

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

VITÓRIA BROCARDO DE LEON

**APLICAÇÃO DE BIOSORVENTES NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
CONTAMINADOS COM CORANTE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

FRANCISCO BELTRÃO – PR
2015

VITÓRIA BROCARDI DE LEON

**APLICAÇÃO DE BIOSORVENTES NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
CONTAMINADOS COM CORANTE**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de TCC2 do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Claiton Zanini Brusamarello.

Coorientadora: Prof.^a MSc. Denise Andréia Szymczak

FRANCISCO BELTRÃO – PR
2015



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Francisco Beltrão



Curso de Engenharia Ambiental

TERMO DE APROVAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2

**APLICAÇÃO DE BIOSSORVENTES NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES CONTAMINADOS COM CORANTE**

por

VITÓRIA BROCARDO DE LEON

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 15 horas e 00 min., do dia 27 de novembro de 2015, como requisito para aprovação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Banca examinadora:

Marcelo Bortoli

Coordenador do Curso de Engenharia
Ambiental

Claiton Zanini Brusamarello

Professor Orientador

Fernanda Batista de Souza

Membro da Banca

Denise Andréia Szymczak

Professor Co-orientador

Denise Andréia Szymczak

Professor do TCC2

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela vida, fé e esperança, por me conceder sabedoria em momentos difíceis e pelas oportunidades encontradas ao longo desta jornada.

À toda família, em especial aos meus pais Ilton Vaz de Leon e Janete Brocardo de Leon, por todo amor recebido, por terem me apoiado nos momentos de angústia e aflição, pela dedicação e exemplos de vida. As minhas irmãs Carolina e Liz Adelaide por me proporcionarem grandes momentos de alegria e descontração. Aos meus avós maternos Ademar e Anália e avó paterna Rosa Vaz pelos sábios conselhos e amor.

Ao Claiton Valério Beutler, por seu carinho, atenção e por me ajudar viver a vida de uma forma mais tranquila e alegre.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Claiton Zanini Brusamarello e Prof.^a MSc. Denise Andréia Szymczak, pela disposição, confiança e auxílio na realização do presente trabalho.

À professora Dra. Fernanda que de uma forma muito especial me auxiliou na elaboração e execução dos estudos, muito obrigada pelos ensinamentos, dedicação e carinho, sou eternamente grata.

Ao Laboratório LABMASSA, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) do Curso de Engenharia Química, por ceder o corante Neolan Preto WA.

Às minha companheiras de laboratório Izadora Consalter Pereira e Bianca Oliveira pela amizade, compreensão e colaboração em momentos complicados.

Às minhas amigas de graduação pelo apoio, conversas e momentos de diversão.

À todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Há uma força motriz mais poderosa
que o vapor, a eletricidade e a
energia atômica: a vontade.”
(EINSTEIN, Albert)*

RESUMO

LEON, Vitória B. Aplicação de biossorventes no tratamento de efluentes contaminados com corante. 2015. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2015.

As indústrias têxteis utilizam durante o processo de produção grandes quantidades de água que, após entrarem em contato com produtos químicos e corantes formam efluentes com forte coloração, ricos em matéria orgânica e sais minerais, os quais podem alterar as propriedades químicas, físicas e biológicas de mananciais. A partir de tais fatos, o presente trabalho visou utilizar o processo de biossorção na remoção do corante Neolan Preto WA, visto que este método emprega materiais de baixo custo e de fácil aquisição. Com o intuito de avaliar a influência do pH da solução de corante e do tratamento químico dos biossorventes com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0,5 M de concentração sobre o processo de adsorção realizou-se um planejamento fatorial 2^2 . Verificou-se através de gráficos e superfícies de respostas que as melhores condições para a remoção do corante com o bagaço da cana-de-açúcar ocorreram a $pH = 2$ e com tratamento químico, já as melhores condições para a remoção do corante com a casca e bagaço de laranja ocorreram a $pH = 2$ e sem tratamento químico. Os dados estatísticos demonstraram que o bagaço da cana-de-açúcar adsorveu elevados teores de corante, chegando a quase 100% de remoção do adsorbato, já a casca e bagaço de laranja não se mostrou tão eficiente na remoção do corante, apesar de ter apresentado remoções próximas a 65%. Foram realizadas análises de teor de cinzas, teor de umidade, teor de material volátil, teor de carbono fixo, ponto de carga zero (pH_{pzc}), grupos funcionais da superfície (método de Boehm), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial específica e isotermas de adsorção de dessorção de N_2 (BET/BJH), a fim de caracteriza-se os materiais biossorventes. Por fim, realizaram-se estudos cinéticos com o intuito de avaliar o tempo de equilíbrio de adsorção do corante Neolan Preto WA pelos biossorventes bagaço da cana-de-açúcar e casca e bagaço de laranja. E estudos de equilíbrio de adsorção, onde se constatou que o modelo de Freundlich foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para a cana e a laranja ($R^2 = 0,979$ para a cana e $R^2 = 0,966$ para a laranja). Através de tais evidências conclui-se que os processos de adsorção estudados foram eficientes na remoção do corante Neolan Preto WA, sendo que, os processos de adsorção com a cana se mostraram mais satisfatórios, por removerem maiores teores de corante do meio sintético que a casca com bagaço de laranja.

Palavras-chave: Corantes. Biossorventes. Bagaço de cana-de-açúcar. Casca de laranja.

ABSTRACT

LEON, Vitória B. Application of biosorbents in the treatment of effluents contaminated with dye. 2015. 67 f. Completion of course work (BA in Environmental Engineering), Technological Federal University of Paraná. Francisco Beltrão, 2015.

The textile industries use during the production process large amounts of water which after coming into contact with chemicals and dyes build effluents with a strong color, rich in organic matter and mineral salts, which can change the chemical, physical and biological sources. From these facts, this research work aims to use the process of biosorption in the removal of dye Neolan Black WA, since this method uses inexpensive and easily obtainable materials. With the aim of evaluate the effect the solution pH and chemical treatment of biosorbents with a sulphuric acid solution (H₂SO₄) of 0,5 M concentration on the adsorption process carried out a factorial design 2². Found to graphic surfaces of responses that the best conditions for the removal of the dye with bagasse from sugarcane occurred at pH = 2 and without chemical treatment. The statistical data show that bagasse from sugarcane adsorbed high levels dye, reaching almost 100% removal of the adsorbate, already the orange peel has not proved as efficient at removing dye, although it presented removals nearby to 65%. Were realized analysis of ash content, moisture content, volatile matter content, fixed carbon content, point of zero charge (pH_{pzc}), functional groups of the surface (Boehm's method), scanning electron microscope (SEM) and specific surface area and desorption isotherms of N₂ adsorption (BET / BJH) , in order to characterized the biosorbent material. Lastly were held kinetic studies in order to to evaluate the time equilibrium for dye adsorption Neolan Black WA dye by biosorbents bagasse of the sugar and orange peel and adsorption equilibrium studies where it has been found that the Freundlich model was the model that best adjusted with the experimental data for sugar cane and orange (R² = 0,979 for sugarcane and R² = 0,966 for orange). Through the such evidences we conclude that the adsorption process were studied efficient at removing Neolan Black WA, being that, adsorption processes with sugar showed to be more satisfactory for remove high levels of Neolan Black WA dye compared with orange peel.

Keywords: Dye. Biosorption. Bagasse sugarcane. Orange peel.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Matriz do Planejamento Fatorial 2^2 para estudo do tratamento químico do adsorvente com H_2SO_4 e do pH da solução aquosa.	33
Tabela 2- Média dos resultados obtidos durante a caracterização físico-química da cana tratada quimicamente com H_2SO_4 a 0,5 mol/L.	35
Tabela 3- Média dos resultados obtidos durante a caracterização físico-química da laranja sem tratamento químico.	35
Tabela 4- Grupos funcionais presentes na cana tratada quimicamente e na laranja sem tratamento.	38
Tabela 5- Resultados obtidos através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET/ BJH) para a os biossorventes bagaço da cana-de-açúcar e casca e bagaço da laranja, ambos sem tratamento químico.	42
Tabela 6- Tabela de picos de absorbância para solução de pH 2 e com concentração= 30 mg.L ⁻¹	43
Tabela 7- Tabela de picos de absorbância para solução de pH 5 e com concentração= 30 mg.L ⁻¹	43
Tabela 8 - Resultado do planejamento fatorial 2^2 para estudo da remoção do corante Neolan Preto WA com bagaço da cana-de-açúcar. (Resposta: % Remoção do corante Neolan Preto WA 200 ppm).	45
Tabela 9- Resultado do planejamento fatorial 2^2 para estudo da remoção do corante Neolan Preto WA com casca e bagaço de laranja. (Resposta: % Remoção do corante Neolan Preto WA 200 ppm).	46
Tabela 10- Valores dos parâmetros obtidos nos ajustes da cinética de adsorção com a cana.	51
Tabela 11- Valores dos parâmetros obtidos na cinética de adsorção com a laranja.	51
Tabela 12- Valores dos parâmetros obtidos nos ajustes da isoterma de adsorção com a cana.	54
Tabela 13- Valores dos parâmetros obtidos na isoterma de adsorção com a laranja.	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fórmula estrutural do corante Neolan Preto WA em 2D.	17
Figura 2- Valores obtidos na análise de ponto de carga zero para a cana tratada quimicamente com H ₂ SO ₄	37
Figura 3- Valores obtidos na análise de ponto de carga zero para a laranja sem tratamento químico.	37
Figura 4- Análises de micrografia da cana sem tratamento e antes do processo de adsorção utilizando MEV, (a) ampliação de 104 vezes, com identificação das estruturas (b) ampliação de 500 vezes.	39
Figura 5- Análises de micrografia da cana tratada quimicamente com H ₂ SO ₄ antes do processo de adsorção utilizando MEV, (a) ampliação de 100 vezes, (b) ampliação de 500 vezes.	39
Figura 6- Análises de micrografia da laranja sem tratamento e antes do processo de adsorção utilizando MEV, (a) ampliação de 1000 vezes, (b) ampliação de 2000 vezes.	40
Figura 7- Análises de micrografia da laranja tratada quimicamente com H ₂ SO ₄ , antes do processo de adsorção utilizando MEV, (a) ampliação de 1000 vezes, (b) ampliação de 2000 vezes.	40
Figura 8- Curva de Calibração e curva da reta para as soluções de pH 2.	44
Figura 9- Curva de Calibração e curva da reta para as soluções de pH 5.	44
Figura 10- Gráfico de Pareto para os efeitos significativos encontrados durante o processo de adsorção com cana-de-açúcar.	47
Figura 11- Gráfico de Pareto para os efeitos significativos encontrados durante o processo de adsorção com laranja.	47
Figura 12- Superfície de resposta para remoção do corante com a cana-de-açúcar.	48
Figura 13- Superfície de resposta para remoção do corante com a laranja.	48
Figura 14- Cinética de adsorção de corante com a cana tratada quimicamente, massa = 1,5g, solução em pH 2 e com concentração= 200 mg. L ⁻¹	50
Figura 15- Cinética de adsorção de corante com a laranja sem tratamento químico, massa = 1,5g, solução em pH 2 e com concentração= 200 mg. L ⁻¹	50
Figura 16- Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante com a cana tratada quimicamente.	53

Figura 17- Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante com a laranja sem tratamento químico.....53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3	JUSTIFICATIVA	13
4	REVISÃO DE LITERATURA	14
4.1	PROBLEMÁTICA DOS EFLUENTES LÍQUIDOS	14
4.2	INDÚSTRIA TEXTIL	15
4.2.1	Corantes têxteis	16
4.2.2	Efluente têxtil	18
4.3	ADSORÇÃO	18
4.3.1	Mecanismos de adsorção	19
4.3.2	Cinética de adsorção	19
4.3.2.1	Modelo pseudo primeira-ordem	20
4.3.2.2	Modelo pseudo segunda-ordem	21
4.3.3	Isotermas de adsorção	21
4.3.3.1	Isoterma de Langmuir	22
4.3.3.2	Isoterma de Freundlich	23
4.3.4	Adsorventes	23
4.4	BIOSSORÇÃO	24
4.4.1	Cana-de-açúcar	24
4.4.2	Laranja	25
5	MATERIAL E MÉTODOS	27
5.1	PREPARAÇÃO DOS BIOSSORVENTES	27
5.2	PREPARO DA SOLUÇÃO AQUOSA	27
5.3	CURVA DE CALIBRAÇÃO	27
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES	28
5.4.1	Teor de umidade	28
5.4.2	Teor de cinzas	29
5.4.3	Teor de material volátil	29
5.4.4	Teor de carbono fixo	30
5.4.5	Ponto de carga zero (pH_{pzc})	30
5.4.6	Grupos funcionais da superfície - método de Boehm	30
5.4.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
5.4.8	Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (BET/BJH)	31
5.5	TRATAMENTO QUÍMICO	32
5.6	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2	32
5.7	ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO	33
5.8	EQUILÍBRIO- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	34
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES	35
6.1.1	Teor de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo	35
6.1.1	Ponto de carga zero (pH_{pzc})	36
6.1.1	Grupos funcionais da superfície - método de Boehm	38
6.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38

6.1.3	Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ (BET/BJH)	42
6.2	CURVA DE CALIBRAÇÃO	43
6.3	TRATAMENTO QUÍMICO	45
6.4	ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO	49
6.5	EQUILÍBRIO- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	52
7	CONCLUSÃO	55
8	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço dos processos industriais aumentou-se a demanda por bens extraídos da natureza, os quais se tornam cada vez mais escassos e degradados. Assim como a extração dos recursos naturais, os efluentes gerados na fase produtiva também possuem um potencial de degradação, visto que podem alterar as propriedades físico-químicas e as atividades biológicas do manancial.

As características dos efluentes industriais estão extremamente relacionadas com a atividade exercida pela indústria, bem como matéria prima e produtos utilizados durante processo de produção. O setor têxtil além de utilizar grandes volumes de água, gera efluentes com altos teores de matéria orgânica, sais minerais e corantes, devido à contaminação das águas utilizadas no processo produtivo por corantes sintéticos e produtos químicos.

É na busca de métodos que diminuam ou eliminem o impacto das atividades agroindustriais no meio ambiente que se desenvolvem estudos e tecnologias, em meio a esse contexto avalia-se o processo de adsorção como uma alternativa eficiente para a separação e remoção de poluentes, tais como os corantes têxteis, metais pesados, gases orgânicos voláteis, hidrocarbonetos, entre outros.

O processo de adsorção ocorre de forma espontânea e pode envolver diferentes tipos de mecanismos: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação (PINO, 2005). Em ambos os casos o adsorbato (solute presente na solução aquosa) é atraído e capturado pelo sólido poroso, denominado como adsorvente ou biossorvente, no caso de materiais com origem biológica.

Alguns resíduos agroindustriais tais como casca de laranja, bagaço da cana-de-açúcar, casca de castanha, casca de arroz, casca de banana e membranas de casca de ovo são utilizados no processo de biossorção, pois apresentam baixo custo, boa eficiência, fácil acesso e aspectos ambientais positivos, visto que o rejeito agroindustrial recebe um destino ambiental adequado (ARAÚJO, 2011).

O presente trabalho tem por finalidade avaliar o potencial de remoção de um corante têxtil por meio do método de adsorção, utilizando diferentes resíduos agroindustriais, a casca e bagaço da laranja e o bagaço da cana-de-açúcar.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de remoção do corante têxtil Neolan Preto WA em meio sintético utilizando diferentes resíduos agroindustriais como bioissorventes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os bioissorventes através de análises físico-químicas (teor de cinzas, teor de umidade, teor de material volátil, teor de carbono fixo, ponto de carga zero, grupos funcionais da superfície, microscopia eletrônica de varredura, área superficial específica e isothermas de adsorção de dessorção de N₂ (BET/BJH);
- Avaliar a influência de diferentes parâmetros (tratamento químico e pH) no processo de adsorção do corante Neolan Preto WA pelos bioissorventes;
- Ajustar os dados experimentais para diferentes isothermas de adsorção (Langmuir e Freundlich);
- Obter parâmetros cinéticos de adsorção;
- Comparar a capacidade de bioissorção da casca e bagaço de laranja com o bagaço da cana-de-açúcar;
- Obter um efluente tratado, com ausência de corante.

