



Estudo estatístico para o uso de material nanoestruturado na remoção dos corantes Vermelho Congo e Índigo Carmim em meio aquoso *Statistical study for the use of a nanostructured material in the removal of Congo Red and Indigo Carmine dyes in aqueous medium*

Ellen Oliveira de Assis Alencar¹, Ana Cláudia Vaz de Araújo¹

¹ Universidade Federal Rural de Pernambuco Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA), Pernambuco, Brasil

Contato: claudia.vaz@ufrpe.br

Palavras-Chave

efluentes industriais
adsorção
remoção de corantes
nanopartículas magnéticas

Key-word

industrial effluents
adsorption
dye removal
magnetic nanoparticles

RESUMO

O agreste de Pernambuco tem se desenvolvido economicamente com a consolidação de seu “Polo Têxtil”. Na fabricação de roupas e tecidos, os corantes utilizados se desprendem das fibras durante a lavagem, gerando resíduos nos efluentes. Métodos para adsorver esses poluentes com a utilização de materiais nanoestruturados têm sido estudados, buscando entender suas interações. Neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas nanopartículas magnéticas (NPs) de óxido de ferro. Essas NPs foram utilizadas como adsorventes de resíduos dos corantes Vermelho Congo e Índigo Carmim em água. Foram feitos estudos estatísticos para analisar o percentual adsorvido em cada sistema, e estabelecer de forma rápida e eficiente as melhores condições para um maior percentual de adsorção. Na adsorção do corante Vermelho obteve-se 99% de remoção e para o corante Índigo o percentual de remoção ficou em torno de 30%. Verificou-se que altas massas de NPs e baixas concentrações de corantes levam a um maior percentual de adsorção, e que os tempos de interação nestes ensaios não afetaram a adsorção. O ensaio que utiliza menor tempo no processo adsorptivo foi favorecido, a fim de economizar tempo e energia.

ABSTRACT

The Agreste region of Pernambuco has developed economically with the consolidation of its “Polo Têxtil”. In the manufacture of clothing and fabrics, the dyes that are used detach from the fibers during the washing stage, generating waste in the effluents. Methods for adsorb these pollutants with the use of nanostructured materials have been studied, seeking to understand their interactions. In this work, iron oxide magnetic nanoparticles (NPs) were synthesized and characterized. These NPs were used as adsorbents for residues of the dyes Congo Red and Indigo Carmine in water. Statistical studies were carried out to analyze the percentage adsorbed in each system, and to establish, quickly and efficiently, the best conditions for a higher percentage of adsorption. In the adsorption of the Red dye, 99% removal was obtained, and for the Indigo dye the removal percentage was around 30%. It was found that high masses of NPs and low dye concentrations lead to a higher percentage of adsorption, and that the times of interaction in these tests did not affect the adsorption. The test that uses less time in the adsorptive process was then favored, in order to save time and energy.

Informações do artigo

Recebido: 29 de maio, 2020
Aceito: 02 de novembro, 2020
Publicado: 30 de dezembro, 2020

Introdução

No setor têxtil a disposição inadequada dos efluentes industriais gera graves problemas de contaminação de rios e lagos.

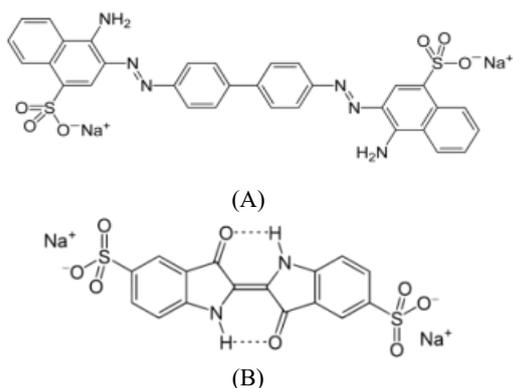
O polo têxtil situado no agreste de Pernambuco tem se desenvolvido economicamente com a implantação de novos empreendimentos e com a sedimentação de várias empresas do ramo.

Em contrapartida, a contaminação das águas dos rios da localidade aumentou de forma significativa, cerca de 40% dos efluentes líquidos são despejados no esgoto público, 38% nos canais e 18% diretamente no rio da região, o Rio Ipojuca (AMARAL e SILVA et al. 2012). Na fabricação de tecidos, os processos de tingimento e lavagem geram grandes volumes de efluentes contaminados por resíduos de corantes (COMETTI et al. 2016). Os corantes utilizados na indústria têxtil possuem alta estabilidade e resistência à água e ao suor do corpo, sendo assim, menos suscetíveis à biodegradação (THEMIS et al. 2008).

Dentre os corantes utilizados no ramo têxtil destacam-se os corantes Vermelho Congo e o Índigo Carmim. O Vermelho Congo é um sal sódico do ácido benzidinodiazó-bis-1-naftilamina-4-sulfônico ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$, $MM=696,66 \text{ g.mol}^{-1}$) com caráter catiônico (Figura 1(A)). Apresenta coloração vermelha, é solúvel em água, é tóxico e potencialmente cancerígeno.

O Índigo Carmim também é um sal sódico do ácido 5-5 - índigo dissulfônico ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$, $MM=466,36 \text{ g.mol}^{-1}$) (Figura 1(B)), de coloração azul, com caráter aniônico e contém grupos cetônicos que conferem insolubilidade à molécula em meio aquoso (MEKSI; KECHIDA; MHENNI, 2007).

Figura 1. (A) Estrutura molecular do corante Vermelho Congo e, (B) estrutura molecular do corante Índigo Carmim.



Fonte:

- (A) http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522010000100012&lng=en&nrm=iso
 (B) http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522015000400635&lng=en&nrm=iso

No processo de tingimento dos tecidos, os corantes em meio aquoso são reduzidos quimicamente para se tornarem solúveis, e deveriam ser regenerados após a fixação na fibra celulósica.

Nesse processo cerca de 5 a 20 % dos corantes são perdidos na lavagem (PASCHOAL; TREMILOSE-FILHO, 2005).

Isso ocorre devido ao fato desses processos possuírem caráter reversível, ou seja, as moléculas de corantes presentes no banho são transferidas para a fibra, e desprendidas da fibra voltando para o banho, através de interações químicas. Na maior parte dos casos, o tempo requerido para atingir o equilíbrio no processo de tingimento se torna maior do que o comercialmente desejável, resultando em efluentes com quantidades significativas de corante solúvel residual (REVELLO, 2002).

Esses processos são os principais responsáveis por grande parte da contaminação na região do agreste de Pernambuco, o excesso desses corantes desprendidos das fibras dos tecidos gera resíduos na forma de efluentes.

Há uma grande variedade de métodos físicos, químicos e biológicos para o tratamento de águas residuárias, como os processos de precipitação, degradação química, eletroquímica (NETO et al., 2011), fotoquímica (HACHEM et al. 2001), biodegradação, floculação e adsorção (ORLANDI et al. 2017).

