 mostra a análise de variância para a percentagem de remoção.

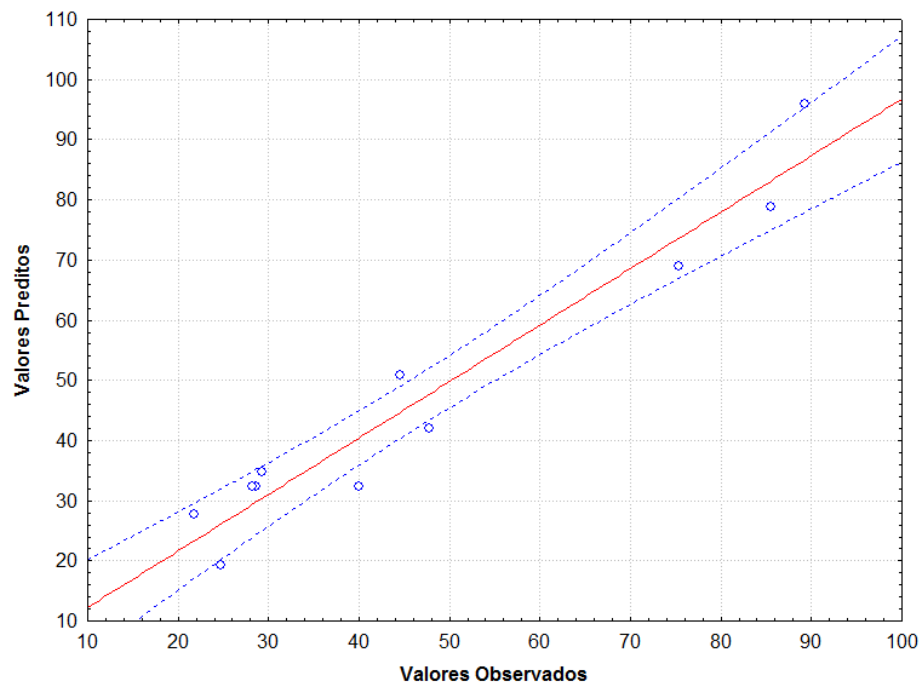
Tabela 10- Análise de Variância para a percentagem de remoção da Argila Bentonita para modelo quadrático com corante vermelho

| Fonte de variação                | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática | $F_{\text{calculado}}$ (95%) | $F_{\text{tabelado}}$ (95%) | $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$ |
|----------------------------------|-----------------|--------------------|------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Regressão                        | 5288,70         | 2                  | 2644,35          | 21,74                        | 4,46                        | 4,87                            |
| Resíduos                         | 973,27          | 8                  | 121,66           |                              |                             |                                 |
| Falta de Ajuste                  | 884,65          | 6                  | 147,44           | 3,33                         | 19,33                       | 0,17                            |
| Erro puro                        | 88,6174         | 2                  | 44,31            |                              |                             |                                 |
| Total                            | 6261,97         | 10                 |                  |                              |                             |                                 |
| % de variação explicada:         |                 | 84,46              | %                |                              |                             |                                 |
| % máxima de variação explicável: |                 | 98,58              | %                |                              |                             |                                 |

De acordo com os dados da Tabela 10 observa-se que o modelo apresentou um coeficiente de determinação de 84,46 %, que é um bom resultado, já que apresenta 14,12 % de variação não pode ser explicada pelo modelo. Na verificação da regressão, como  $F_{cal}/F_{tab} > 1$ , a regressão é estatisticamente significativa, mas não foi preditiva ( $F_{cal}/F_{tab} < 10$ ). Como não apresentou falta de ajuste, o modelo quadrático é adequado.

A Figura 23 apresenta o diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados e o ajuste da regressão (linha sólida), com um intervalo de confiança de 95 % para o percentual de remoção.