3 JUSTIFICATIVA

As indústrias do setor têxtil geram efluentes com altos teores de corantes, quando destinados de forma errônea tais efluentes provocam distúrbio no ecossistema, visto que a presença de corantes em águas de mananciais altera o processo de absorção da luz por vegetais e animais, o que prejudica o processo de fotossíntese. É na busca de alternativas para solucionar a problemática da presença de corantes em efluentes têxteis que a utilização de resíduos agroindustriais no processo de adsorção vem sendo estudada, visto que apresenta baixo custo, é de fácil acesso e ainda apresenta aspectos ambientais positivos, pois o rejeito agroindustrial recebe um destino ambiental adequado.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 PROBLEMÁTICA DOS EFLUENTES LÍQUIDOS

Os processos de produção geram diferentes tipos de resíduos, sejam eles líquidos, sólidos ou gasosos. Estes resíduos se lançados de forma indiscriminada podem gerar problemas ao meio ambiente e a saúde pública. Conforme a Resolução CONAMA n° 430 de maio de 2011, define-se como efluente os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos.

As características físicas, químicas e biológicas dos efluentes industriais variam muito de acordo com o setor industrial, com a matéria prima e produtos utilizados durante o processo de produção (SANTOS, 2011).

Segundo Archela et al. (2003) os principais poluentes gerados pela indústria são os compostos orgânicos e inorgânicos (especialmente os metais pesados), sendo que os compostos orgânicos estão frequentemente relacionados com a proliferação de bactérias que ocasionam a redução do oxigênio dissolvido.

Todo curso d'água possui um potencial de autodepuração, ou seja, após receber certa carga orgânica poluidora o curso d'água é capaz de eliminar de forma gradativa e natural o poluente (ANDRADE, 2010), no entanto, o lançamento de efluentes acima dos limites estabelecidos pela lei, pode provocar um desequilíbrio no ecossistema, alterando o potencial de autodepuração (ARCHELA et al., 2003).

Algumas indústrias que estão frequentemente relacionadas com a produção de efluentes com compostos orgânicos são: indústrias químicas, de plástico, formulação de pesticidas, farmacêuticas, de petróleo, ramo alimentício, madeira, entre outras (SPERLING, 2005).

Dentre os compostos inorgânicos que mais contaminam os recursos hídricos se encontram os metais pesados, as indústrias que atuam no ramo da cromagem, fertilizantes, equipamentos de refrigeração, entre outros, são as maiores produtoras de efluentes com metais pesados (ARCHELA et al., 2003).

Conforme Sperling (2005), os metais pesados são tóxicos aos seres humanos, animais e vegetais, prejudicando a atividade dos organismos vivos. Os principais elementos químicos que se enquadram no grupo dos metais pesados são:

prata (Ag), arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), paládio (Pb), antimônio (Sb), selênio (Se) e zinco (Zn).

4.2 INDÚSTRIA TEXTIL

Um dos setores mais tradicionais da indústria brasileira é o têxtil, esse setor é amplo e contém diversas etapas produtivas, sendo elas: fiação, beneficiamento dos fios, tecelagem e/ ou malharia, e enobrecimento (BASTIAN et al., 2009).

Denomina-se como fiação o processo de transformação das fibras têxteis em fios, os quais podem ser enviados diretamente para o beneficiamento ou podem ser utilizados na etapa de tecelagem e malharia. As fibras utilizadas podem ser naturais ou manufaturadas (também conhecidas como fibras químicas), sendo que as fibras naturais podem ser obtidas através de animais, vegetais ou minerais, já as fibras manufaturadas são obtidas pela transformação química de compostos naturais, sendo classificadas em artificiais e sintéticas (BASTIAN et al., 2009).

O beneficiamento dos fios envolve os processos de tingimento, engomagem, envolvimento e retorção dos fios, já a tecelagem é um processo onde os tecidos planos ou tecidos de malha (malharia) são formados, através do entrelaçamento de fios longitudinais com fios transversais que formam a trama. Os fios utilizados no processo de tecelagem podem ser de fibras naturais (algodão, lã), artificiais (viscose) e sintéticas (nylon, acrílico, poliéster), além dos chamados elastanos (BNDES, 1998).

Enobrecimento é a etapa que envolve o tingimento, estamparia, chamoscagem, limpeza, secagem, amaciamento e acabamento do tecido, malha ou artigo confeccionado, ela confere brilho, amarrotamento, durabilidade e características específicas ao produto (BASTIAN et al., 2009).

A última etapa do processo têxtil é a confecção, ela é responsável pelo desenho, corte, encaixe e costura dos tecidos para a formação de roupas, artigos para o lar (roupa de cama, mesa, banho, decoração, entre outros) e para a indústria (ABDI, 2009).

Nos últimos anos a indústria têxtil e de confecção brasileira vem passando por importantes transformações devido ao aumento da concorrência internacional

em especial a proveniente da China. Para tanto, o fortalecimento competitivo por meio de investimentos em inovações tecnológicas tem sido uma das principais estratégias das indústrias têxteis (ABDI, 2009).

4.2.1 Corantes têxteis

Os corantes têxteis ou tinturas de tecidos são utilizados a milhares de anos, chegaram a ser encontrados em velhos tecidos pertencentes a múmias egípcias. O processo de tingimento está extremamente relacionado com aparência e aceitação do produto proveniente da indústria têxtil (MOSCOFIAN, 2009).

Espera-se que o corante fique bem fixado ao tecido a fim de que a cor dure por mais tempo, resistindo a lavagens e a exposição ao sol, para tanto, o processo de tingimento conta com diversas etapas tais como montagem, fixação e tratamento final, que variam de acordo com o tipo de fibra têxtil, característica estrutural, disponibilidade do corante a ser aplicado, entre outros (GUARATINI et al., 2000).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua forma de fixação a fibra têxtil ou de acordo com sua estrutura química, para tanto o Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil Série elaborado por Bastian et al. (2009), apresenta a classificação dos corantes pela fixação de acordo com o padrão adotado pela *Colour Index*, publicado pela *The Society of Dyers and Colourists* e a *Association of Textile Chemists and Colorists* (BASTIAN et al., 2009) :

- a) Corantes a tina (VAT DIES): possuem o grupo cetona e são insolúveis em água, para que estes corantes tornem-se solúveis é necessário que ocorra uma redução em solução alcalina/ redutora, a partir de então o corante passará a ter afinidade química com a fibra celulósica.
- b) Corantes reativos: são solúveis em água, em sua composição apresentam um grupo cromóforo e um reativo, conforme Guaratini et al. (2000), o grupo reativo presente nesse tipo de corante é capaz de formar ligação covalente entre o corante e a fibra o que confere maior estabilidade na cor do tecido.
- c) Corantes direto: possuem grande afinidade com a celulose, de acordo com Guaratini et al. (2000), a ligação entre o corante e o tecido ocorre através de

interações de Van der Waals, onde as moléculas do corante são “ancoradas” sobre a fibra.

d) Corantes ácidos: solúveis em água e geralmente empregados em fibras nitrogenadas como lã, seda, couro e algumas fibras modificadas.

e) Corantes catiônicos (básicos modificados): possuem o grupamento amino (NH_2), sendo solúveis em água e utilizados principalmente em fibras acrílicas.

f) Corantes ao enxofre: assim como os corantes a tina, são insolúveis em água, por tanto, precisam ser reduzidos à forma solúvel para que possam ter afinidade com as fibras celulósicas.

g) Corantes naturais: provém de substâncias animais ou vegetais, a maior parte desses corantes só libera cor se determinados metais estiverem junto à fibra.

h) Corantes dispersos ou plastosolúveis: possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, insolúveis em água e muito utilizados para tingir poliéster, acetato e triacetato.

O corante têxtil Neolan Preto WA (*Acid Black 52*) da empresa *Ciba Specialty Chemicals Ltd* classifica-se como um corante ácido, sendo utilizado principalmente no tingimento de lãs e poliamidas (TECHNO COLOR, 2015). O registro do corante na Colour Index (C.I.) é 15711, a fórmula estrutural do composto está representada pela Figura 1.

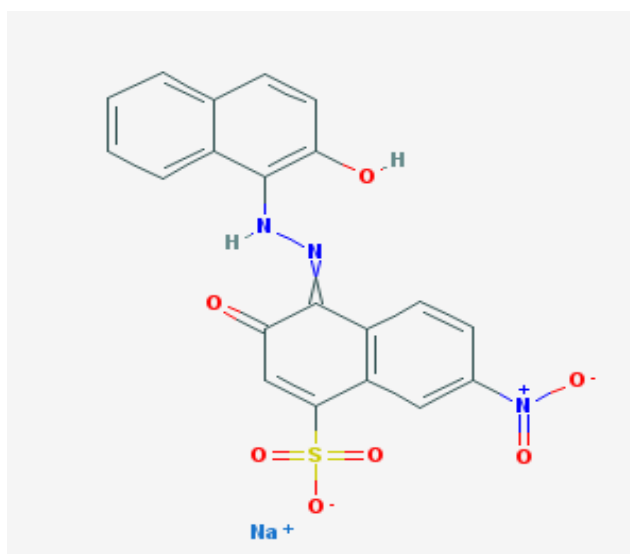


Figura 1- Fórmula estrutural do corante Neolan Preto WA em 2D.
Fonte: National Center for Biotechnology Information (NCBI), 2015.

4.2.2 Efluente têxtil

Durante o processo de lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos utilizam-se grandes volumes de água, pois a água é responsável pelo transporte de compostos químicos durante o processo de tingimento e pela eliminação de resíduos indesejados durante a fase de lavagem e acabamento do tecido (MOSCOFIAN, 2009).

Grande parte da água utilizada no processo acaba sendo contaminada por corantes sintéticos e produtos químicos, gerando desta forma efluentes com altos teores de matéria orgânica, sais minerais e com forte coloração (SILVA et al., 2012). Segundo Guaratini et al. (2000), a presença desses corantes provenientes do lançamento indevido do efluente têxtil em mananciais influenciará no processo de absorção da luz por vegetais e animais, o que poderá prejudicar o processo de fotossíntese.

4.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de operação unitária que envolve transferência de massa, através dela busca-se concentrar substâncias constituintes de um fluido (líquido ou gasoso) na superfície de uma fase sólida, o que permitirá separar tais substâncias da solução. É denominado como adsorvente o material sólido que mantém o soluto na sua superfície por meio de forças físicas (FOUST et al., 1982).

A quantidade total adsorvida de soluto varia entre 5 e 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar em certos casos até 50%, isso varia de acordo com a superfície livre do adsorvente, quanto maior a superfície de contato do adsorvente com o soluto maior será a adsorção (GOMIDE, 1980).

Esse processo vem sendo estudado e aplicado em diversas áreas, na remoção de CO₂ da atmosfera (DIAS, 2014), descontaminação de corpos d'água contaminados por hidrocarbonetos (MOURA, 2011; LIMA et al., 2014), remoção de metais pesados presentes em efluentes (ARAÚJO, 2011), recuperação de solventes orgânicos (PERES et al. 2012), entre outros.

4.3.1 Mecanismos de adsorção

O adsorbato é atraído e capturado pelo sólido por diferentes mecanismos, o conhecimento de tais mecanismos é importante para compreender-se o processo de concentração, remoção e recuperação dos poluentes que se encontram em meio à solução aquosa (PINO, 2005).

Os mecanismos de adsorção podem ser divididos em: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação, eles são influenciados por diversos fatores tais como interação entre corante-adsorvente, pH da solução, características do material adsorvente (porosidade, área superficial), temperatura e tempo de contato (BURATTO, 2011).

Adsorção física: ocorre quando as moléculas do fluido são atraídas pela superfície sólida por meio de forças intermoleculares de atração (Van der Waals), esse processo geralmente envolve múltiplas camadas, é rápido e facilmente reversível, pois a união entre soluto e o solvente é fraca (SCHNEIDER, 2008; LIMA, 2014).

Adsorção química: também denominada como quimissorção é um processo de adsorção que envolve ligações químicas, nele elétrons do adsorvente e do adsorbato são transferidos, geralmente envolve uma única camada, é um processo rápido e muitas vezes irreversível (SCHNEIDER, 2008; LIMA, 2014).

Troca iônica: é quando ocorre a transferência de íons específicos de uma solução aquosa para uma superfície sólida porosa e insolúvel (PINO, 2005).

Precipitação: ocorre quando a superfície do adsorvente varia o pH de seu entorno, causando a precipitação de materiais inorgânicos (PINO, 2005).

Complexação: ocorre quando duas ou mais espécies se unem e formam diferentes espécies (PINO, 2005).

4.3.2 Cinética de adsorção

Conforme Schimmel et al. (2010), o objetivo da cinética de adsorção é expressar a velocidade em que o adsorbato está sendo adsorvido pelo material

sólido poroso, sendo que essa é influenciada pelas características físico-químicas do adsorbato, do adsorvente e da solução.

Temperatura, polaridade do solvente, velocidade de agitação, relação sólido/líquido, tamanho de partículas, pH da solução, massa molar do adsorbato e estrutura dos poros são alguns fatores que influenciam na velocidade de adsorção (SCHIMMEL et al. 2010).

Com o objetivo de analisar a velocidade de adsorção de um adsorbato em um adsorvente utilizam-se diversos modelos cinéticos. Neste estudo serão adotados os modelos pseudo primeira-ordem (equação de Langergren) e pseudo segunda-ordem.

4.3.2.1 Modelo pseudo primeira-ordem

Este modelo assume que a taxa de variação do soluto adsorvido com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida de soluto no equilíbrio (q_e), com a quantidade adsorvida de soluto no tempo t , como descrito pela Equação (1) (SILVA, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde:

K_1 = constante de adsorção do modelo cinético de pseudo- primeira- ordem em (min^{-1});

q_e = quantidade adsorvida de soluto no equilíbrio em (mg.g^{-1});

q_t = quantidade adsorvida de soluto no tempo t em (mg.g^{-1}).

Desenvolvendo-se a equação diferencial descrita pela Equação (1), obtêm-se a Equação (2).

$$q_t = q_e(1 - e^{(-K_1.t)}) \quad (2)$$

Onde:

K_1 (min^{-1}) = constante de velocidade da adsorção de pseudo primeira-ordem;

q_t (mg.g^{-1}) = quantidade de corante adsorvida no tempo t (min).

q_e = quantidade adsorvida de soluto no equilíbrio em (mg.g^{-1});

t = tempo de adsorção (min);

4.3.2.2 Modelo pseudo segunda-ordem

O modelo pseudo segunda-ordem pode ser representado pela Equação (3).

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (3)$$

Onde:

K_2 = constante de adsorção do modelo pseudo segunda-ordem (min.g.mg^{-1});

q_e = quantidade adsorvida de corante no equilíbrio, (mg.g^{-1});

q_t = quantidade adsorvida de corante no tempo t em (mg.g^{-1}).

t = tempo de adsorção (min);

Através do gráfico t/q_t versus t obtêm-se os valores de q_2 , e interceptando-se o gráfico calcula-se o k_2 (LIMA, 2014).

4.3.3 Isotermas de adsorção

Segundo Debrassi et al. (2011), os modelos de isotermas de adsorção são importantes para descrever como o adsorbato interage com o adsorvente, é através delas que se analisa a eficiência do adsorvente, pois elas demonstram a relação de equilíbrio entre a concentração do componente na fase líquida e sua concentração no material sólido poroso (LIMA, 2014).