A técnica de adsorção é bastante eficaz no tratamento de águas e efluentes e pode ser empregada como meio de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outras metodologias (GUELF; SCHEER, 2007; CLARK, 2010).

A adsorção é um processo físico-químico envolvendo uma fase líquida ou gasosa, adsorvato, e uma fase sólida, adsorvente, em que o adsorvato pode ser transferido para a superfície do adsorvente. Forças atrativas do tipo van der Waals, pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo podem influenciar na eficiência da adsorção (BRUCH; COLE; ZAREMB, 1997; ANDIA, 2009).

Quanto maior for à superfície de contato disponível do adsorvente mais eficiente será o processo de adsorção (NASCIMENTO, et al. 2014).

Neste trabalho, estudou-se o desempenho e a eficiência da adsorção dos corantes Vermelho Congo e Índigo Carmim, em meio aquoso, por nanopartículas magnéticas (NPs) de óxido de ferro.

O objetivo principal foi analisar estatisticamente a interação do sistema adsorvente/adsorvato (NP-COR), frente ao fator resposta, maior percentual de corante adsorvido. Possibilitando uma tomada de decisão rápida e eficiente dentro de uma indústria baseando-se nos resultados estatísticos.

Planejamentos fatoriais 2³ com pontos centrais foram realizados para cada sistema de corante e os fatores analisados foram: as massas de nanopartículas (0,005 g – 0,010 g), as concentrações dos corantes na solução (10,0 mg.L⁻¹–20,0 mg.L⁻¹) e os tempos de interação adsorvente/adsorvato (120 min–300 min).

O acompanhamento das quantidades de corantes adsorvidas em cada experimento foi feito através da espectroscopia na região do ultravioleta visível.

Material e Métodos

Adsorvatos - corantes Vermelho Congo e Índigo Carmim

Preparou-se 1000,0 mL de soluções aquosas para cada corante (30,0 mg.L⁻¹, solução padrão), pesando-se 30,0 mg do corante, dissolvendo-o em água destilada, transferindo-se para um balão volumétrico de 1000,0 mL e completando-se o volume do mesmo.

Uma alíquota desta solução foi colocada em uma cubeta de vidro com caminho ótico de 1,0 cm e o comprimento de onda de máxima absorbância na região do visível para cada corante foi medido na região do ultravioleta-visível. Utilizou-se um espectrofotômetro de duplo feixe modelo N6000/N6000PLUS. Foram preparadas diluições dessas soluções com concentrações de 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 mg.L⁻¹. As absorbâncias para todas as soluções foram medidas no comprimento de onda máximo de absorção para cada corante, e a curva analítica de calibração foi construída.

Adsorvente - nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NPs)

As nanopartículas magnéticas foram sintetizadas pela técnica de coprecipitação química utilizando soluções aquosas de FeSO₄·7H₂O e NH₄OH sob ultrassom (ARAUJO, 2011). Em um béquer, colocou-se 50,0 mL da solução aquosa de FeSO₄·7H₂O (0,1 mol.L⁻¹), recém preparada acidificada com uma solução de H₂SO₄ (1,0 mol.L⁻¹, 5 gotas). Essa solução foi colocada no banho de ultrassom a 50°C, e 50,0 mL de uma solução de NH₄OH (1,0 mol.L⁻¹) foram lentamente adicionados. Após 40 minutos a mistura foi transferida para um béquer e aquecida em banho-maria a 50 °C. Com o auxílio de um ímã, as nanopartículas foram separadas e o líquido residual foi desprezado. As NPs foram lavadas com uma solução de HCl (0,01 mol.L⁻¹) sob centrifugação (2000 rpm durante 10 minutos), secas em estufa, por 24 h a 60°C. O pó obtido foi armazenado em frascos tipo *ependorfs* e guardados em dessecador. A Figura 2 apresenta um esquema da síntese.

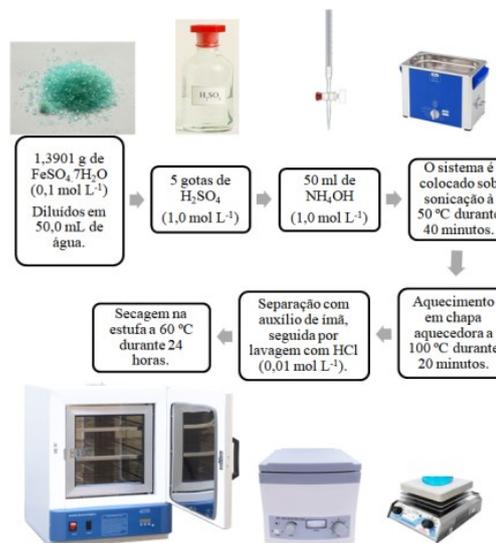
As NPs sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios-X de pó (DRX). O tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando os difratogramas obtidos através da equação de Scherrer (Equação 1).

$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que D_{DRX} corresponde ao tamanho do cristalito, k é uma constante que depende da forma da partícula, sendo igual a 0,9 para partículas esféricas e 1,0 para as demais formas (neste trabalho utilizou-se k = 1,0), λ corresponde ao comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada (k_α Cu = 0,1542 nm), θ é o ângulo de difração de Bragg e β a largura à meia altura do pico experimental de difração de maior intensidade.

As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análises de magnetometria.

Figura 2. Representação esquemática da síntese das nanopartículas magnéticas



Fonte: Adaptado pelo Autor (2020)

Planejamento fatorial e análise estatística

Dois planejamentos fatoriais 2³ com ponto central foram montados, uma para cada corante.

Os fatores de controle estudados, nos níveis estabelecidos de variação dos fatores e as condições nas quais foram feitos os pontos centrais estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Fatores e níveis dos fatores estudados no planejamento fatorial

Fatores	Nível (-)	Ponto central	Nível (+)
1. Massa de NP (g)	0,005	0,008	0,010
2. Concentração da solução de corante (mg.L ⁻¹)	10,0	15,0	20,0
3. Tempo de interação (min)	120	210	300

Fonte: Autor (2020)

Os planejamentos fatoriais foram completos e em triplicata, num total de 27 experimentos para cada um dos corantes em um intervalo de confiança de 95 %.

O fator resposta estabelecido foi o percentual de adsorção de corante pelas NPs, este percentual foi calculado a partir dos valores das absorbâncias e concentrações iniciais e finais, obtidos experimentalmente e utilizando-se a Equação 2.

$$\% \bar{A} = \frac{(\bar{X}_o - \bar{X})}{\bar{X}_o} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que: \bar{A} é o percentual médio de adsorção do corante pelas NPs; \bar{X}_0 é a concentração real inicial média (mg.L^{-1}) e \bar{X} é a concentração real final média (mg.L^{-1}).