Figura 23- Diagrama de dispersão do modelo quadrático para corante amarelo



Fonte: Autoria Própria

### 3. CONCLUSÃO

O planejamento experimental foi um método eficiente para verificar a influência que as variáveis relação entre massa de adsorvente por 100 ml de solução e o pH apresentaram com a percentagem de remoção da argila Bentonita para os corantes reativos Vermelho BF-4B e Amarelo BF- 3R 200%. De maneira geral, o modelo quadrático se ajustou melhor em relação ao modelo linear, apresentando um percentual de remoção de 74,18% para o corante vermelho e 84,46% para o corante amarelo. Foi observado ainda que a remoção foi mais eficaz em pHs mais ácidos e que este fator influencia mais significativamente que a relação entre massa e volume de solução. A análise de variância apresentou um bom ajuste entre os valores observados e preditos e o modelo proposto pelo planejamento composto central rotacional, pode ser utilizado para estimar o percentual de remoção dentro do domínio estudado neste trabalho. Assim, a argila Bentonita pode ser considerada um bom adsorvente, devido à sua disponibilidade na natureza, baixo custo e boa eficiência.

#### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIT –Associação Brasileira da Indústria Têxtil, 2016. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>>. Acesso em 13 jan. 2020.
- ABREU S. F, Recursos Minerais do Brasil. Ed Edgar Blucher Ltda., Ed. 2, v. 1. São Paulo – SP, p.324, 1973
- ABREU, C. S. A.; SILVA, J. C. L.; OLIVEIRA B. C.; HOLANDA, F. L. Perfis estratégicos de conduta social e ambiental: estudos na indústria têxtil nordestina. *Gestão de Produção*, v. 15, n. 1, p. 159-172, 2008.
- ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. *Chemosphere*, v. 112, p. 317–322, 2014.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Porto Alegre: Editora Bookman, 2010.
- BATISTA, A.P. et al. Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati-PB. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4 p.64-7, 2009.
- BATISTA, Thianne Silva. ESTUDO DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES UTILIZANDO A CASCA DA TANGERINA COMO BIOMASSA ADSORVENTE. 2014. 50 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.
- BEEBE, K. R., Kowalski, B. R., An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis Anal. Chem. v. 59, p. 1007A-1017A, 1987.
- BOX, G. E. P; WILSON, K. B., On the experimental attainment of optimum condition. *J. Roy. Statist. Soc. Vol. B13*, p. 1-38, 1951.
- BUTTON, S.T. (2001). Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado. São Paulo, Universidade Estadual de Campinas. /Apostila/
- CHOY, K. K. H.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Langmuir, isotherms models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 45, p. 575–584, 2000.
- CHUNG, K. T. The significance of azo reduction in the mutagenesis and carcinogenesis of azo dyes. *Mutation Research*, Amsterdam, v. 114, p. 269–281, 1983.\_\_\_\_\_. Azo dyes and

human health: a review. *Journal of Environmental Science and Health*, Londres, parte C, v. 34, n. 4, p. 233-261, out. 2016

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: Moderna, 1981.

COSTA MC, MONTEIRO GA, MOTA SB, DOS SANTOS AB, Descoloração redutiva dos corantes reactive red 2 e congo red. XI DDAL, Chile, 2008.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como absorventes para remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DEMING, S. N. Experimental designs: response surface in chemometrics, mathematics and statistics in chemistry. Kowalski, B. R. (ed.) Dordrecht; Reidel, 1981.

DOBLY, P. J. Dyeing with reactivedyes. *AATCC*, v. 12, n. 9, p. 240-246, 1980

FARAH, J. Y.; EL-GENDY, N. S.; FARAHAHAT, L. A. Biosorption of astrazone blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 402–408, 2007.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Química Nova*, v.23, p. 71-78, 2000

HIRSCHLER, R., OLIVEIRA, D. F., & LOPES, L. C. (2011). Quality of the daylight sources for industrial colour control. *Coloration Technology*, 127(2), 88-100. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00283.x>.