Em meio à literatura encontram-se diversos modelos de isotermas de adsorção, tais como: equação de Langmuir (SILVA, 2005; CERVELIN, 2010; SCHIMMEL et al., 2010; DEBRASSI et al., 2011), Freundlich (HAMEED et al.; SILVA, 2005), Toth (ARAÚJO et al., 2013), Redlich–Peterson (MOURA et al., 2011; ARAÚJO et al., 2013) , Radke Prausnitz (SUBRAMANYAM et al., 2012;), Sips (CERVELIN, 2010), Temkin (HAMEED et al., 2008), entre outros, no entanto, no presente trabalho serão utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich, pois são os mais utilizados (SCHIMMEL, 2008).

4.3.3.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo matemático utilizado para descrever a adsorção de compostos em um sólido poroso assume algumas hipóteses, uma delas admite que a superfície do adsorvente é homogênea, ou seja, o potencial de adsorção será constante ao longo de toda superfície, as outras hipóteses assumem que: a adsorção ocorre em sítios específicos, o processo de adsorção torna-se mais eficiente quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do sólido poroso e que não existe interação entre as moléculas do soluto (ALLEONI, 1998).

O modelo de Langmuir é expresso pela Equação (4) (SCHNEIDER, 2008).

$$q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Onde:

Q_m = adsorção máxima (mg.g^{-1});

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1});

C_e = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1});

K_L = constante do modelo (L.mg^{-1}).

4.3.3.2 Isoterma de Freundlich

A equação da isoterma de Freundlich foi obtida de forma empírica, ela apresenta algumas restrições, pois não prevê saturação do sítio, ela é representada pela Equação (5) (SCHIMMEL, 2008).

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Onde:

q_{eq} = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1});

C_{eq} = concentração da solução no equilíbrio (mg.L^{-1});

K_F = constante de adsorção de Freundlich (L.g^{-1}).

n = constante relacionada a declividade da curva que reflete a intensidade de adsorção com o aumento da concentração de equilíbrio.

4.3.4 Adsorventes

Compostos naturais e artificiais podem ser utilizados no processo de adsorção, o carvão ativado é um dos adsorventes mais empregados na remoção de impureza dos fluidos devido a sua grande área superficial, e sua alta capacidade de adsorção de componentes orgânicos, no entanto, este material apresenta algumas desvantagens, tais como elevado custo e ineficiência com alguns tipos de corantes (MITTER, 2012).

A partir de tal problemática começou-se a busca por diferentes tipos de adsorventes, dando-se preferência aos materiais de origem agroindustrial, os quais têm apresentado boa eficiência e baixos custos (MITTER, 2012).

Deseja-se que o adsorvente tenha uma alta eficiência, grande área superficial com poros, seja seletivo, resistente a forças mecânicas e baixo custo. Além do carvão ativado também é comum empregarem-se argilas, bauxita, alumina, sílica em gel, carvão de ossos e carvões descorantes (GOMIDE, 1980).

4.4 BIOSSORÇÃO

O processo de bioissorção começou a ser utilizado para a remoção de metais pesados (VOLESKY et al., 1995), no entanto, atualmente esta técnica é empregada para remoção de diversas partículas orgânicas e inorgânicas, sendo definida como um processo onde sólidos de origem vegetal ou animal são utilizados como bioissorventes na remoção de partículas e moléculas orgânicas e inorgânicas em solução (ANJANEYA et al., 2009; BARBIERI, 2014).

Portanto os materiais de origem biológica capazes de adsorver poluentes contidos em efluentes são denominados como bioissorventes. Diferentes tipos de biomassa podem ser utilizados no processo de bioissorção, a escolha do bioissorvente irá variar de acordo com as características do material a ser removido, (ARAÚJO, 2011).

Fungos (MITTER, 2012; BARBIERI, 2014), algas (SOUZA, 2012), bactérias (BORBA, 2010), plantas aquáticas (ARAÚJO, 2011) e resíduos agroindustriais tais como casca de arroz (MIMURA et al., 2010), casca de laranja (SOUZA et al., 2012; LIMA, 2014), casca de banana (BONIOLO, 2008), casca de ovo (ESPINOSA et al., 2015) e bagaço da cana-de-açúcar (MITTER, 2012), são exemplos de materiais utilizados no processo de bioissorção.

Os resíduos agroindustriais vêm sendo amplamente utilizados como bioissorventes devido ao baixo custo, abundância e alta eficiência na remoção de poluentes, no entanto, vale ressaltar que a capacidade de remoção do poluente pelo resíduo agroindustrial varia muito de acordo com a afinidade entre o poluente em questão e o resíduo agroindustrial escolhido (ARAÚJO, 2011).

4.4.1 Cana-de-açúcar

Denominada cientificamente como *Saccharum officinarum* a cana-de-açúcar é uma das principais culturas do Brasil, sendo produzida em praticamente todo o País, principalmente em São Paulo, Paraná, Triângulo Mineiro e Zona da Mata Nordestina (MAPA, 2015).

A maior parte da produção de cana é destinada as indústrias de açúcar e etanol. Com a implementação de estratégias que visam à redução do uso de combustíveis fósseis ampliou-se a produção de biocombustíveis, desta forma o etanol ganhou um enfoque, visto que ele polui menos se comparado ao combustível fóssil e possui baixo custo de produção quando gerado a partir de cana-de-açúcar.

A sacarose utilizada para a produção do etanol se encontra nos colmos da cana-de-açúcar, esta fica situada na parte aérea da planta já a palha da cana está em suas pontas e folhas. A palha da cana é frequentemente descartada, embora já existam estudos que a citem como uma fonte energética, visto que a mesma apresenta grande potencial para geração de calor, energia elétrica e como composto para produção de etanol celulósico (MANOCHIO, 2014).

Durante o processo de extração do caldo da cana-de-açúcar libera-se o bagaço que é constituído basicamente por água e sólidos solúveis, por ser um alimento fibroso possui muita celulose, hemicelulose e lignina (PIRES et. al, 2006). Esse bagaço é geralmente utilizado como combustível para a geração de calor e energia em caldeiras.

Devido à composição do bagaço (50% celulose, 27% hemicelulose e 23% lignina) o bagaço tem se apresentado um ótimo removedor de metais pesados, sendo atualmente também utilizados no processo de adsorção de corantes têxteis (MITTER, 2012).

4.4.2 Laranja

Atualmente o Brasil é o maior exportador de laranja do mundo, segundo dados apresentados pelo Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC) o suco de laranja congelado corresponde a 2,7% dos produtos exportados no ano de 2013, já o suco de laranja não congelado corresponde a 0,8% das exportações do mesmo período (MDIC, 2014).

No ano de 2013 o Paraná era o terceiro maior produtor de laranja do País, ficando atrás apenas de São Paulo e Bahia (EMBRAPA, 2014). A fabricação de suco congelado está concentrada na região norte e noroeste do estado (SABES, 2012). As laranjas do tipo Pera Rio (*Citrus sinensis* L. Osbeck) são as mais utilizadas na

produção de sucos, pois possuem um sabor adocicado, o que agrada ao consumidor.

Durante a extração do suco da laranja geram-se diferentes resíduos, os quais podem ser classificados como sólidos ou líquidos. Os resíduos sólidos são constituídos basicamente pelas cascas, polpas e as sementes de laranjas, esses materiais ocupam grandes volumes e por isso são considerados como um problema para as indústrias (STRÖHER, 2012).

A casca da laranja apresenta em sua constituição alguns compostos que contêm grupos funcionais, como hidroxila e carboxila, tais compostos fornecem características adsorventes a casca de laranja (LIMA, 2014).

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 PREPARAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

A casca de laranja foi coletada em estabelecimentos que extraem o suco para fins comerciais na cidade de Francisco Beltrão/PR, já o bagaço da cana-de-açúcar foi recolhido na feira do produtor também na cidade de Francisco Beltrão/PR.

As cascas das laranjas foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 70°C por 48 horas, posteriormente foram trituradas em liquidificador industrial e separadas de acordo com a granulometria.

De forma análoga, o bagaço da cana-de-açúcar foi seco em estufa a 70°C por 48 horas, separado de acordo com a granulometria e triturado em liquidificador industrial a fim de obter-se uma menor granulometria (entre 32 e 42 mesh).

5.2 PREPARO DA SOLUÇÃO AQUOSA

O corante foi cedido pelo Laboratório LABMASSA, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A solução aquosa foi obtida a partir da dissolução do corante Neolan Preto WA em água destilada, na concentração de 1000 mg/L.

5.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Em nove balões de 100 mL foram diluídos diferentes volumes da solução estoque, as concentrações das soluções obtidas variavam entre 2 mg/L e 40 mg/L. As diluições citadas acima tiveram seu pH ajustado para 2, em seguida foram realizadas outras nove diluições da solução estoque, com as mesmas

concentrações, no entanto, com o pH ajustado para 5. O intuito de realizar tais diluições em pHs distintos é obter-se duas curvas de calibração, uma para as soluções que se encontram em pH 2 e outra para as soluções que se encontram em pH 5.

Antes de medirem-se os valores das absorvâncias das soluções aquosas, realizou-se uma varredura em espectrofotômetro UV-VIS, nos comprimentos de onda de 190 a 1000 nm, a fim de verificar-se o comprimento de onda de maior absorvância da radiação para uma solução de corante de 30 mg/L.

Após verificar-se o comprimento de onda de maior absorvância da radiação foram medidos os valores das absorvâncias das diferentes diluições, utilizando-se o espectrofotômetro UV-VIS. Os valores de absorvâncias obtidos foram plotados para a obtenção do gráfico de Concentração x Absorvância.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES

Durante a fase de caracterização dos biossorventes foram realizados testes de teor de umidade, teor de cinzas, teor de sólidos voláteis, teor de carbono fixo, ponto de carga zero (pH_{pzc}), grupos funcionais da superfície (método de Boehm), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial específica e isotermas de adsorção de dessorção de N_2 (BET/BJH).

5.4.1 Teor de umidade

O teor de umidade dos biossorventes laranja e cana-de-açúcar foi determinado através da secagem dos materiais em estufa a 105°C por 24 horas, para tanto, utilizou-se cadinhos que foram previamente aquecidos em mufla a 700°C por 1 hora, para garantir a não existência de matéria orgânica no recipiente. Com o auxílio de uma balança analítica pesou-se 2 g do material biossorvente, os quais foram secos em estufa a 105°C por 24 horas, como já citado anteriormente. As

amostras foram resfriadas em dessecador e pesadas, o teor de umidade foi obtido através da Equação (6).

$$Umidade (\%) = \frac{m_{amostra\ inicial} - m_{amostra\ final}}{m_{amostra\ inicial}} \times 100 \quad (6)$$

5.4.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado através da incineração de 0,5 g das amostras de biossorventes em mufla a 700°C por 1 hora, tempo necessário para que o material obtivesse uma queima completa. As cinzas foram consideradas como sendo o material residual fixo presente no fundo do cadinho. O cálculo para o teor de cinzas está expresso na Equação (7).

$$Cinzas (\%) = \frac{m_{cadinho + resíduo\ seco} - m_{cadinho}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (7)$$

5.4.3 Teor de material volátil

O teor de material volátil foi determinado através da incineração de 0,5 g das amostras de biossorventes em mufla a 700°C por 7 minutos, de acordo com a metodologia utilizada no trabalho de Sonai (2012). Considera-se como matéria volátil a massa perdida durante a queima do material. O cálculo o teor de matéria volátil está expresso na Equação (8).

$$Voláteis (\%) = \frac{m_{inicial\ (cadinho + amostra)} - m_{final\ (cadinho + amostra)}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (8)$$

5.4.4 Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo foi determinado através dos valores de cinzas e matéria orgânica voláteis encontrados nas etapas anteriores. Utilizou-se o trabalho de Sonai (2012) como referencia para a realização do cálculo do teor de carbono fixo, o qual está expresso na Equação (9).

$$\text{Carbono fixo (\%)} = 100 - (\text{Cinzas (\%)} + \text{Voláteis (\%)}) \quad (9)$$

5.4.5 Ponto de carga zero (pH_{pzc})

O ponto de carga zero ou pH_{pzc} corresponde ao pH no qual a carga da superfície é zero, ou seja, o pH_{pzc} indica o ponto onde o número de cargas negativas é igual ao número de cargas positivas.

Utilizou-se a adaptação do método denominado como “experimento dos 11 pontos” para a determinação do ponto de carga zero dos biossorventes. A metodologia utilizada como referencia para a realização do experimento se encontra no trabalho de Schimmel (2009).

Misturou-se 50 mg dos biossorventes em 100 mL de solução aquosa no pH desejado, os experimentos foram agitados em um shaker a 150 rpm, por 24 horas. O pH dos experimentos foi ajustado com a utilização de HCl ou NaOH 0,1 mol/L, os valores de pH utilizados foram 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12.

Plotou-se o gráfico do pH final versus pH inicial, o ponto de carga zero corresponde ao ponto do gráfico que apresenta um equilíbrio entre pH inicial e pH final (SONAI, 2012).

5.4.6 Grupos funcionais da superfície - método de Boehm

Através da titulação de Boehm identificam-se os grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície do material adsorvente. O hidróxido de sódio

(NaOH), o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o bicarbonato de sódio (NaHCO_3) neutralizam os grupos ácidos presentes na superfície do sólido. O HCl neutraliza os grupos básicos.

Para a realização da titulação de Boehm adicionou-se 10 g de amostras dos bioissorventes em erlenmeyers contendo 100 mL das seguintes soluções 0,1N: NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 e HCl. Os frascos foram selados e agitados em Shaker por 24 horas a 150 rpm. Decorridas às 24 horas, as soluções foram filtradas. O excesso de base foi titulado com HCl (0,1N) e o excesso de ácido foi titulado com NaOH (0,1N). O número de grupos ácidos presentes nos materiais bioissorventes foi determinado através da quantidade de NaOH utilizada durante a titulação das soluções de Na_2CO_3 , NaHCO_3 e HCl que estavam em contato com o material bioissorvente. O número de sítios básicos foi calculado a partir da quantidade de HCl utilizada na titulação da solução que continha NaOH.

5.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que fornece informações sobre a composição, topografia, textura e características da superfície de materiais sólidos. As micrografias foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura Tescan VEGA3, na Universidade Federal do Paraná- UFPR, setor Palotina.

5.4.8 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (BET/BJH)

A área superficial específica, o volume do poro e o diâmetro médio do poro dos materiais bioissorventes foi determinada pela teoria BET (Brunauer, Emmet e Teller), a distribuição dos mesoporos foi determinada pelo método BJH. A análise utilizada pela teoria BET e pelo método de BJH é denominada como isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a qual foi realizada na Universidade Federal do Paraná- UFPR, setor Palotina.

5.5 TRATAMENTO QUÍMICO

O tratamento químico foi realizado com o intuito de aumentar-se a capacidade de adsorção através da modificação da superfície do biossorvente. Para tanto, utilizou-se o reagente ácido sulfúrico (H_2SO_4) na concentração de 0,5 mol/L (SILVA et al., 2012).

Durante o processo experimental, foram adicionados 25 g do biossorvente casca e bagaço de laranja em 1000 mL de uma solução contendo ácido sulfúrico a 0,5 mol/L, ou seja, a concentração de biossorvente tratado com ácido sulfúrico foi de 0,025 g/mL. A mistura foi agitada a 200 rpm por 3h, decorrido o tempo, o produto foi filtrado, lavado com água destilada e seco à 60°C, até obter-se um peso constante. O processo se repetiu para o tratamento químico do biossorvente bagaço de cana-de-açúcar com ácido sulfúrico.