As quantidades de corantes adsorvidas em miligramas por gramas de nanopartículas foram calculadas através da Equação 3.

$$Q = \frac{(\bar{X}_0 - \bar{X}) \cdot V}{m} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que Q corresponde a quantidade de corante adsorvida (mg.g^{-1}), m é a massa de nanopartículas (g) e V é o volume utilizado nos experimentos (L).

Todos os dados obtidos foram tratados com o software STATISTICA 8.0. A significância estatística dos sistemas foi analisada através do teste "p" para 95 % de confiança, valores menores que 0,05 foram classificados como significativos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995).

Avaliação do custo da produção de nanopartículas para adsorção dos corantes

O custo para produção 1,0 g das nanopartículas magnéticas foi calculado através da soma dos custos das quantidades de reagentes utilizados na síntese.

Os custos para a remoção dos corantes foram feitos levando em consideração os melhores percentuais de remoção indicados pelas análises estatísticas.

Além disso, foram calculados os custos para cada processo de adsorção de cada corante em uma determinada quantidade de NPs.

Resultados e Discussão

Caracterização das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro

As NPs sintetizadas se apresentaram como pós escuros finamente divididos e que responderam a um campo magnético externo.

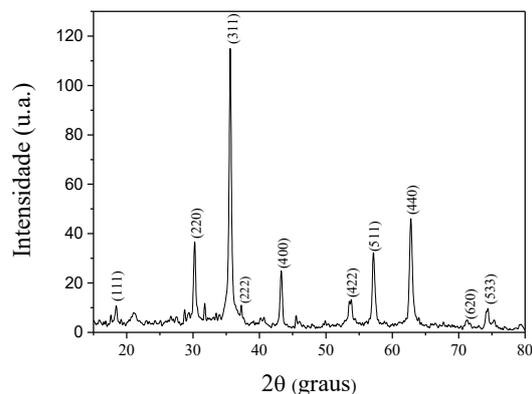
Através das análises por DRX (Figura 3) a fase tetragonal da maguemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS n°: 89-5892) foi indexada.

A Figura 3 apresenta o DRX para a NP sintetizada com os respectivos índices de Miller dos planos que apresentaram maiores intensidades de difração. Utilizando a equação de Scherrer (Equação 1) foi possível calcular o tamanho médio de cristalito (D_{DRX}) para esta amostra que ficou entre 30 a 35 nm.

Partículas nas dimensões nanométricas são mais propícias ao processo de adsorção, pois quanto menores as nanopartículas, maior será a área superficial total.

O espectro na região do infravermelho (FTIR) para a maguemita sintetizada é apresentado Figura 4.

Figura 3. DRX para as nanopartículas de maguemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, destacando-se os índices de Miller para a fase referente a carta n°: 89-5892 indexada.

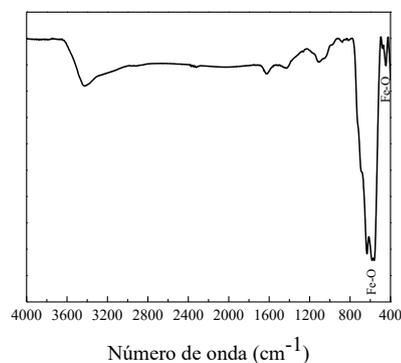


Fonte: Autor (2020)

Observam-se bandas em torno de 3300, 890 e 795 cm^{-1} características do estiramento O-H que podem ser atribuídas a moléculas de água adsorvidas na superfície das nanopartículas (KRYSZEWSKI; JESZKA, 1998).

Observaram-se também bandas em torno de 636 cm^{-1} e 586-592 cm^{-1} , correspondentes às vibrações Fe-O quando os átomos de ferro se encontram em sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente (CORNELL; SCHWERTMANN, 1998).

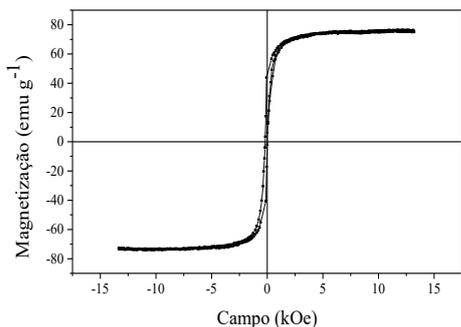
Figura 4. FTIR para as nanopartículas de maguemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, destacando-se os modos vibracionais Fe-O



Fonte: Autor (2020)

Através de análises de magnetometria para as nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (Figura 5), observou-se histerese na curva, ou seja, presença de campo coercitivo, característico do comportamento ferromagnético. O valor demagnetização de saturação (Ms) ficou em torno de 76 emu.g^{-1} (ARAÚJO, 2011; SILVA, 2015). O comportamento ferromagnético das NPs é extremamente vantajoso, esta propriedade possibilita a remoção das NPs junto com o poluente adsorvido do meio, pela aplicação de um campo magnético externo.

Figura 5. Curva de magnetização para as nanopartículas de maguemita γ - Fe_2O_3



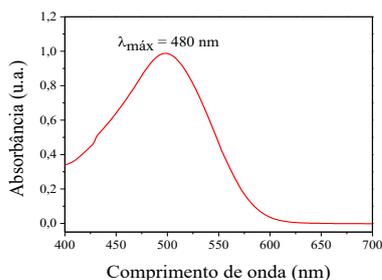
Fonte: Autor (2020)

Análises espectroscópicas das soluções de corantes e construção das curvas de calibração

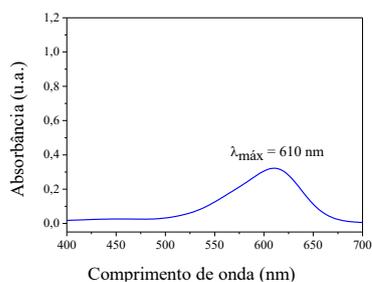
Através da análise dos espectros de absorção obtidos na região do visível, foram determinados os comprimentos de onda máximos de absorção para ambos os corantes.

O comprimento de onda de máxima absorção para o corante Vermelho Congo foi de 498 nm, Figura 6 (A), na região do azul-esverdeado, cor complementar do vermelho. Para o Índigo Carmim o comprimento de onda de máxima absorção foi de 610 nm, na região do alaranjado, cor complementar do azul, Figura 6 (B) (ATKINS; JONES, 2006).