HORVAT, A. J. M.; PETROVIC, M.; BABIC, S.; PAVLOVIC, D. M.; ASPERGER, D.; PELKO, S.; MANCE, A. D.; KASTELAN-MACAN, M. Analysis, occurrence and fate anthelmintcs and their transformation products in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 31, p. 61-24, 2012

HOSSEINI, S. D.; ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Decomposition and discoloration of synthetic dyes using hot/liquid (subcritical) water. *Water Research*, v.44, p.1900-1908, 2010

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, p. 39-46, 2016.

LUCCA NETO, H. Dyecare: diretrizes para o emprego ecologicamente compatível de corantes. *Química têxtil*, São Paulo: ABQCT, (41), 58-65, 1995.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Units operations of chemical engineering. 5. ed. New York: McGraw Hill, 1993.

- MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- MENDES, C. R.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R. T. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 20, n. 4, p. 898-908, 2015.
- MONTEIRO, G. de S. Adsorção de Corantes Reativos em Meio Aquoso Utilizando Argilas Nacionais. Tese (Doutorado) - Engenharia Química, UFCG, Campina Grande- PB, 2016.
- MONTGOMERY, D.C. (1991). Diseño y análisis de experimentos. Trad.por Jaime Delgado Saldivar. Mexico, Iberoamérica.
- MOREIRA, P. N. T. Planejamento e otimização de um método quimiluminescente para determinação da vitamina B12 usando um sistema fluxo-batelada. 96f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- NIEBISCH, C. H., FOLTRAN, C., SERRA DOMINGUES, R. C., & PABA, J. (2014). Assessment of *Heteroporus biennis* secretion extracts for decolorization of textile dyes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 88, 20-28.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.11.013>.
- OLIVEIRA, M. L., Bentonita, 2005. Acesso em: 14 de jan de 2020. <<http://www.dnpm.gov.br>>
- PODKOSCIELNY, P.; NIESZPOREK, K. Adsorption of phenols from aqueous solutions: Equilibria, calorimetry and kinetics of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 354, p. 282-291, 2011.
- R. E. GRIM, Clay Mineralogy, McGraw Hill, 1a Ed., N.York(1953).
- REVANKAR, M. S.; LELE, S. S. Synthetic dye decolorization by *Ganoderma* sp. WR-1. *Bioresourse Technology*, v. 98, p. 775-780, 2007.
- RODRIGUES, Maria Isabel, IEMMA, Antonio Francisco. Planejamento de experimentos. 1ª ed. Campinas - SP, 2005
- ROSS, C.S. & SHANNON, E.V., Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties, *Journal of American Ceramic Society* 9, 77 (1926)
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SARMA, J.; SARMA, A.; BHATTACHARYYA, K. G. Biosorption of commercial dyes on *Azadiracta indica* leaf powder: A case study with a basic dye Rhodamine B. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 5433–5440, 2008.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 183, p. 151-195, 2011.

SINGH, R. L.; SINGH, P. K.; SINGH, R. P. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes—A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 104, p. 21-31, 2015.

SOUZA, Claudio Roberto Lima de. DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS E REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR PROCESSOS AVANÇADOS ENVOLVENDO FERRO METÁLICO. 2006. 82 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://www.quimica.ufpr.br/cpgquim/pgq/dissert/M04202.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2020.

TOGINHO FILHO, D. O. Catálogo de experimentos do laboratório integrado de física geral. Departamento de Física. Universidade Estadual de Londrina, agosto, p. 1-3, 2009.

TOSCAN, A., MORAIS, A. R. C., PAIXÃO, S. M., ALVES, L., ANDREAUS, J., CAMASSOLA, M., DILLON, A. J. P., & LUKASIK, R. M. (2017). High-pressure carbon dioxide/water pre-treatment of sugarcane bagasse and elephant grass: assessment of the effect of biomass composition on process efficiency. *Bioresource Technology*, 224, 639-647. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.101>. PMID:27955864.

VALCÁRCEL, M., A modern definition of analytical chemistry, *Trends Anal. Chem.* v. 16, p. 124-131, 1997.

ZOLLINGER, H. Color chemistry, synthesis, properties and application of organic dyes and pigments. Weinheim, New York, p. 367, 1987.