Posterior a etapa de tratamento químico, foi realizado um planejamento experimental fatorial 2^2 a fim de analisar-se a melhor condição para a remoção do corante, variando-se o pH da solução (2 e 5) e o tratamento químico (com tratamento de ácido sulfúrico ou não).

5.6 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2

Em quatro erlenmeyers de 250 mL contendo 1,5 g do biossorvente bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento químico foram adicionados 50 mL da solução de corante na concentração de 200 mg/L, sendo que, o pH da solução depositada em dois erlenmeyers se encontrava em 2 e o pH da solução depositada nos outros dois erlenmeyers se encontrava em 5. Os mesmos procedimentos citados acima foram repetiram para os demais biossorventes (cana tratada quimicamente com H_2SO_4 a 0,5 mol/L, laranja sem tratamento químico e laranja tratada quimicamente com H_2SO_4 a 0,5 mol/L) de acordo com o planejamento experimental (Tabela 1)

Na Tabela 1 se encontra a matriz do planejamento fatorial utilizado nos testes, contendo as suas variáveis investigadas e seus níveis, vale ressaltar que a

matriz do planejamento fatorial foi a mesma para a adsorção com bagaço da cana-de-açúcar e para a adsorção com a casca e bagaço de laranja.

Tabela 1- Matriz do Planejamento Fatorial 2^2 para estudo do tratamento químico do adsorvente com H_2SO_4 e do pH da solução aquosa.

Variável		Nível (-1)	Nível (1)
pH		2	5
H_2SO_4 (mol/L)		0	0,5

Experimento	Replicata	Variáveis	
		Ph	H_2SO_4
1	1	-1	-1
2	1	1	-1
3	1	-1	1
4	1	1	1
5	2	-1	-1
6	2	1	-1
7	2	-1	1
8	2	1	1

As amostras permaneceram sobre agitação por 24 horas, em seguida o material foi filtrado com o intuito de separar-se a parcela de material sobrenadante da solução líquida, por fim mediu-se a concentração de corante presente na solução por meio do espectrofotômetro.

5.7 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

As cinéticas de adsorção do corante têxtil Neolan Preto WA em casca e bagaço de laranja e em bagaço da cana-de-açúcar foram obtidas utilizando as variáveis independentes pré-determinadas que apresentaram resultados significativos no tratamento químico.

Preparou-se uma solução de corante na concentração de 200 mg/L, a qual foi distribuída em dez *erlenmeyers* (50 mL de solução em cada recipiente) contendo

1,5 g de material adsorvente. As soluções foram submetidas à agitação por tempos pré-determinados, em seguida as soluções foram filtradas para análise espectroscópica.

Os dados foram correlacionados com as equações pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem. O objetivo do estudo cinético foi analisar a quantidade de material adsorvido em função do tempo, por isso analisam-se as alíquotas em espectrofotômetro nos tempos de: 0,16; 0,33; 0,5; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 24 horas.

5.8 EQUILÍBRIO- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foram preparadas soluções de corantes com diferentes concentrações (10 – 600 mg/L ou ppm), 50 mL dessas soluções foram distribuídas em *erlenmeyers*. Em cada recipiente foi adicionado 1,5 g de bioissorvente. As soluções foram agitadas a 200 rpm, por 24 horas, em seguida, as amostras foram filtradas para a leitura em espectrofotômetro. O procedimento foi realizado utilizando os parâmetros que apresentaram resultados significativos no tratamento químico.

Os dados da variação quantidade de matéria adsorvida no equilíbrio por grama de bioissorvente em função da concentração do adsorbato no equilíbrio foram ajustados para as isotermas de Langmuir e Freudlich.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES

6.1.1 Teor de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo

Os resultados obtidos durante as análises físico-químicas dos materiais bagaço da cana-de-açúcar tratada quimicamente e casca e bagaço de laranja sem tratamento (que serão denominadas somente como cana e laranja ao longo deste item), se encontram na Tabela 2 e Tabela 3, respectivamente.

Tabela 2- Média dos resultados obtidos durante a caracterização físico-química da cana tratada quimicamente com H_2SO_4 a 0,5 mol/L.

Análise (%)	Valores Obtidos
Teor de umidade (%)	19,00
Teor de cinzas	1,23
Teor de material volátil	90,68
Teor de carbono fixo	8,09

Tabela 3- Média dos resultados obtidos durante a caracterização físico-química da laranja sem tratamento químico.

Análise (%)	Valores Obtidos
Teor de umidade	16,74
Teor de cinzas	2,99
Teor de material volátil	96,91
Teor de carbono fixo	0,09

Através da determinação do teor de umidade quantifica-se a porcentagem de água presente no material biossorvente após secagem em estufa. Os teores de

umidade da cana e da laranja não foram comparados com outros trabalhos, visto que, os materiais haviam passado por um processo de secagem previamente.

O teor de cinzas expressa a quantidade de matéria inorgânica presente na amostra, obtido através da queima completa da cana e da laranja. Marabezi (2009) obteve valores de cinzas para o bagaço da cana-de-açúcar de 0,93 %, já Graebin (2014) obteve um teor de 4,4%. Nota-se através da Tabela 2 que o teor de cinzas obtido para a cana no presente estudo se encontra entre os valores apresentados por Marabezi (2009) e Graebin (2014). As variações nos teores de cinzas podem estar associadas à variedade da cana utilizada e a localização geográfica do cultivo (MARABEZI, 2009).

No caso da laranja, situação semelhante ocorre, Lima (2014) obteve um teor de cinzas equivalente a 4,5% para a laranja do tipo *Pera rio*, Fernandez et al. (2014) encontrou um teor de 3,9% para a laranja do tipo *Citrus sinensis*, para tanto, o teor de cinzas obtido no presente estudo se encontra próximo aos apresentados por Lima (2013) e Fernandez et al. (2014).

A porcentagem de matéria volátil representa as parcelas orgânicas presentes nas amostras que volatilizam a temperaturas próximas a 105°C. Observa-se que os teores de material voláteis encontrados nas amostras de cana e laranja são altos, superiores a 90%, tal fato já era esperado, visto que os materiais são biomassas, constituídos basicamente de carbono, hidrogênio e oxigênio, os quais volatilizam rapidamente em forma de gás.

O teor de carbono fixo representa a massa restante após a liberação dos compostos voláteis, excluindo as cinzas (VIEIRA, 2012). Este teor está relacionado com o poder calorífico dos materiais, quanto maior o carbono fixo mais tempo o material resiste à queima.

6.1.1 Ponto de carga zero (pH_{pzc})

Os resultados obtidos durante as análises de ponto de carga zero para a cana tratada com H_2SO_4 e a laranja sem tratamento químico estão expressos nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

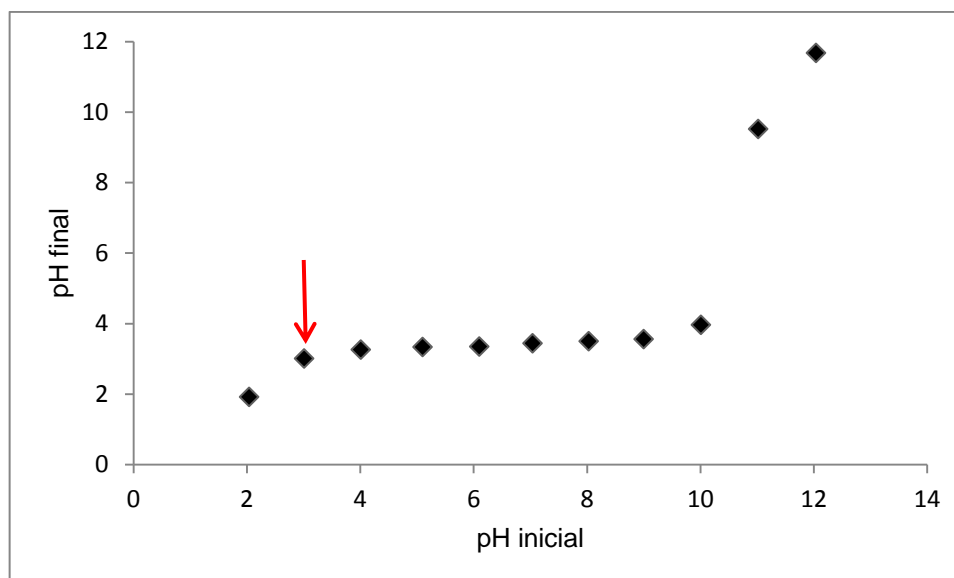


Figura 2- Valores obtidos na análise de ponto de carga zero para a cana tratada quimicamente com H_2SO_4 .

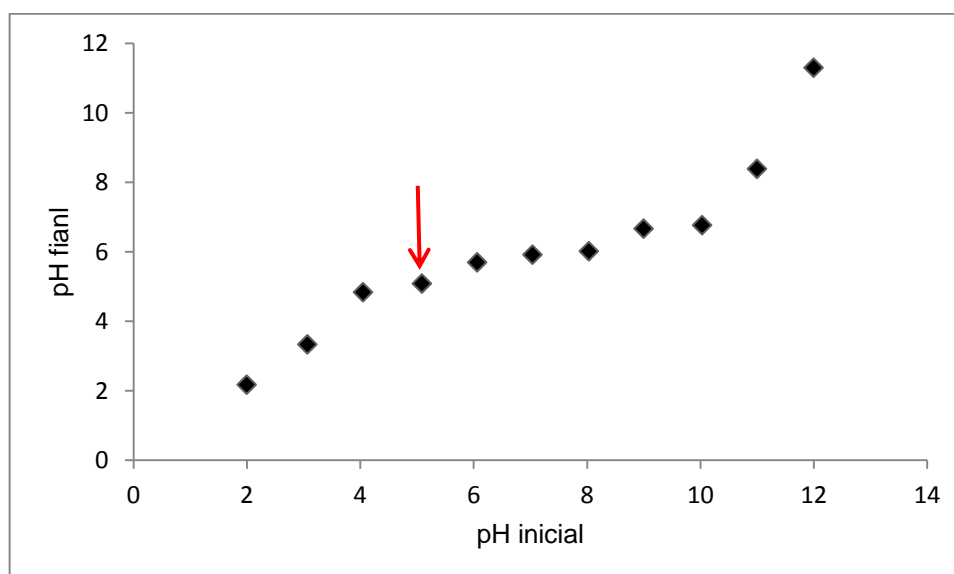


Figura 3- Valores obtidos na análise de ponto de carga zero para a laranja sem tratamento químico.

Segundo as Figuras 2 e 3, o ponto de carga zero para a cana tratada se encontra no $pH = 3$. Já para a laranja o ponto de carga zero se encontra no $pH = 5,0$.

O baixo valor encontrado para o pH_{pzc} da cana indica que o tratamento químico realizado contribui fortemente para a acidez do material (SONAI, 2012). A determinação do ponto de carga zero é muito importante, visto que o pH do sistema afeta o processo de adsorção, através da dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos na superfície do material (HINOJOSA, 2014).

6.1.1 Grupos funcionais da superfície - método de Boehm

Através do método de Boehm identificaram-se os grupos funcionais presentes na superfície dos biossorventes, os resultados estão expressos na Tabela 4. Observa-se que a cana tratada quimicamente e a laranja sem tratamento apresentaram caráter ácido, visto que a basicidade total para ambos materiais foi zero. Não foram identificados grupos lactônicos em nenhum dos biossorventes.

Tabela 4- Grupos funcionais presentes na cana tratada quimicamente e na laranja sem tratamento.

Amostras	Grupos Funcionais (mEq·g ⁻¹)				
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	Acidez	Basicidade
				Total	Total
Bagaço da cana tratado	0,035	0	0,065	0,31	0
Casca com o bagaço da laranja sem tratamento	0,12	0	0,065	0,36	0

6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4 apresenta as micrografias da cana sem tratamento químico, com diâmetro entre 32 a 42 mesh, obtidas nas ampliações de 104 e 500 vezes. Ao analisar as imagens observa-se que a cana é composta por duas estruturas principais, fibra e medula, as quais foram identificadas na Figura 5.a (LORENCINI, 2013). As medulas são mais fragmentadas que as fibras e apresentam muitos poros.

Na Figura 5 encontram-se as micrografias da cana tratada quimicamente com H₂SO₄, obtidas nas ampliações de 100 e 500 vezes. Pode-se observar que as medulas foram danificadas pela ação ácida, sendo seu número reduzido. As listras

paralelas das fibras foram parcialmente degradadas, tornando-se mais expostas, tais evidências também foram observadas nos estudos de Lorencini (2013).

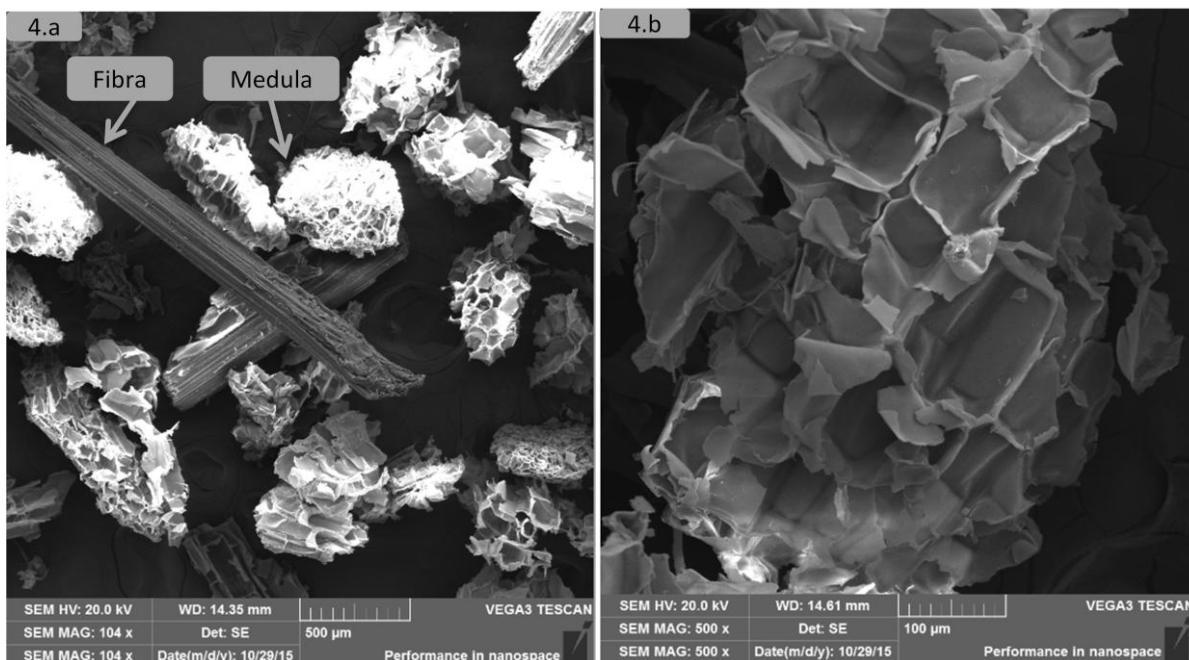


Figura 4- Análises de micrografia da cana sem tratamento e antes do processo de adsorção utilizando MEV, (a) ampliação de 104 vezes, com identificação das estruturas (b) ampliação de 500 vezes.