Figura 6.. Espectros de absorção na região do UV-Vis para os corantes Vermelho Congo (A) e Índigo Carmim (B) mostrando os comprimentos de onda de máxima absorbância



(A)

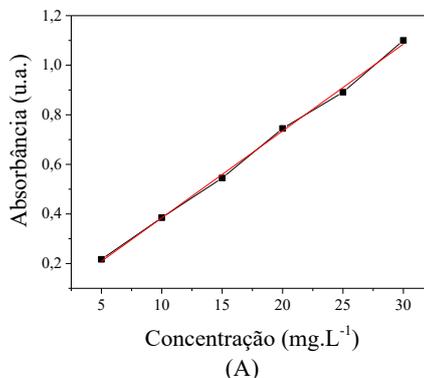


(B)

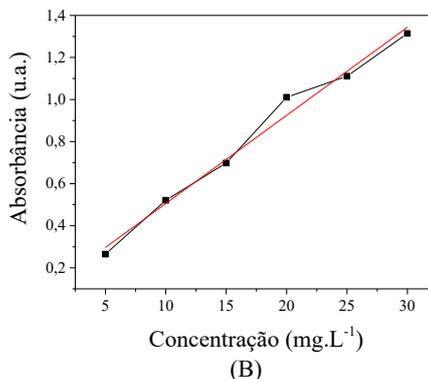
Fonte: Autor (2020)

Curvas de calibração foram construídas a partir das soluções dos corantes nas concentrações estabelecidas e os valores das absorbâncias foram medidos, Figura 7 (A) para o corante Vermelho Congo, e Figura 7 (B) para o corante Índigo Carmim.

Figura 7. (A) Curvas de calibração para as soluções dos corantes, Vermelho Congo e (B) Índigo Carmim nas diferentes concentrações



(A)



(B)

Fonte: Autor (2020)

Pode-se observar que ambos os sistemas obedecem à lei de Lambert-Beer, pois os dados experimentais dos mesmos se adequam a um sistema linear. O parâmetro R^2 explicita essa linearidade ao se aproximar do numeral 1. Para o Vermelho Congo obteve-se um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,9946$ e para o Índigo Carmim, $R^2 = 0,9933$, significando linearidades em torno de 99 % para ambos os sistemas.

Análises estatísticas para a adsorção dos corantes frente às Nanopartículas

Os valores das absorbâncias iniciais (antes da adsorção) e finais (após a adsorção) foram medidos para os dois corantes. As concentrações reais iniciais e finais foram calculadas através das equações das retas obtidas pelas curvas de calibração (Equações 4 e 5), para o Vermelho Congo e para o Índigo Carmim, respectivamente.

$$X = 27,701 \cdot A - 2,081 \quad (\text{Eq.4})$$

$$X = 23,883 \cdot A - 2,083 \quad (\text{Eq.5})$$

Onde X é a concentração real calculada (mg.L⁻¹) e A é o valor da absorbância obtido experimentalmente.

Baseando-se nos valores das absorvâncias iniciais e finais, foram calculadas as concentrações reais médias iniciais e finais, assim como o percentual médio de adsorção para ambos os corantes, valores expostos nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Valores calculados das concentrações médias reais iniciais e finais, e percentual médio de adsorção, para o corante Vermelho Congo

ENSAIOS	\bar{X}_0 (mg.L ⁻¹)	\bar{X} (mg.L ⁻¹)	% \bar{A}
01	10,041	3,541	64,545
02	10,041	0,377	96,203
03	21,161	10,670	50,511
04	21,161	6,300	70,781
05	10,041	2,692	73,166
06	10,041	0,040	99,615
07	21,401	9,767	55,440
08	21,401	3,248	85,212
PC	15,932	1,837	88,627

Fonte: Autor (2020)

Tabela 3. Valores calculados das concentrações médias reais iniciais e finais, e percentual médio de adsorção, para o corante Índigo Carmim

ENSAIOS	\bar{X}_0 (mg.L ⁻¹)	\bar{X} (mg.L ⁻¹)	% \bar{A}
01	10,389	8,808	14,989
02	10,389	7,606	26,654
03	21,865	20,639	5,608
04	21,865	18,250	16,530
05	10,389	8,936	14,087
06	10,389	7,160	30,826
07	21,865	19,930	8,850
08	21,865	18,513	15,331
PC	14,349	11,977	16,528

Fonte: Autor (2020)

Encontrados os valores médios de percentuais de adsorção para cada corante, calculou-se os desvios padrão experimentais para os dois sistemas e as quantidades de corantes adsorvidas através da Equação 2, Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Fatores de controle estudados, percentual de adsorção médio, desvios padrão e quantidade de corante adsorvida média para o corante Vermelho Congo

ENSAIOS	Fatores de controle			% \bar{A}	Desvio padrão	Q (mg.g ⁻¹)
	(1)	(2)	(3)			
01	-	-	-	64,545	17,683	13,000
02	+	-	-	96,203	5,531	19,327
03	-	+	-	50,511	27,976	10,491
04	+	+	-	70,781	15,970	14,861
05	-	-	+	73,166	18,232	14,697
06	+	-	+	99,615	4,418	20,001
07	-	+	+	55,440	26,601	11,634
08	+	+	+	85,212	9,648	18,153
PC	0	0	0	88,627	4,489	17,619

Fonte: Autor (2020)

Tabela 5. Fatores de controle estudados, percentual de adsorção médio, desvios padrão e quantidade de corante adsorvida média para o corante Índigo Carmim

ENSAIOS	Fatores de controle			% \bar{A}	Desvio padrão	Q (mg.g ⁻¹)
	(1)	(2)	(3)			
01	-	-	-	14,989	8,310	3,161
02	+	-	-	26,654	4,250	5,566
03	-	+	-	5,608	1,980	1,226
04	+	+	-	16,530	0,384	3,614
05	-	-	+	14,087	5,174	2,906
06	+	-	+	30,826	7,806	6,457
07	-	+	+	8,850	1,395	1,935
08	+	+	+	15,331	0,537	3,352
PC	0	0	0	16,528	0,808	2,965

Fonte: Autor (2020)

Fazendo-se os cálculos dos efeitos da média, dos fatores de controle e suas interações, obtêm-se os resultados apresentados nas Tabelas 6 e 7, para os corantes Vermelho Congo e Índigo Carmim, respectivamente. Para decidir se os efeitos calculados foram significativos ou não, aplicou-se o teste *t student* em 95 % de confiança para 8 graus de liberdade, valor tabelado e corresponde a 2,306.

Nos casos estudados só foram considerados estatisticamente significativos efeitos cujos valores excederam 15,851 (Erro padrão do efeito = 2,306 x 6,874) para o corante Vermelho Congo e 4,238 (Erro padrão do efeito = 2,306 x 1,838) para o Índigo Carmim, respectivamente. A existência de um efeito de interação significativo indica que os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente.