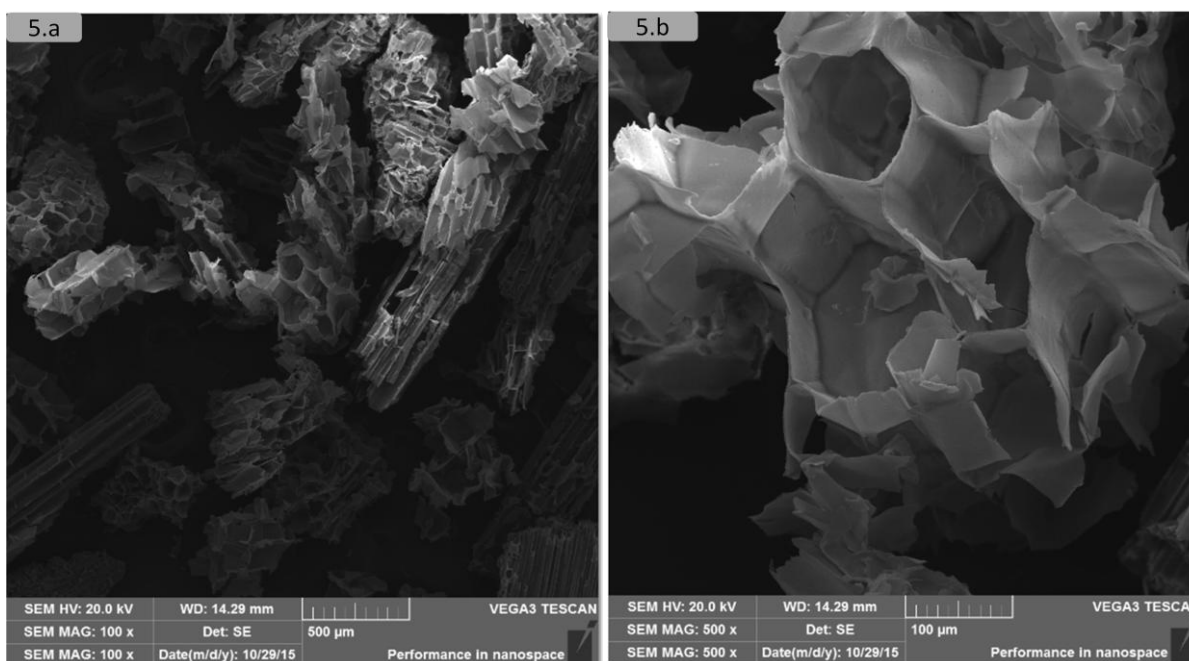


Figura 5- Análises de micrografia da cana tratada quimicamente com H_2SO_4 antes do processo de adsorção utilizando MEV, (a) ampliação de 100 vezes, (b) ampliação de 500 vezes.

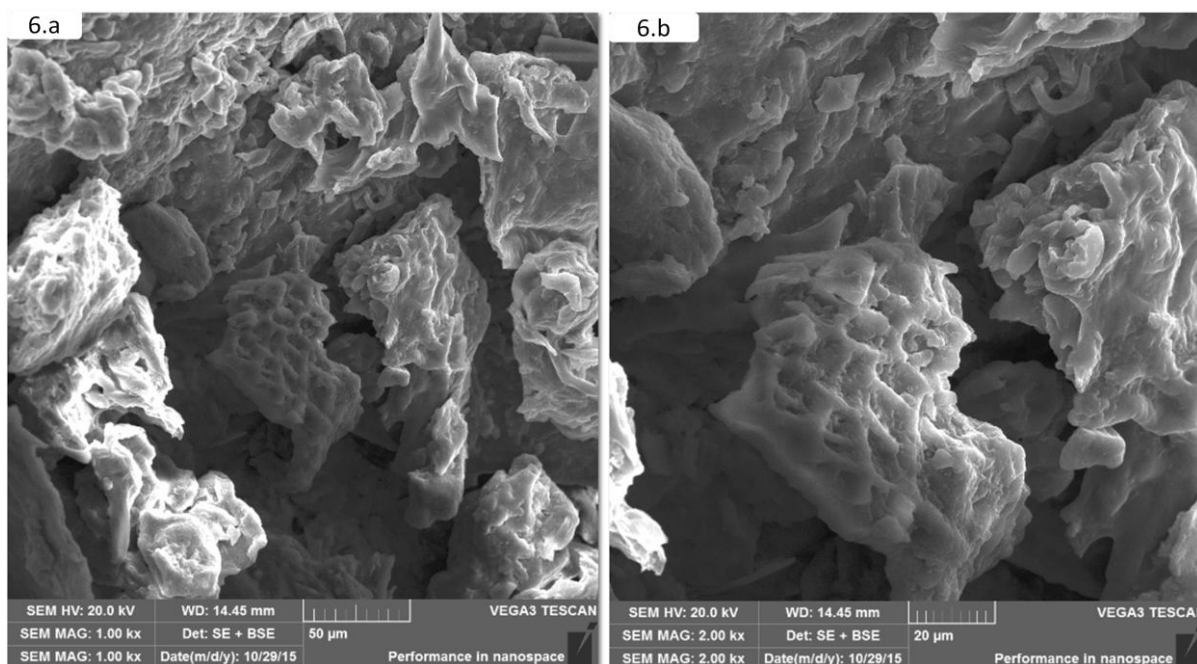


Figura 6- Análises de micrografia da laranja sem tratamento e antes do processo de adsorção utilizando MEV, (a) ampliação de 1000 vezes, (b) ampliação de 2000 vezes.

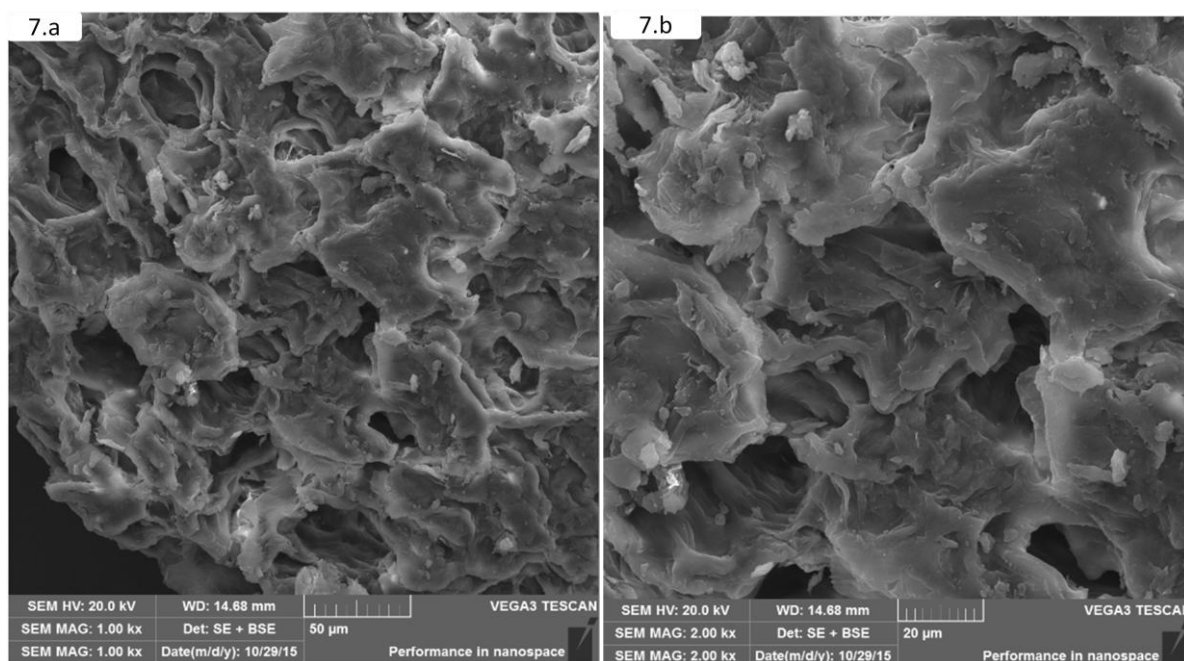


Figura 7- Análises de micrografia da laranja tratada quimicamente com H_2SO_4 , antes do processo de adsorção utilizando MEV, (a) ampliação de 1000 vezes, (b) ampliação de 2000 vezes.

A Figura 6 apresenta as micrografias da laranja sem tratamento químico obtidas nas ampliações de 1000 e 2000 vezes. Ao analisar as imagens observa-se que a laranja sem tratamento apresentou paredes onduladas, superfície áspera, irregular e com grandes espaços intercelulares, características semelhantes às apresentadas no estudo de caracterização da laranja de Fernandez et al. (2014).

Na Figura 7 encontram-se as micrografias da laranja tratada quimicamente com H_2SO_4 obtidas nas ampliações de 1000 e 2000 vezes. Pode-se observar que a estrutura da laranja foi modificada, visto que, as paredes se apresentam mais lisas e achatadas.

Através das microanálises por Espectrômetro de raios-X por Dispersão de Energia (EDS), observou-se que o principal elemento constituinte da cana sem tratamento é o carbono, o qual corresponde a 63% dos elementos encontrados na massa do adsorvente, já o oxigênio corresponde a 32% dos elementos. Os outros 5% dos elementos são representados pelo magnésio (Mg), Silício (Si), potássio (K), cálcio (Ca) e cobre (Cu).

Verificou-se que após o tratamento químico da cana com H_2SO_4 a 0,5 mol/L, o carbono continuou sendo o principal elemento constituinte da cana, o qual correspondeu a 58% dos elementos encontrados na massa do adsorvente, quantidade semelhante a encontrada antes do tratamento químico (63%). A quantidade de oxigênio encontrada no material após o tratamento aumentou de 32% para 41%. Os outros 1% dos elementos são representados pelo Silício (Si) e cobre (Cu). A partir dessa análise podemos observar que o tratamento químico limpou a superfície do material adsorvente, visto que vários elementos químicos foram removidos da superfície sólida.

O carbono também foi o principal elemento constituinte da laranja sem tratamento químico e da laranja com tratamento químico, sendo que, foram encontrados teores de 55% de carbono para a laranja sem tratamento e teores de 74% de carbono para a laranja com tratamento. A quantidade de oxigênio presente nas amostras da laranja com e sem tratamento químico foram semelhantes, sendo que os teores encontrados corresponderam a 31% para a laranja sem tratamento químico e 26% para a laranja tratada quimicamente.

Aproximadamente 14% dos outros elementos constituintes da laranja sem tratamento químico eram representados pelo magnésio (Mg), potássio (K), cálcio (Ca) e cobre (Cu), sendo que após o tratamento químico somente o cobre (Cu) foi encontrado na constituição da superfície da laranja (0,1%).

6.1.3 Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ (BET/BJH)

A Tabela 5, expressa os valores da área superficial, volume total e diâmetro dos poros obtidos através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET/ BJH) para a os bioissorventes bagaço da cana-de-açúcar e casca e bagaço da laranja, ambos sem tratamento químico.

Através da Tabela 5 observa-se que a área superficial BET da laranja sem tratamento químico é maior que a área superficial da cana sem tratamento químico (1,813 m².g⁻¹ e 0,684 m².g⁻¹ respectivamente). Quanto maior a área superficial BET do adsorvente, mais poluentes a superfície sólida pode remover, visto que a área de contato entre o sólido e o poluente será maior (GOMIDE, 1980), no entanto, a capacidade de remoção do adsorbato não depende somente da área superficial da superfície sólida, mas também do volume dos poros do adsorvente.

Tabela 5- Resultados obtidos através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET/ BJH) para a os bioissorventes bagaço da cana-de-açúcar e casca e bagaço da laranja, ambos sem tratamento químico.

Adsorvente	Bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento	Casca e bagaço de laranja sem tratamento
Area Superficial (BET*) (m ² .g ⁻¹)	0,684	1,813
Volume Total dos Poros (cm ³ .g ⁻¹)	1,283 x 10 ⁻³	1,766 x 10 ⁻³
Diâmetro dos Poros (A)	37,52 (mesoporos)	19,48 (microporos)

O diâmetro dos poros do adsorvente limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas, já a área superficial limita a quantidade de material que pode ser adsorvido (NIEDERSBERG, 2012).

As moléculas de corante possuem grandes estruturas químicas (SONAI, 2012), para tanto o diâmetro dos poros do material que irá adsorver este poluente deverá ser maior que as dimensões da estrutura do corante. Nota-se através da Tabela 5 que o diâmetro do poro da cana é maior que o diâmetro do poro da laranja, tal fato, presume que a adsorção do corante poderá ser maior com a cana, visto que

a molécula de corante poderá ingressar ou sair do espaço presente nos poros com maior facilidade (CARVALHO, 2010).

6.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Os picos de absorvâncias encontrados durante a varredura da solução de corante de concentração 30mg/L em espectrofotômetro UV-VIS, nos comprimentos de onda de 190 a 1000 nm, estão expressos na Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6- Tabela de picos de absorvância para solução de pH 2 e com concentração= 30 mg.L⁻¹.

Picos	λ nm	Absorvância
1	355	0,301
2	361	0,299
3	387,5	0,273
4	421,5	0,240
5	465	0,207
6	599	0,396
7	706	0,011

Tabela 7- Tabela de picos de absorvância para solução de pH 5 e com concentração= 30 mg.L⁻¹.

Picos	λ nm	Absorvância
1	331,5	0,628
2	360	0,52
3	368	0,52
4	370	0,514
5	569,5	0,67
6	598	0,645
7	331,5	0,628

Observou-se que o comprimento de onda de 599 nm apresentou o maior pico de absorvância durante o processo de varredura da solução de pH 2 , já o comprimento de onda que apresentou uma maior absorvância durante o processo de varredura da solução de pH 5 foi $\lambda = 569,5$ nm, estes valores de picos foram os utilizados durante os processos de leitura das absorvâncias nos demais experimentos.

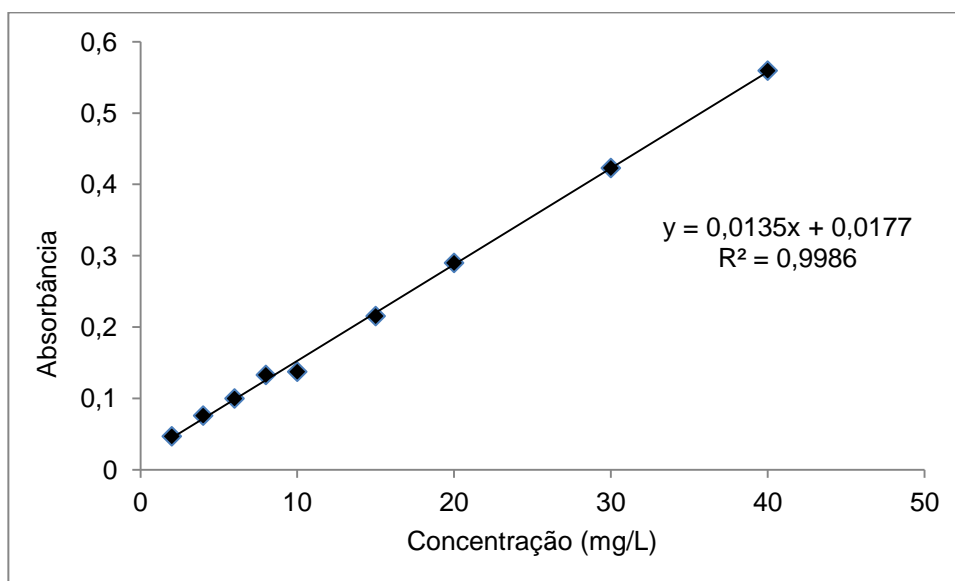


Figura 8- Curva de Calibração e curva da reta para as soluções de pH 2.

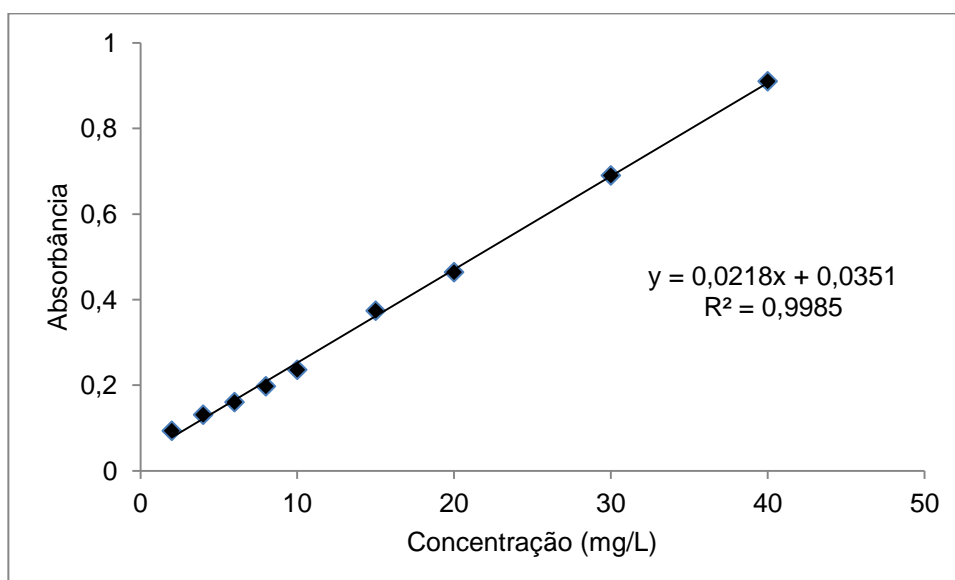


Figura 9- Curva de Calibração e curva da reta para as soluções de pH 5.

Após realizar as leituras das absorvâncias, plotou-se a curva de calibração e obteve-se a equação da reta, a qual é utilizada para determinar a concentração da

solução de corante após o processo de adsorção. Na Figura 8 encontra-se a curva de calibração e a equação da reta das soluções de pH 2 e na Figura 9 encontra-se a curva de calibração e a equação da reta das soluções de pH 5.

6.3 TRATAMENTO QUÍMICO

A partir do planejamento experimental, verificou-se a influência do tratamento químico dos biossorbentes e do pH da solução sobre os processos de adsorção com bagaço da cana-de-açúcar e casca com bagaço da laranja. Os resultados experimentais para a remoção do corante Neolan Preto WA a 200 mg.L^{-1} com bagaço da cana-de-açúcar se encontram na Tabela 8, os resultados obtidos para a remoção com a casca e bagaço da laranja se encontram na Tabela 9.

A variável pH da solução possuía dois níveis, o pH 2 era representado pelo nível inferior (-1) e o pH 5 pelo nível superior (1). A variável tratamento químico com H_2SO_4 também possuía dois níveis, o nível inferior (-1) era representado pelo material sem tratamento químico, ou seja, material com 0 mol/L de H_2SO_4 , o nível superior (1) era representado pelo material tratado com H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol/L}$.

Tabela 8 - Resultado do planejamento fatorial 2^2 para estudo da remoção do corante Neolan Preto WA com bagaço da cana-de-açúcar. (Resposta: % Remoção do corante Neolan Preto WA 200 ppm).

Variável		Nível (-1)	Nível (1)
pH		2	5
H_2SO_4 (mol/L)		0	0,5

Experimento	Replicata	Variáveis		
		pH	H_2SO_4	Resposta (%)
1	1	-1	-1	96,12
2	1	1	-1	92,33
3	1	-1	1	100,00
4	1	1	1	89,16
5	2	-1	-1	95,50
6	2	1	-1	95,08
7	2	-1	1	99,33
8	2	1	1	87,78

Tabela 9- Resultado do planejamento fatorial 2^2 para estudo da remoção do corante Neolan Preto WA com casca e bagaço de laranja. (Resposta: % Remoção do corante Neolan Preto WA 200 ppm).

Variável		Nível (-1)	Nível (1)
pH		2	5
H ₂ SO ₄ (mol/L)		0	0,5

Experimento	Replicata	Variáveis		
		pH	H ₂ SO ₄	Resposta (%)
1	1	-1	-1	64,48
2	1	1	-1	61,59
3	1	-1	1	58,46
4	1	1	1	57,98
5	2	-1	-1	64,67
6	2	1	-1	63,94
7	2	-1	1	50,69
8	2	1	1	58,38

Através da Tabela 8 pode-se observar que as melhores condições para a remoção do corante Neolan Preto WA com o bagaço da cana-de-açúcar foram encontradas nos experimentos 3 e 7, onde o pH da solução era 2 (nível -1) e a cana havia recebido tratamento químico (nível 1), em ambos os casos, a remoção de corante foi superior a 99%.

Na Tabela 9 observa-se que as melhores condições para a remoção do corante Neolan Preto WA com a laranja foram encontradas nos experimentos 1 e 5, onde o pH da solução era 2 (nível -1) e a laranja não havia recebido tratamento químico (nível -1), em ambos os casos, a remoção de corante foi superior a 64%.

Os gráficos de Pareto expressos nas Figuras 10 e 11 demonstram as variáveis que apresentaram influência significativa durante o processo de adsorção com a cana e a laranja respectivamente, através de um intervalo de confiança de 95%. Os valores que se encontram a direita da linha de referência são classificados como significativos, já os valores que se encontram a esquerda da linha de referência são considerados como não significativos.

O primeiro gráfico de Pareto expresso na Figura 10, demonstra que o pH da solução e a interação entre o pH e o tratamento químico da cana foram as variáveis que apresentaram influências significativas sobre o processo de adsorção. A superfície de resposta complementa tal interpretação, demonstrando que a maior porcentagem de adsorção ocorre quando o pH da solução é 2 e o material é tratado quimicamente (Figura 12) .

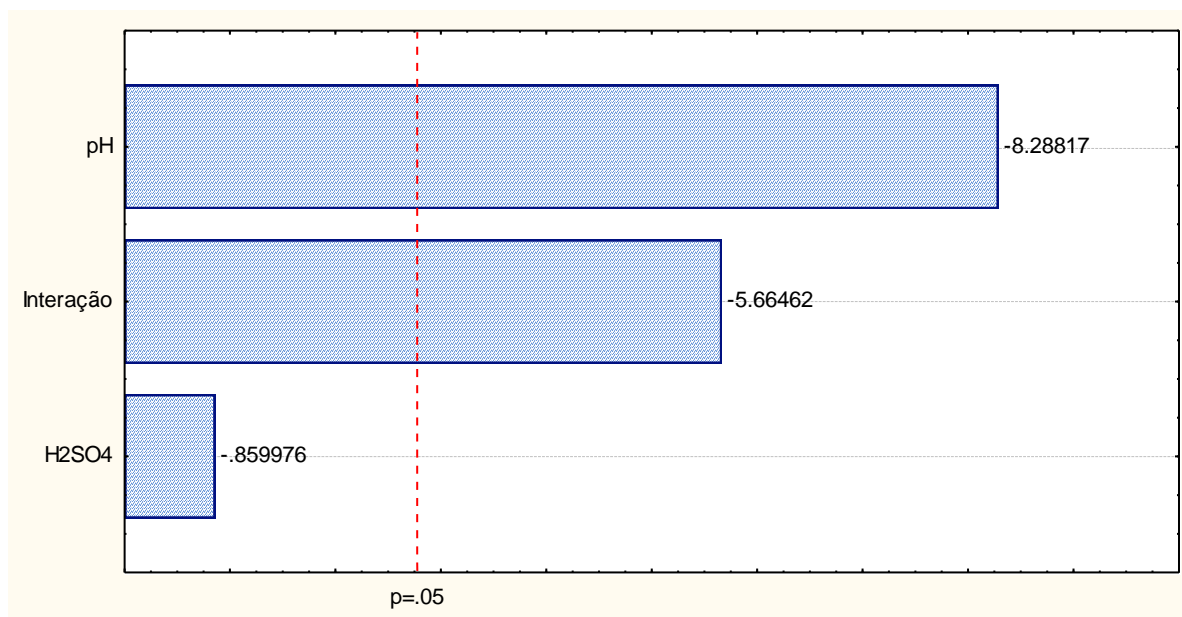


Figura 10- Gráfico de Pareto para os efeitos significativos encontrados durante o processo de adsorção com cana-de-açúcar.

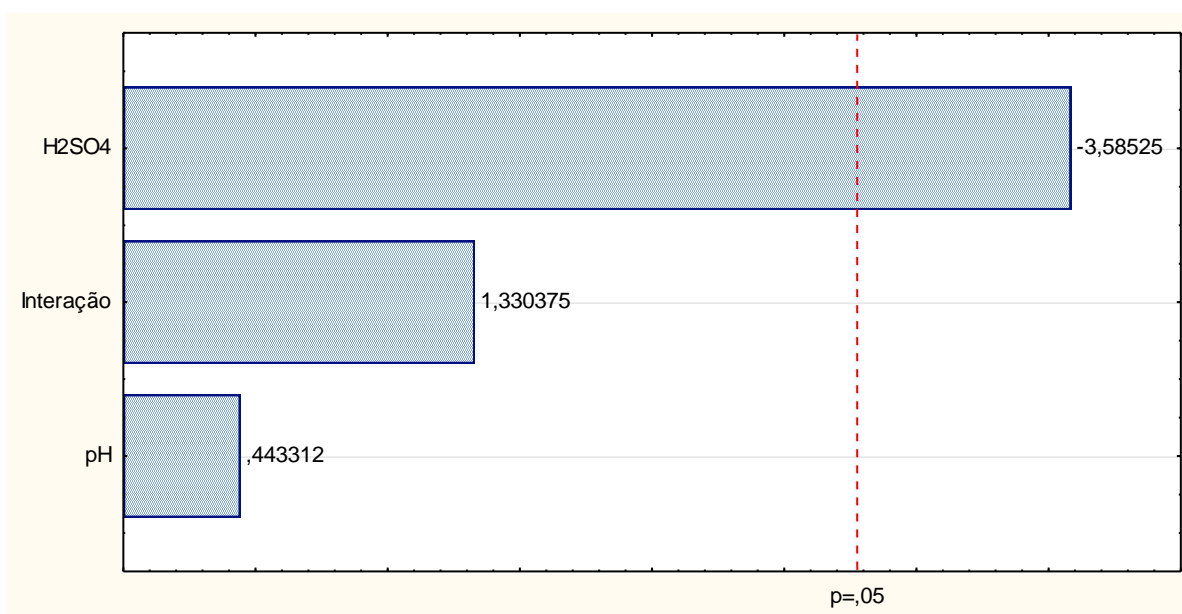


Figura 11- Gráfico de Pareto para os efeitos significativos encontrados durante o processo de adsorção com laranja.

Pode-se observar através do segundo gráfico de Pareto (Figura 11) que o tratamento químico da laranja com H_2SO_4 , foi a variável que apresentou uma influência significativa durante o processo de adsorção, no entanto, esta influência se apresentou como negativa, visto que as adsorções com o material tratado foram menores que as adsorções com o material sem tratamento, tal fato pode ser observado na análise de superfície de resposta (Figura 13).

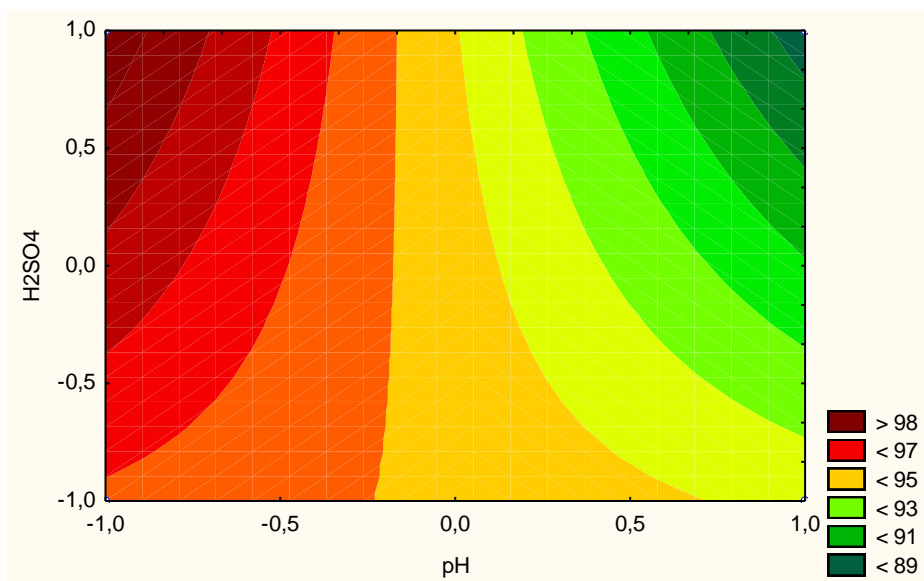


Figura 12- Superfície de resposta para remoção do corante com a cana-de-açúcar.

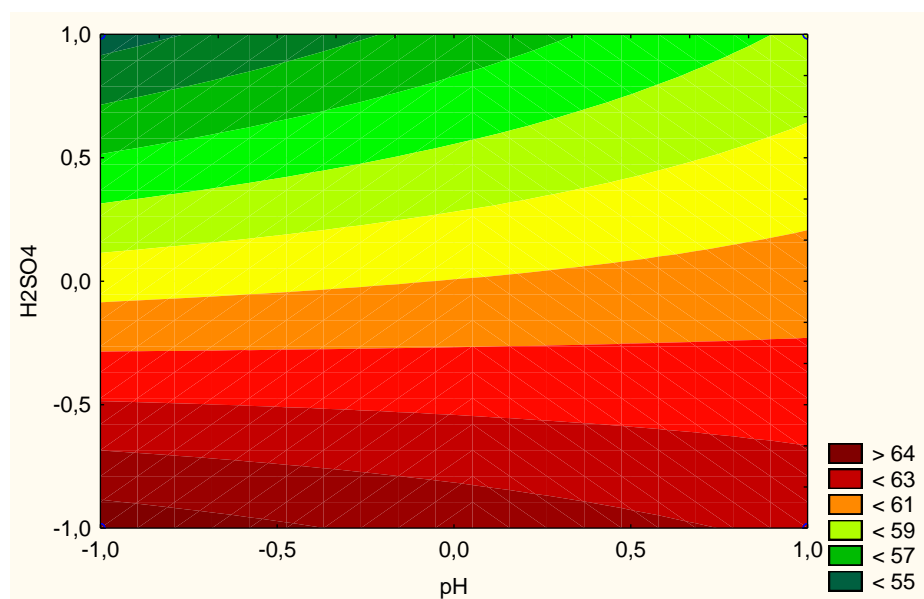


Figura 13- Superfície de resposta para remoção do corante com a laranja.

A influência negativa do processo de adsorção com a laranja tratada está associada ao fato que o material tratado libera alta taxa de coloração e turbidez ao meio aquoso, o que dificulta a passagem da luz e resulta em uma alta absorvância.

O aumento da adsorção dos materiais em meio a solução de pH 2 já era esperado, visto que a elevação do pH provoca a diminuição dos sítios ativos carregados positivamente e a elevação de sítios ativos carregados negativamente, o que ocasiona a repulsão dos corantes, visto que a maioria dos corantes possuem seus sítios carregados negativamente. A repulsão eletrostática faz com que o processo de adsorção acabe diminuindo (DEBRASSI et al., 2011).

Schimmel (2008) testou faixas de pH para avaliar as melhores condições de remoção de corante, as faixas de pH variavam entre 2 e 8, sendo que a quantidade máxima removida de corante também ocorreu em pH 2, tal fato é justificado pela repulsão citada anteriormente.

6.4 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

As cinéticas de adsorção foram obtidas com o intuito de avaliar-se a influência do tempo na capacidade de adsorção do corante Neolan Preto WA pelos biossorbentes bagaço da cana-de-açúcar e casca com bagaço de laranja (que serão denominadas somente como cana e laranja ao longo deste item). Também foram obtidos ajustes cinéticos para os modelos pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. Os resultados da cinética de adsorção com a cana e com a laranja estão expressos na Figura 14 e Figura 16, respectivamente. Para a elaboração dos ajustes utilizou-se o programa OriginPro 8.

Nas Tabelas 9 e 10 se encontram os valores dos parâmetros obtidos nos ajustes das cinéticas de adsorção com a cana e com a laranja, respectivamente.