Tabela 6. Tabela dos efeitos calculados, da média, dos fatores de controle, das interações entre dois e três fatores, com seus respectivos erros padrão

		p
Média global:	76,036 ± 3,240	0,000
Efeitos principais:		
1. Massa NPs (g)	+26,981 ± 6,874	0,001
2. Concentração de corante (mg.L ⁻¹)	-17,940 ± 6,874	0,018
3 Tempo (min)	+7,805 ± 6,874	0,271
Interação entre dois fatores:		
12	-1,973 ± 6,874	0,777
13	+1,117 ± 6,874	0,873
23	+1,888 ± 6,874	0,787
Interação entre três fatores:		
123	+3,621 ± 6,874	0,605

Fonte: Autor (2020)

Tabela 7. Tabela dos efeitos calculados da média, dos fatores de controle, das interações entre dois e três fatores, com seus respectivos erros padrão

		p
Média global:	16,600 ± 0,867	0,000
Efeitos principais:		
1 Massa de NPs (g)	+11,452 ± 1,838	0,000
2 Concentração de corante (mg.L ⁻¹)	-10,059 ± 1,838	0,000
3 Tempo (min)	+1,328 ± 1,838	0,479
Interação entre dois fatores:		
12	-2,750 ± 1,838	0,152
13	+0,158 ± 1,838	0,932
23	-0,307 ± 1,838	0,869
Interação entre três fatores:		
123	-2,379 ± 1,838	0,212

Fonte: Autor (2020)

Adsorção do corante Vermelho Congo pelas nanopartículas

Com base nos valores apresentados na Tabela 6, pode-se observar que os efeitos principais 1 e 2, são significativos em 95 % de confiança.

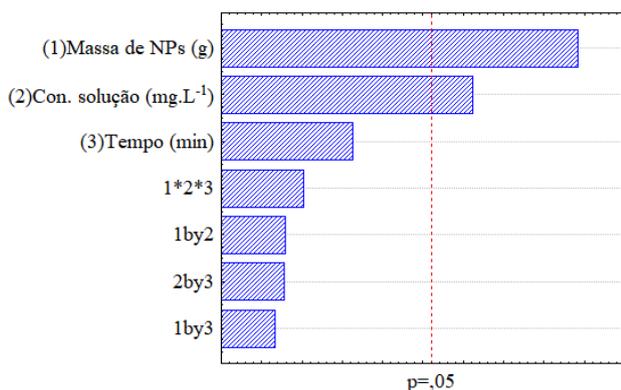
O efeito 3 e as interações entre dois e três fatores 12, 13, 23 e 123, não foram significativas, uma vez que seus módulos são mais baixos do que o erro padrão do efeito (15,851).

Analisando os efeitos individualmente observa-se que, para o efeito 1 (massa de NPs) os valores obtidos são positivos em ambos os casos, indicando que ao se passar de um nível (-), menor quantidade de NPs, para um nível (+), maior quantidade, a resposta, percentual médio de adsorção (\bar{A}), será favorecida.

O que é esperado, visto que a intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica. Sendo assim, a adsorção é um fenômeno de superfície, com uma maior quantidade de sítios adsorventes, maior será o percentual adsorvido de corante (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004).

Observa-se também que o fator 1, tem maior significância frente aos outros fatores (2 e 3), o que é mostrado no gráfico de Pareto para este sistema, Figura 8.

Figura 8. Gráfico de Pareto para os efeitos significativos em 95 % de confiança



Fonte: Autor (2020)

A significância do efeito 2, seu módulo (17,940) é maior do que o erro padrão do efeito (15,851), e o sinal negativo, indica que ao se passar do nível (-) para o nível (+) (concentração do corante de 10,0 mg.L⁻¹ para 20,0 mg.L⁻¹) o percentual de adsorção será desfavorecido.

Estando de acordo com observações encontradas na literatura, onde se mostra que com o aumento da concentração do adsorvato, ocorre uma diminuição na adsorção, uma vez que esse fenômeno é caracterizado pela adesão do adsorvato na superfície do adsorvente (CHIOU, 2002).

Para o fator 3, tempo de interação, não houve evidências de influência significativa para o sistema avaliado, pois $7,805 < 15,851$, em um intervalo de 95 % de confiança. Assim, a variação individual no tempo de interação não interferiu diretamente no percentual médio de adsorção para o corante Vermelho Congo, sugerindo que o tempo para atingir o equilíbrio, entre o adsorvato e o

adsorvente foi alcançado. Dessa forma, ao se atingir o equilíbrio, o fenômeno de adsorção chega à saturação e a partir desse momento o percentual de adsorção pode decair ou se manter constante.

Utilizando fibras advindas de resíduos orgânicos (casca de coco, bagaço de caju, etc.) como adsorvente, Cavalcante e Soares, 2018 obtiveram um percentual de adsorção de 75 % numa concentração de 20,0 mg.L⁻¹ de uma solução do corante Vermelho Congo em um tempo de 90 minutos, quando ocorreu o equilíbrio do sistema.

Analisando a interação entre dois e três fatores, observa-se que nenhuma delas foi significativa para 95 % de confiança. O que condiz com a análise feita quanto ao fator 3, que não é significativo e, conseqüentemente interfere na correlação entre os efeitos, já que os efeitos 1 e 2 são significativos quando analisados de forma individual.

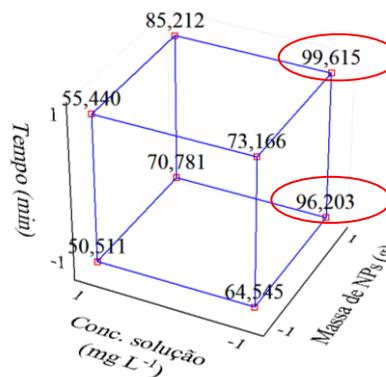
A interação entre os três fatores 123 além de positiva foi a que apresentou maior valor em módulo ($|3,621| < 15,851$), porém não foi significativa. O que nos leva mais uma vez a atrelar ao efeito 3 esse resultado, que quando combinado com os demais efeitos, torna-os não significativos.

Pode-se observar que o comportamento da resposta (\bar{A}), para alguns experimentos são antagônicas, quando avaliada a influência de cada efeito individualmente, visto que o efeito 3 influencia na significância dos demais efeitos.

O que pode se concluir destas análises é que, para este sistema, as propriedades determinantes são a massa de nanopartículas (fator 1) e a concentração da solução de corante (fator 2).

Na Figura 9 são representados todos os ensaios realizados com os valores das respostas médias apresentadas nos vértices do cubo.

Figura 9. Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial 2³



Fonte: Autor (2020)

Dessa forma, pode-se observar que os ensaios que forneceram os maiores percentuais de adsorção foram os ensaios 02 (0,010 g de NPs; 10,0 mg.L⁻¹ de concentração de corante e 120 min de interação), e 06 (0,010 g de NPs; 10,0 mg.L⁻¹ de concentração de corante e 300 min de interação).

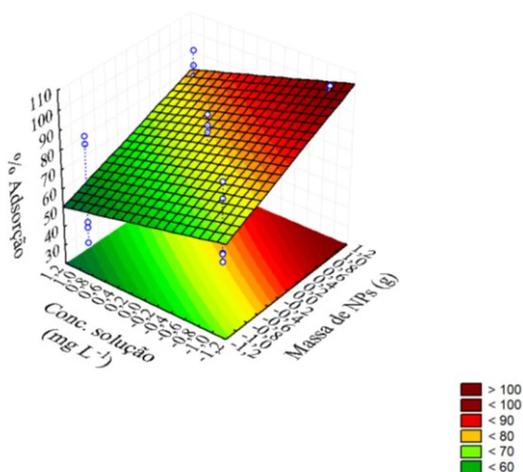
Ambos os ensaios apresentaram valores maiores que 90 % de adsorção.