Observa-se através da Figura 14 que após 2 h de adsorção, removeu-se 93,89% do corante presente na solução. O sistema atingiu o equilíbrio após 6 h de contato do adsorvente com o adsorbato, onde a remoção do corante foi de 97%. Para a laranja (Figura 15) com 2 h de adsorção removeu-se 84,20 % do corante, e o sistema atingiu o equilíbrio após 8 h de adsorção, removendo 89,14 % do corante presente na solução.

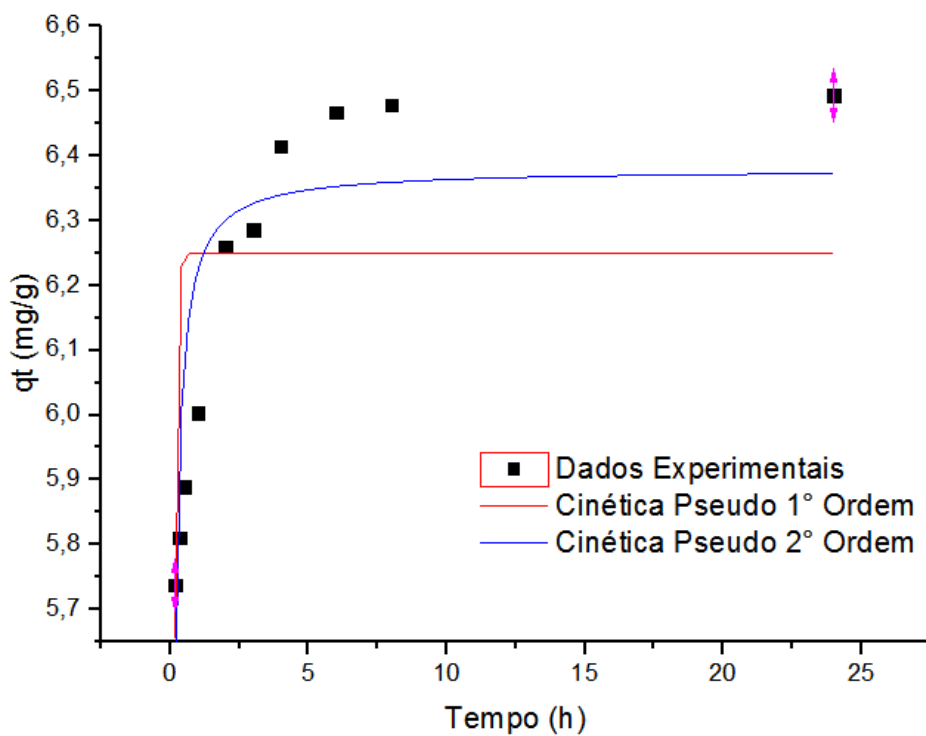


Figura 14- Cinética de adsorção de corante com a cana tratada quimicamente, massa = 1,5g, solução em pH 2 e com concentração= 200 mg. L⁻¹.

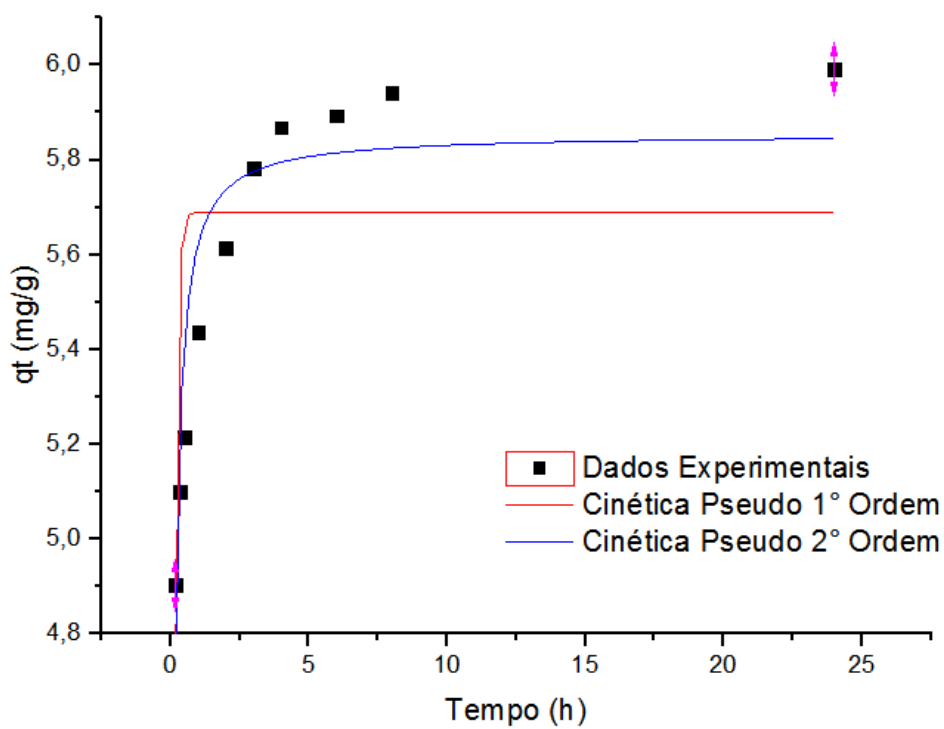


Figura 15- Cinética de adsorção de corante com a laranja sem tratamento químico, massa = 1,5g, solução em pH 2 e com concentração= 200 mg. L⁻¹.

Tabela 10- Valores dos parâmetros obtidos nos ajustes da cinética de adsorção com a cana.

Pseudo 1° Ordem			Pseudo 2° Ordem		
K_1	q_{e1}	R^2	K_2	q_{e2}	R^2
14,124± 2,74	6,25± 0,088	0,249	6,29± 1,378	6,379±0,062	0,737

Tabela 11- Valores dos parâmetros obtidos na cinética de adsorção com a laranja.

Pseudo 1° Ordem			Pseudo 2° Ordem		
K_1	q_{e1}	R^2	K_2	q_{e2}	R^2
10,608± 1,90	5,69± 0,105	0,408	4,16± 1,378	5,855±0,064	0,843

Orsoletta (2013) avaliou a degradação do corante têxtil vermelho reativo 5g utilizando bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento químico como biossorvente. Este autor indicou que o sistema atingiu equilíbrio após 24 h de contato do adsorvente com o adsorbato, logo, percebe-se que a cana tratada quimicamente atingiu um equilíbrio mais rápido que a cana sem tratamento (6 h e 24 h, respectivamente).

Fiorentin et al. (2010) apresentaram um tempo de equilíbrio de 30 minutos para a adsorção do corante reativo azul 5G utilizando bagaço de laranja, Lima (2014) apresenta um tempo de equilíbrio próximo as 3 h para a adsorção do corante têxtil vermelho reativo BF-4G utilizando bagaço de laranja, com uma remoção de corante de aproximadamente 99%.

Verifica-se através das Tabelas 10 e 11 que ambos os modelos cinéticos analisados não se ajustam bem aos dados experimentais obtidos. No entanto, tendo como base os coeficientes de correlação (R^2), nota-se que a equação pseudo 2° ordem foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Lima (2014) também relatou que os dados experimentais obtidos para a adsorção de corante com a cana não obtiveram um bom ajuste para o modelo cinético pseudo 1° ordem ($R^2 = 0,79$), sendo que o modelo pseudo 2° ordem foi o que melhor expressou os dados experimentais ($R^2 = 0,99$). Jorge et al. (2015) demonstram em seus estudos de adsorção do corante azul de metileno com o bagaço da cana-de-açúcar que o modelo cinético de adsorção se ajusta melhor aos dados experimentais é o pseudo 2° ordem, com $R^2 = 0,9586$ e $R^2 = 0,8838$ para o modelo pseudo 1° ordem.

6.5 EQUILIBRIO- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção indicam o modo que o adsorvente removerá o adsorbato, elas também apresentam a máxima capacidade de adsorção do material para determinado composto, visto que a isoterma de adsorção expressa a relação entre a substância adsorvida por unidade de massa adsorvente.

Os resultados obtidos nos experimentos foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção com o bagaço da cana-de-açúcar e a casca e bagaço da laranja (que serão denominadas somente como cana e laranja ao longo deste item), através do programa OriginPro 8, os quais estão expressos nas Figuras de 17 e 18 respectivamente.

Nas Tabelas 12 e 13 se encontram os parâmetros calculados a partir dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Através dos dados experimentais expressos nas Figuras 16 e 17, observa-se que a capacidade máxima de adsorção de corante pela cana e pela laranja é de aproximadamente 18 mg.g^{-1} , ou seja, a capacidade máxima de adsorção é de 18 mg de corante para cada 1 g de material biossorvente.

Na literatura encontram-se q_m equivalentes a $0,13 \text{ mg.g}^{-1}$ para o farelo de arroz (OLIVEIRA, 2005); $1,23 \text{ mg.g}^{-1}$ para zeólita sintética (CARVALHO, 2010); $60,04 \text{ mg.g}^{-1}$ para lodo ativado de esgoto (OTERO et al., 2003), desta forma pode-se evidenciar que a capacidade de adsorção da cana e da laranja são relativamente altas (18 mg.g^{-1}) quando comparada ao farelo de arroz e a zeólita sintética.

Observa-se através das Tabelas 12 e 13 que o modelo que melhor se ajustou aos estudos de adsorção de corante com a cana e com a laranja foi o de Freundlich, visto que este modelo apresentou o melhor coeficiente de correlação para ambos os materiais ($R^2=0,979$ e $R^2=0,966$, respectivamente).

Ströher (2012) também evidencia em seus estudos de adsorção de corante com a laranja sem tratamento químico que o modelo de Freundlich é o que mais se ajusta aos dados experimentais, apresentando um $R^2 = 0,9114$ para uma temperatura de 25°C . Já no caso das adsorções de zinco, alumínio, cobre, níquel, chumbo e cádmio com a laranja, apresentadas no estudo de Santos (2015), o modelo de isotermas que melhor se ajustou aos experimentos foi o modelo de Langmuir, onde os R^2 foram praticamente iguais a 1.

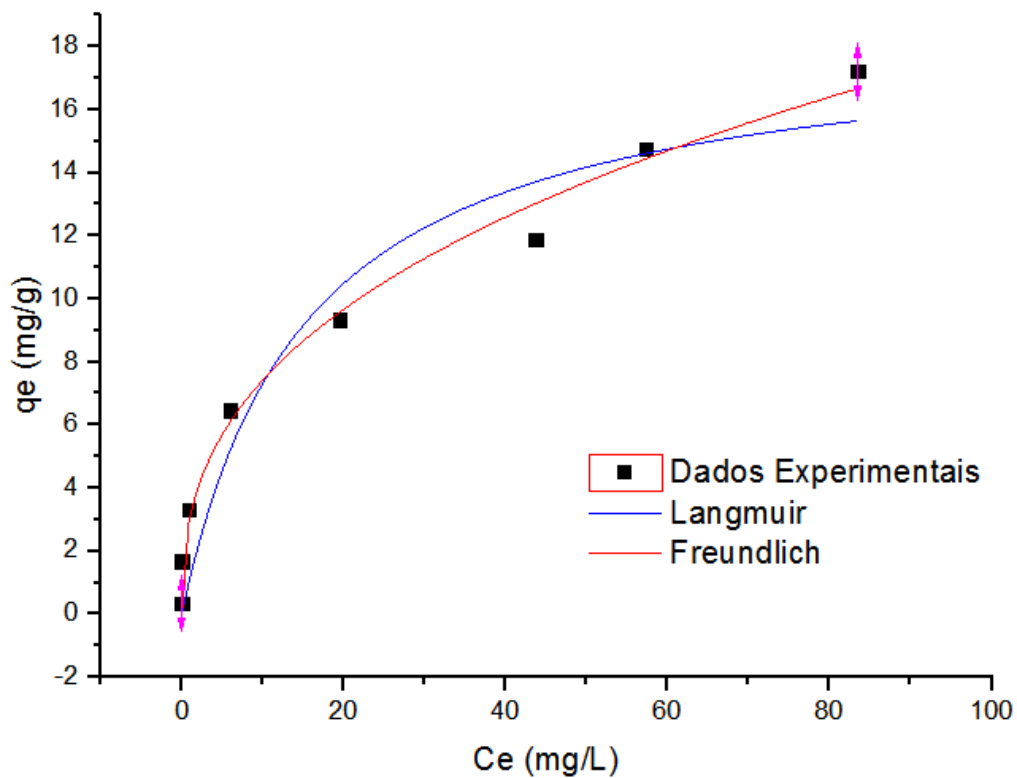


Figura 16- Isothermas de equilíbrio de adsorção do corante com a cana tratada quimicamente.

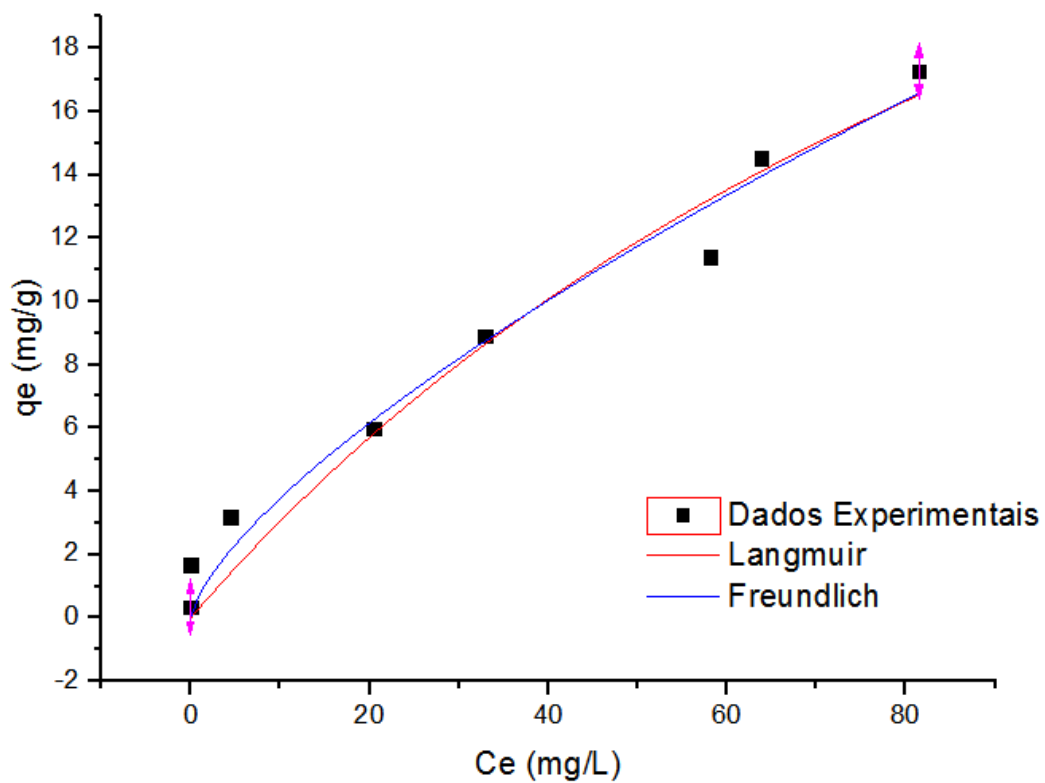


Figura 17- Isothermas de equilíbrio de adsorção do corante com a laranja sem tratamento químico.

Tabela 12- Valores dos parâmetros obtidos nos ajustes da isoterma de adsorção com a cana.

Langmuir			Freundlich		
K_1	q_m	R^2	K_2	n	R^2
0,065± 0,03	18,51± 2,455	0,928	3,085± 0,509	2,622±0,292	0,979

Tabela 13- Valores dos parâmetros obtidos na isoterma de adsorção com a laranja.

Langmuir			Freundlich		
K_1	q_m	R^2	K_2	n	R^2
0,007± 0,005	43,21± 20,60	0,955	0,744± 0,306	1,418±0,204	0,966

A constante n apresentada nos ajustes com a isoterma de Freundlich indica a intensidade de adsorção, sendo que valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável (SOUZA et al. 2012).

Para ambos os materiais biossorbentes analisados obteve-se um n superior a 1 e inferior a 10 (Tabela 12 e 13), logo, pode-se considerar que as adsorções de corante com o bagaço da cana-de-açúcar e com a casca e bagaço da laranja são favoráveis quando ajustadas ao modelo de Freundlich.

De acordo com o q_m obtido nos ajustes experimentais, verifica-se que a laranja aparentemente apresenta uma maior capacidade de adsorção (SANTOS, 2015), no entanto, observa-se também que o erro apresentado para o q_m da laranja é muito grande, tal fato, impede a conclusão de que a capacidade de adsorção da laranja é superior à capacidade de adsorção com a cana.

O parâmetro K_1 apresentado nas Tabela 12 e 13 indica a força de interação existente entre o adsorvente e o adsorbato (SANTOS, 2015). De acordo com os valores obtidos nos experimentos, observa-se que a interação do corante é maior para a cana ($K_1 = 0,065 \pm 0,03$). De modo semelhante, o parâmetro K_2 de Freundlich também indica a força de interação existente entre o adsorvente e o adsorbato (SANTOS, 2015), sendo que o K_2 obtido nas adsorções de corante com a cana ($k_2 = 3,085 \pm 0,509$) é maior que o K_2 obtido nas adsorções com a laranja ($k_2 = 0,744 \pm 0,306$), o que novamente indica que a interação do corante é maior para a cana do que para a laranja.

7 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou alternativas para a remoção do corante Neolan Preto WA do meio sintético utilizando dois biossorventes, o bagaço da cana-de-açúcar e a casca com o bagaço da laranja. As principais conclusões obtidas no estudo estão apresentadas a seguir:

- A remoção do corante com a cana-de-açúcar se mostrou muito eficiente, visto que o processo de adsorção apresentou remoções superiores a 99%.
- Quando comparada a cana-de-açúcar, a laranja não se mostrou tão eficiente, no entanto, a mesma apresentou uma adsorção de corante satisfatória, acima de 64%;
- As melhores condições para a remoção do corante com cana foram encontradas no pH 2 e com tratamento químico, já as melhores condições para a remoção do corante com a laranja foram encontradas a pH 2 e sem tratamento químico.
- A porcentagem de remoção do corante aumenta com a diminuição do pH da solução;
- O tratamento químico com H_2SO_4 a 0,5 mol/L modificou as estruturas superficiais dos biossorventes;
- O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais com a cana tratada e com a laranja sem tratamento foi o pseudo 2º ordem ($R^2 = 0,737$ e $0,843$, respectivamente).
- As cinéticas de adsorções de corante com a cana tratada e com a laranja sem tratamento atingiram equilíbrio após 4 h de contato do adsorvente com o adsorbato;
- O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados de adsorção do corante com a cana e com a laranja foi o de Freundlich, visto que este modelo apresentou os melhores coeficientes de correlação, $R^2=0,979$ para a cana e $R^2=0,966$ para a laranja.
- De acordo com as análises de pH_{pzc} e titulação de Boehm, os materiais possuem um caráter ácido, o que facilita o processo de adsorção do corante, visto que o corante também possui caráter ácido.

- A capacidade máxima de adsorção de corante pela cana e pela laranja obtida nos dados experimentais é de aproximadamente 18 mg.g^{-1} , esta capacidade de adsorção se mostrou relativamente alta quando comparada com a capacidade do farelo de arroz e a zeólita sintética ($0,13 \text{ mg.g}^{-1}$ e $1,23 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente).

8 REFERÊNCIAS

ABDI - Agência Brasileira De Desenvolvimento Industrial. Relatório Setorial: Indústria Têxtil e de Vestuário. Belo Horizonte, 2009. 100 p. Disponível em: <<http://www.abdi.com.br/Estudo/Ind%C3%BAstria%20T%C3%AAxtil%20e%20de%20Vestu%C3%A1rio.pdf>>. Acessado em: 08 abr. 2015.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, n. 3, p. 379- 387, Piracicaba, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90161998000300005>>. Acesso em: 12 abr. 2015.

ANDRADE, Larice. N. Autodepuração dos corpos d'água. **Revista da Biologia**, v. 5, p. 16- 19, dez., 2010. Disponível em: <<http://www.ib.usp.br/revista/node/45>>. Acesso em: 02 abr. 2015.

ANJANEYA, O.; SANTOSHKUMAR, M., NAYAK ANAND, S.; KAREGOUDAR, T.B. Biosorption of acid violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of *Penicillium* sp. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.63, n. 6, p. 782-787, Set. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096483050900119X>>. Acesso em: 13 abr. 2015.

ARAUJO, A. L. P.; NOGUEIRA, I. L.; SILVA, M. G. C.; GIMENES M. L.; BARROS, M. A. S. D. Adsorção de Ni²⁺ e Zn²⁺ em argila calcinada: Estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo. **Cerâmica**, v. 59, p. 382- 388, 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v59n351/a06v59n351.pdf>>. Acesso em: 09 maio 2015.

ARAUJO, Rosana R. L. **Modelagem do processo de biossorção de chumbo utilizando a macrófita aquática *Eichhornia crassipes***. 2011, 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná, 2011.

ARCHELA, Edison; CARRARO, Adalberto; FERNANDES, Fernando; BARROS, Osmar. N. F.; ARCHELA, Rosely. S. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. **Geografia**, v. 12, n. 1, p. 517- 525, 2003. Disponível em: <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/geografia/article/view/6711/6055>> . Acesso em: 02 abr. 2015.

BARBIERI, Shayla F. **Biossorção de corantes através do isolado marinho *Paecilomyces* sp., análise e caracterização de polissacarídeos envolvidos no processo.** 2014. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Bioquímica.) – Universidade Federal do Paraná, 2014.

BASTIAN, Elza Y. O.; ROCCO, Jorge L. S. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. São Paulo : CETESB : SINDITÊXTIL, 2009. Disponível em: <http://www.sinditextilsp.org.br/guia_p%2Bl.pdf.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2015.

BNDES. Tecelagem e malharia. Rio de Janeiro. Jan. 1998. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/rsmalha1.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2015.

BONIOLO, MILENA R. **Biossorção de urânio nas cascas de banana.** 2008. 122f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008.

BORBA, Tânia R. Estudo da aplicação de biossorventes no tratamento de rejeitos radioativos líquidos contendo amerício-241. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Autarquia Associada À Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, nº92, p. 89, 16 maio 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 27 mar. 2015.

BURATTO, Ana P. **Aplicação de biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* em processo de biossorção de íons cobre (II).** 2010. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura e Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2011.

CARVALHO, Terezinha E. M. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. 2010. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo (IPEN). São Paulo, 2010.

CERVELIN, Patrícia C. **Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando Macrófita *Salvinia* sp.** 2010. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2010.

DEBRASSI, Aline; LARGURA, Maria C. T. RODRIGUES, Clóvis A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, V. 34, N. 5, p. 764-770, mar. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000500007>>. Acesso em: 12 abr. 2015.

DIAS, Carlos M. F. **Estudos de adsorção de CO₂ gasoso em Biocarvão (biochar).** 2014. 174 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Coimbra, 2014.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (2014). TABELA - Produção brasileira de laranja em 2013. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/1355135/1529009/Laranja_Brasil_2013.pdf/5c85ffa4-f792-4db8-b1e7-2940d1cf07e5>. Acesso em: 23 maio 2015.

ESPINOSA, Laís F.; CARMINATI, Suélen P.; CREVELIN, Thais C.; PIN, Thaynara C.; PUGET, Flávia P. Reaproveitamento da casca de ovo para remoção de íons Cd²⁺. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v.11, n. 21; p. 2588 – 2602, maio 2015.

FERNANDEZ, Maria E.; NUNELL, Gisel V.; BONELLI, Pablo R.; CUKIERMAN, Ana L. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. **Industrial Crops and Products**. v. 62, p. 437–445, 2014.

FIORENTIN, Leila D.; TRIGUEROSA, Daniela E.G.; MÓDENESB, Aparecido N.; ESPINOSA-QUINONES, Fernando R.; PEREIRA, Nohemias C.; BARROS, Sueli T.D.; SANTOS, Onélia A.A. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, V. 163, p. 68-77, 2010.

FOUST, A. S.; WENZEL, A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEM, L. B. Princípios das Operações Unitárias. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.

GUARATINI, Claudia C.I.; ZANONI, Maria V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, Jan./Fev. 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422000000100013>> . Acesso em: 02 abr. 2015.

GOMIDE, Reynaldo. Operações Unitárias, Edição do autor, São Paulo, 1980.

GRAEBIN, Grasielli O. **Secagem do bagaço de cana-de-açúcar e estudo da sua aplicação na remoção de metal pesado**. 2014. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Toledo, 2014.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMADA.L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n.2, p. 235-244, 15 out. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894708000594>>. Acesso em: 07 maio 2015.

HINOJOSA, Eduardo A. L. **Remoção de matéria orgânica e cor de efluente kraft por adsorção usando carvão ativado e argila**. 2014. 87 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos**. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=20&func=fileinfo&id=5>. Acesso em: 09 maio 2015.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. **Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar**. XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), São Carlos, 2015.

LIMA, Hugo H. C. **Estudo do efeito de adsorvente alternativo de casca de laranja pera rio (citrus sinensis L. osbeck) na adsorção de corante têxtil vermelho reativo bf-4g**. 2014. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/2169/1/PB_COQUI_2013_2_08.pdf>. Acesso em: 27 mar. 2015.

LIMA, L. M. R.; CARVALHO, E. S.; SILVA, A. M.; COSTA, F. O.; SILVA, V. L. M. M. Descontaminação de corpos d'água utilizando mesocarpo de coco em sistema de leito diferencial, visando a remoção de derivados de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2014, Florianópolis. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/2052-16109-146492.pdf>>. Acesso em: 23 maio 2015.

LORENCINI, Patrícia. **Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana para a sua utilização como substrato na produção biológica de hidrogênio.** Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química). 2013. 90 f. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.

NIEDERSBERG, Carolina. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo.** 2012. 65 f. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Ambiental)- Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa Cruz do Sul, 2012.

MANOCHIO, Carolina. **Produção de bioetanol de cana-de-açúcar, milho e beterraba: uma comparação dos indicadores tecnológicos, ambientais e econômicos.** 2014, 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

MARABEZI, Karen. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de cana-de-açúcar.** São Carlos, 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química), Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA (2015). Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar/saiba-mais>>. Acesso em: 23 maio 2015.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR – MDIC (2014). Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/noticia.php?area=5¬icia=12977>>. Acesso em: 23 maio 2015.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MITTER, Eduardo K. **Utilização de *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em bagaço de cana de açúcar para a biossorção e biodegradação do corante Acid Black 48.** 2012. 121 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Aplicada) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, Rio Claro, 2012.

MOSCOFIAN, Andrea S. O. **Filossilicatos de magnésio e sílicas mesoporosas organofuncionalizados para o uso na remoção de corantes industriais.** 2009. 138 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2009.

MOURA, C. P. et al. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 626-634, 15 nov. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711009192>>. Acesso em: 09 maio 2015.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION – NCBI. Acid Black 52. Disponível em: <<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/44135811#section=MeSH-Tree>>. Acesso em: 01 out. 2015.

OLIVEIRA, E. A.; MONTANHER, S. F.; ANDRADE, A. D.; NÓBREGA, J. A.; ROLLEMBERG, M. C. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. **Process Biochemistry**, London, v. 40, p. 3485–3490, 2005.

ORSOLETTA, Gabriel D. **Adsorção de corante têxtil vermelho reativo 5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar como bioissorvente** 2014. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2013.

OTERO, M.; RODAZA, F.; CALVO, F.; GARCIA, A. I.; MORÁN, A. Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. **Dyes Pigm**, v.57, p. 55-65, 2003

PERES, Bruno A.; Bertuol, Daniel A. Reciclagem de baterias de íons de lítio de aparelhos celulares: recuperação do solvente orgânico do eletrólito através da adsorção em carvão ativado. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 5, n. 5, p. 850 - 856, 2012.

PINO, Gabriela A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)**. 2005. 113 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PIRES, Aureliano J. V.; REIS, Ricardo A.; CARVALHO, Gleidson G. P.; SIQUEIRA, Gustavo R.; BERNARDES, Thiago F. Bagaço de cana-de-açúcar tratado com hidróxido de sódio. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.35, n.3, p.953-957, 2006.

SANTOS, Carolina M. **Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água**. 2015. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2015.

SABES, Jair J. S. **Análise da competitividade da produção agrícola e do processamento da cadeia agroindustrial de suco de laranja concentrado congelado no estado do Paraná**. 2013. 277 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Produção) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

SANTOS, Wilson R. B. **Remoção de nitrogênio e fósforo presentes em efluentes agroindustriais pela precipitação de estruvita**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

SCHIMMEL, Daiana. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa em carvão ativado comercial**. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHIMMEL, D.; FAGNANI, K. C.; SANTOS, J. B. O.; BARROS, M. A. S. D. ; SILVA, E. A. Adsorption of turquoise blue QG Reactive dye on commercial activated Carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 02, p. 289 - 298, abr. – jun., 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0104-66322010000200007>>. Acesso em: 09 abr. 2015.

SCHIMMEL, Daiana; ZANELLA, Karine; SANTOS, Wilson J.; COLDEBELLA, Caroline; SILVA, Edson A. **Estudo da difusividade efetiva na adsorção do corante reativo azul turquesa qg em carvão ativado comercial**. I Seminário Internacional de Ciência, Tecnologia e Ambiente, Cascavel, 2009.

SCHNEIDER, Eduardo L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SILVA, Ariane T. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. 2005. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/10518>>. Acesso em: 09 abr. 2015.

SILVA, Maria C.; CORRÊA, Angelita D.; TORRES, Juliana A. Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestris*). **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 889-895, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000500005>>. Acesso em: 02 abr. 2015.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8, n. 9, 2012.

SONAI, Gabriela Gava. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corante de efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SOUZA, Fernanda B. **Remoção de metais de efluentes petroquímicos por adsorção, biossorção e sistemas emulsionados**. 2012. 195 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2012.

SOUZA, João V. T. M.; MASSOCATTO, Cristina L.; DINIZ, Kristiany M.; TARLEY, César R. T.; Josiane Caetano 5; DRAGUNSKI, Douglas C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012.

SPERLING, Marcos. V. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3 ed. Vol. 1. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

STRÖHER, Ana P.; MENEZES, M.; FIORENTIN, Leila D.; PEREIRA, Nehemias C. Utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans. **E-xacta**, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, p. 27-37, 2012.

SUBRAMANYAM, B.; ASHUTOSH, D. Adsorption Isotherm Modeling of Phenol Onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models. **Int. J. Environ. Res.**, v.6, n.1, p.265-276, Winter 2012. Disponível em: <http://www.ijer.ir/article_492_26.html>. Acesso em: 10 maio 2015.

TECHNO COLOR. **Product list for textile application**. Disponível em: <<http://www.techno-color.com/wp-content/uploads/2013/01/Products-List-of-Textile-Applications.pdf>>. Acesso em: 07 jun. 2015.

VIEIRA, ANA C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas.** 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

VOLESKY, B.; HOLANT, Z. R. Biosorption of Heavy Metals. **Biotechnol. Prog.**, v.11, n. 3, p. 235-250, may- jun. 1995. Disponível em:
<<http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/101-BP'95-11,235-50-RevHolan.pdf>>.
Acesso em: 12 abr. 2015