Como o ensaio 02 foi executado com um menor gasto de tempo, esse deverá ser escolhido, já que o custo energético será menor, sendo economicamente mais viável.

Essa resposta tão significativa no percentual de adsorção do Vermelho Congo pode ser justificada pela presença de grupos amina em sua estrutura, esses grupos devem apresentar uma alta afinidade pela superfície das nanopartículas e favorecer o processo adsorativo (GUSMÃO, 2001).

Na Figura 10 observa-se a superfície de resposta do planejamento fatorial para o corante Vermelho Congo frente às nanopartículas. Ao se analisar essa superfície é possível visualizar uma alteração gradual nas cores que a compõe, da cor verde (menor interação) para a cor vermelha (maior interação). O aumento no fator resposta (% \bar{A}) é visto quando há um acréscimo na massa de nanopartículas e uma redução na concentração do corante. Nas condições estudadas, ao se combinara maior massa de NPs e a menor concentração de corante obtém-se valores maiores que 90 % de adsorção do corante.

Figura 10. Superfície de resposta para o melhor % de Adsorção para o corante Vermelho Congo



Fonte: Autor (2020)

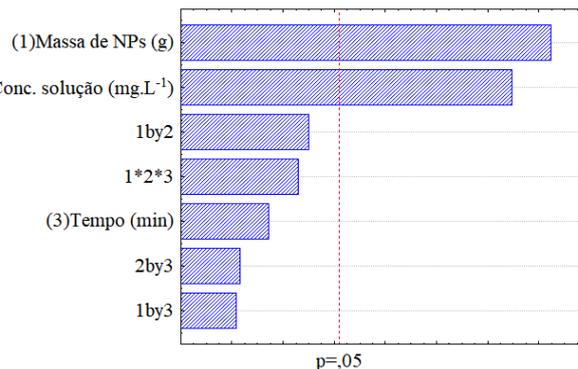
Adsorção do corante Índigo Carmim pelas nanopartículas

Com base nos valores apresentados na Tabela 7, pode-se observar que os efeitos principais 1 e 2, de forma individual, são significativos em 95 % de confiança.

O efeito 3 e as interações entre dois e três fatores 12, 13, 23 e 123, não foram significativos, o que pode ser bem visualizado através do Gráfico de Pareto (Figura 11) que demonstra o grau de significância dos efeitos e interações.

Analisando esses efeitos individualmente observa-se para o efeito 1 (massa de NPs), que os valores obtidos são positivos, indicando que ao se passar de um nível (-), menor quantidade de NPs, para um nível (+), maior quantidade, a resposta (% \bar{A}), será favorecida.

Figura 11. Gráfico de Pareto para os efeitos significativos em 95 % de confiança



Fonte: Autor (2020)

O que é esperado, visto que o favorecimento do processo adsorativo é diretamente proporcional à quantidade de adsorvente e à área superficial disponível. Uma vez que a massa de adsorvente aumenta, ocorre também um aumento no número de sítios de adsorção disponíveis para interação com o adsorvato (OFOJAMA; HO, 2007).

A significância do efeito 2 e seu módulo (10,059) é maior do que o erro padrão do efeito (4,238), e o seu sinal negativo, indicando que ao se passar do nível (-) para o nível (+) (de 10,0 mg.L⁻¹ para 20,0 mg.L⁻¹) o percentual de adsorção será desfavorecido. Carvalho (2010) estudando a adsorção do corante Índigo Carmim em outros meios adsorventes, afirma que o percentual de adsorção cresce com o aumento da concentração da solução do corante até que ocorra a saturação do sistema.

Dessa forma, pode-se sugerir que para o sistema avaliado neste trabalho, a saturação deve ocorrer a uma concentração de 10,0 mg.L⁻¹, levando a um decaimento no percentual de adsorção com o aumento gradual da concentração do adsorvato.

Para o fator 3, tempo de interação, observou-se que não há evidência de significância para o sistema avaliado.

Damasceno (2020) analisando o efeito do tempo de contato entre o corante Índigo Carmim e nanopartículas de óxido de ferro, reportou que os níveis de remoção do corante foram rápidos nos primeiros 10 minutos, alcançando uma eficiência de remoção maior do que 25 %, seguido de um aumento de adsorção relativamente lento até atingir o equilíbrio para as condições analisadas.

Tal fenômeno é justificado pelo número elevado de sítios ativos disponíveis para adsorção, ocorrendo primeiramente no momento de contato entre adsorvente e adsorvato, seguido da saturação após a ocupação lenta dos demais espaços vazios do adsorvente (ORTIZ, 2000).

Analisando as interações entre os fatores, observou-se que nenhuma delas foi significativa e também que a interação 13 foi positiva, indicando que ao se passar de um nível (-) para (+) o percentual médio adsorativo (% \bar{A}) aumenta. O que pode ser justificado pelo fato de que grandes massas de NPs e maior tempo de interação podem levar ao favorecimento no fenômeno da adsorção.

Na interação 12, ambos os casos se demonstram negativos, significando que ao se passar de um nível (-) para (+) a resposta, (% \bar{A}), é desfavorecida.

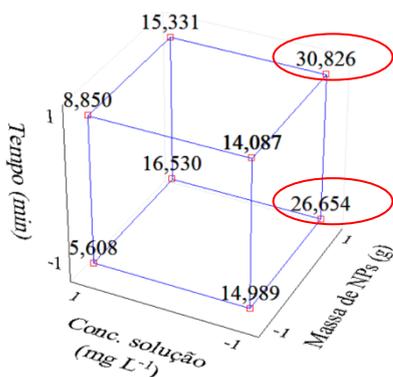
A interação entre os três fatores 123 apresentou-se negativa e não significativa, sendo o valor de *p* superior a 0,05, indicando que ao se passar do nível (-) para (+), a adsorção é favorecida.

Pode-se observar que, quando analisados de forma individual, os fatores principais 1 e 2 apresentam, em módulo, valores maiores do que o erro padrão do efeito (4,238), ao passo que o fator 3 apresenta um valor inferior (1,328), justificando assim que este não é significativo.

O que pode se concluir destas análises é que, para este sistema, as propriedades determinantes são a massa de nanopartículas (fator 1) e a concentração da solução de corante (fator 2). Bem como também foi concluído para o corante Vermelho Congo.

Na Figura 12 são representados os percentuais médios de adsorção para cada ensaio estudado, destacando-se os ensaios que forneceram os maiores percentuais médios de adsorção.

Figura 12. Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial 23



Fonte: Autor (2020)

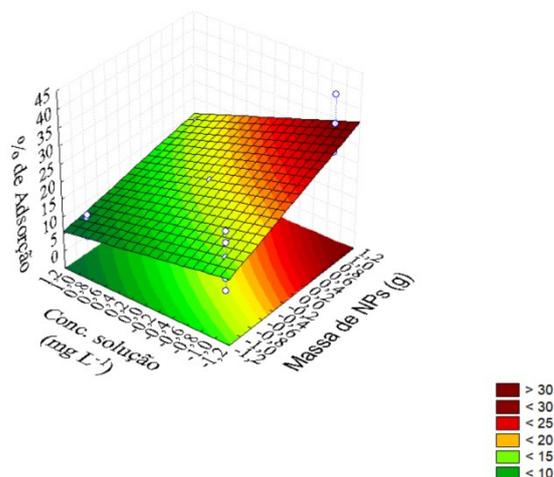
Para o sistema adsorptivo com o Índigo Carmim, os maiores percentuais de adsorção obtidos foram para os ensaios 02 (0,010 g de NPs; 10,0 mg.L⁻¹ de concentração de corante e 120 min de interação) e 06 (0,010 g de NPs; 10,0 mg.L⁻¹ de concentração de corante e 300 min de interação), ambos com aproximadamente 30 % de adsorção. Como o ensaio 02 é feito com um menor tempo de interação, este deve ser privilegiado, pois o gasto energético para realizá-lo será menor.

Na Figura 13 pode ser observada a superfície de resposta do planejamento fatorial para o corante Índigo Carmim, percentual médio de adsorção (% \bar{A}) em função da massa de nanopartículas (g) e da concentração da solução de corante (mg.L⁻¹).

Ao se analisar a região da superfície observa-se um aumento na resposta (% de Adsorção) quando há um aumento na massa de nanopartículas e uma redução na concentração do corante.

O que era de se esperar, uma vez que com um aumento de nanopartículas há também um aumento do número de sítios disponíveis para adsorção, combinado a uma redução da concentração de corante, leva a um aumento no percentual de adsorção.

Figura 13. Superfície de resposta para o melhor % de Adsorção para o corante Índigo Carmim



Fonte: Autor (2020)

Estimativa do custo para utilização das nanopartículas como adsorventes dos corantes estudados

Os valores dos reagentes utilizados na síntese das NPs estão representados na Tabela 8.

Tabela 8. Custo dos reagentes usados na síntese de nanopartículas magnéticas de γ -Fe₂O₃

Reagente	Quantidade	Valor
FeSO ₄ .7H ₂ O	500,0 g	US\$ 86,70
NH ₄ OH	1,0 L	US\$ 122,40
H ₂ SO ₄	1,0 L	US\$ 360,00

Fonte: <http://www.recilab.com.br/principal/>

O custo calculado para produção de aproximadamente 1,0 g das nanopartículas magnéticas ficou em torno de US\$ 4,18. Utilizou-se 2,7808 g de FeSO₄.7H₂O, 100,0 mL de NH₄OH e cerca de 0,50 mL de H₂SO₄. A Tabela 9 apresenta o valorem reais das quantidades utilizadas dos reagentes.

Tabela 9. Valores correspondentes às soluções utilizadas na síntese de 1,0 g de nanopartículas

Reagente	Quantidade utilizada	Valor
FeSO ₄ .7H ₂ O	2,781 g	US\$ 0,51
NH ₄ OH	16,974 mL	US\$ 2,04
H ₂ SO ₄	5,384 mL	US\$ 1,63

Fonte: Autor (2020)

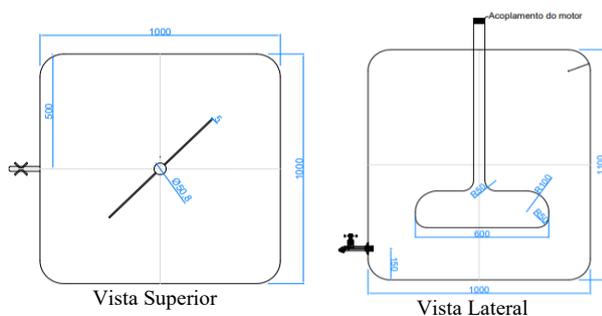
Como exposto nas Tabela 4 e 5 as maiores quantidades de corantes adsorvidas foram cerca de 20,0 mg de corante por grama de NPs para o Vermelho Congo, e aproximadamente 6,5 mg de corante Índigo Carmim por grama de NPs. Nos experimentos analisados neste trabalho foram utilizadas 0,01 g de nanopartículas, assim o custo de NPs para adsorção de 10,0 mL dos corantes é de aproximadamente US\$ 0,0418.

Os valores obtidos nestas análises podem ser extrapolados para escala industrial. Se uma indústria possui um tanque para lavagem de tecidos com um volume

de 1000,0 L, sendo a concentração de corante na solução residual em torno de $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$, serão necessários 10,0 g de nanopartículas para o processo adsorptivo. Para produção de 10,0 g de NPs será gasto US\$ 41,82, tal valor é acessível e viável quando levado em consideração um percentual de adsorção de aproximadamente 90 % para o corante Vermelho Congo e 30 % para o corante Índigo Carmim. Mesmo que seja necessária uma maior quantidade de NPs, por exemplo, o dobro (20,0 g de NPs, US\$ 83,64), para melhorar a eficiência de adsorção do índigo Carmim, o processo continuará sendo acessível financeiramente.

A adsorção em escala industrial pode ocorrer da seguinte forma, dentro de um tanque colocam-se as nanopartículas para interagir com o efluente gerado após a lavagem dos tecidos, durante 120 minutos, sob agitação. Após a adsorção e deposição das nanopartículas no fundo do tanque, o efluente tratado pode ser escoado e ao final restarão apenas as nanopartículas e um pequeno volume do efluente. A Figura 14 traz um esboço do tanque com hélices para agitação do sistema efluente-nanopartículas.

Figura 14. Esboço de tanque para adsorção de efluente real



Fonte: Autor (2020)

Conclusões

Nanopartículas ferromagnéticas foram sintetizadas, e testadas como adsorventes, para os corantes, Vermelho Congo e Índigo Carmim em meio aquoso.

Para ambos os corantes os efeitos principais 1 (massa de NPs) e 2 (concentração de corante) foram significativos em 95 % de confiança. O fator 3 (tempo de interação) e as interações entre os fatores não foram significativos. Os ensaios que apresentaram os melhores percentuais médios de adsorção (% \bar{A}) para o Vermelho Congo foram o 02 e o 06, com percentuais médios de adsorção maiores que 90 %. Para o corante Índigo Carmim o ensaio mais promissor foi o 02. Ensaios executados com menor tempo devem ser privilegiados num processo industrial, sendo mais viável economicamente.

O processo produtivo das nanopartículas é viável, com US\$ 41,82 é possível produzir nanopartículas suficientes para adsorção em um tanque contendo 1000,0 L de efluentes a uma concentração de $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$. As NPs sintetizadas se mostraram promissoras tanto do ponto de vista de eficiência de adsorção, quanto pelo baixo custo de produção. O tratamento estatístico forneceu informações relevantes para a escolha rápida das condições mais vantajosas de adsorção dos resíduos analisados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FACEPE (Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco) pelo apoio financeiro e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brasil) pela bolsa de iniciação científica recebida para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências

- AGENDA 21 (1994). **The Earth Summit Strategy to save our Planet**. Ed. Daniel Sitarz, Earthpress, 321 pp., Boulder Colorado.
- AMARAL E SILVA, M. V.; LIRA DA SILVA, A.; MARTINS DE BRITO, D. J.; SANTOS BRANCO, D. K.; DEOLIVEIRA FERREIRA, D. A. **Questão ambiental no pólo de confecções de Caruaru: um primeiro ensaio à luz dos instrumentos econômicos de proteção ambiental**. Revista Estudos do CEPE. Santa Cruz do Sul, n. 35, p.108-132, 2012.
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. 2009. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC, Rio de Janeiro, 2009.
- ARAÚJO, A. C. V. De. **Síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 , nanocompósitos de Fe_3O_4 com polímeros e materiais carbonáceos**. 2011. Tese (Doutorado em Programa de pós-graduação em Química) - Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife/PE, 2011.
- ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed., 965f, Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Editora da UNICAMP, 1995.
- BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP – Campinas, 2006.
- BRUCH, L.; COLE, M.; ZAREMBA, E. **Physical adsorption: forces and phenomena**. International series of monographs on chemistry, v. 33, 1997.
- CÂMARA DOS DEPUTADOS. **Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento**. Brasília. 1995. Disponível em: <www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/agenda-21>. Acesso em: 03 mar. 2017.
- CARVALHO, T. E. M. D. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Universidade de São Paulo, 2010.
- CAVALCANTE, D. F., SOARES, D. W. F. **Adsorção do corante Vermelho Congo utilizando fibra da indústria alimentícia como adsorvente**. 2018. Mostra de Pesquisa em Ciência e Tecnologia.
- CHIOU, C. T. **Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.
- CLARK, H. L. M. **Remoção de fenil alanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia da UFMG - Belo Horizonte/MG, 2010.

- COMETTI, J. L. S.; DA SILVA, F. L.; DOS SANTOS, F. J. H.; LIMA, V. A. **Diagnóstico ambiental comparativo entre 2014 e 2015 das indústrias têxteis (lavanderia de jeans) do município de Toritama-PE.** VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Campina Grande/PB, 2016.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses.** Wiley-VCH, n. 2, pp. 4, 141, 142, 175, 176, 1998.
- DAMASCENO, B. S.; SILVA, A. F. V.; ARAÚJO, A. C. V. **Dye adsorption onto magnetic and supermagnetic Fe₃O₄ nanoparticles: a detailed comparative study.** 2020. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, i. 5, p.103994, 2020.
- DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. **Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados.** Quím. Nova, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.
- ESTADÃO. **Agreste tem 2º maior polo têxtil do país.** Disponível em: <<http://economia.estadao.com.br/>>. Acesso em: 04 mar. 2017.
- GUELF, L. R.; SCHEER, A. P. **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera.** 2007. 44f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná – Curitiba/PR, 2007.
- GUSMÃO, K. A. G. **Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos e de uma eteramina usando bagaços de cana modificados quimicamente.** 2011. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto – Ouro Preto/MG, 2011.
- HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. **Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process.** Dyes and Pigments, v. 49, p. 117–125, 2001.
- KRYSZEWSKI, M.; JESZKA, J. K. **Nanostructured conducting polymer composites — superparamagnetic particles in conducting polymers.** 1998. Synthetic Metals, v. 94, p. 99-104, 1998.
- MEKSI, N.; KECHIDA, M.; MHENNI, F. **Cotton dyeing by indigo with the borohydride process: Effect of some experimental conditions on indigo reduction and dyeing quality.** Chemical Engineering Journal, v.131, n. 1–3, p. 187–193, 2007.
- 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.** Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 20, n. 4, p. 898-908, 2015.
- NETO, S. A.; MAGRI, T. C.; SILVA, G. M.; ANDRADE, A. R. **Treatment of waste dye by electroflocculation: an experiment for undergraduate in chemistry.** Química Nova, v.34, n.8. São Paulo, 2011.
- OFOJAMA, A. E.; HO, Y. S. **Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent.** Dyes and Pigments, v. 74, p. 60-66, 2007.
- ORLANDI, G. et al. **An adsorbent with a high adsorption capacity obtained from the cellulose sludge of industrial residues.** Chemosphere, v. 169, p. 171-180, 2017.
- ORTIZ, N. **Estudo da Utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺, em Solução.** 2000. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- PASCHOAL, F. M. M., TREMILOSE-FILHO, G. **Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante Indigo Blue a partir de efluentes industriais.** Química Nova, v.28, n. 5, p. 766-772, 2005.
- PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo.** 2003. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2003.
- REVELLO, J. H. P. **Tingimento de fios têxteis em bobinas - Uma abordagem numérica e experimental.** 2002. 219f. Tese (Doutorado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis/SC, 2002.
- RODRIGUES, K. et al. **Viabilidade do tratamento de água residuária sintética têxtil em reator aeróbio de leito fixo.** Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 15, n. 1, p. 99-106, Mar. 2010.
- SEBRAE-PE. **Estudo de caracterização econômica do pólo de confecções do agreste pernambucano.** Relatório final apresentado ao SEBRAE-PE. Recife/PE, 2003.
- SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell.** Journal of Colloid and Interface Science, 2004.
- SHEN, YONGJUN.; LEI, L.; ZHANG, X.; ZHOU, M.; ZHANG, Y. **Improvement of diagnostic techniques and electrical circuit in azo dye degradation by high voltage electrical discharge.** Energy Conversion & Management, v. 49, p. 2254-2263, 2008.
- SILVA, A. F. V. **Síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para adsorção de corantes alimentícios.** 2015. 62f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE/UAG, Garanhuns/PE, 2015.
- SILVA, K. M. L. et al. **Influência do excesso de nitrogênio amoniacal no tratamento de efluente têxtil em reator de bateladas sequenciais com Aspergillus niger AN 400.** Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 20, n. 4, p. 635-643, Dec. 2015.
- THEMIS ALVES OLIVEIRA, T. A. O.; DE OLIVEIRA, H. F. S.; PORTELA, R. R.; OLIVEIRA, M. S. **Estudo da degradação do corante vermelho congo por processos oxidativos avançados via fenton.** Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia. Fortaleza-CE, set. 2015.
- TOR, A., CENGELGLU, Y. **Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud.** Journal of Hazardous Materials, v. 138, p. 409-415, 2006.