

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA

GABRIEL DALL ORSOLETTA

**ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL VERMELHO REATIVO 5G
UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO
BIOSSORVENTE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2013

GABRIEL DALL ORSOLETTA

**ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL VERMELHO REATIVO
5G UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO
BIOSSORVENTE**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha.

Pato Branco, 2013

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL VERMELHO REATIVO 5G UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO BIORSORVENTE** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **1.3** de 2013.

Fizeram parte da banca os professores.

Raquel Dalla Costa da Rocha

Pedro Paulo Pereira

Sandra Liliana Albornoz Marin

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me dar força, sabedoria e ter iluminado meus caminhos para que pudesse concluir este trabalho da melhor forma possível.

Agradecer a minha mãe Irene pelo apoio e compreensão, ao meu pai Daniel pelo suporte prestado no decorrer do curso, aos meus irmãos Daniela e Diogo pelos momentos de descontração proporcionado, aos meus cunhados Eneir e Gislaine, a minha sobrinha Ana Julia pelos momentos de brincadeira e descontração e principalmente a minha querida Michelli pelo suporte nos momentos mais difíceis, onde o desânimo parecia maior do que a força de continuar.

Gostaria de agradecer a minha orientadora Professora Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha pelos ensinamentos repassados e ajuda.

Agradecer aos meus amigos que sempre me apoiaram e pelo companheirismo nos momentos de descontração.

“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento.” (EINSTEIN, Albert)

RESUMO

ORSOLETTA, Gabriel D. Adsorção de Corante Têxtil Vermelho Reativo 5G Utilizando Bagaço de Cana-de-açúcar como Biossorvente. 2013. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

Grandes quantidades de efluentes têxteis vêm sendo gerados nos processos de tingimentos de fibras, com grande carga de sais inorgânicos, compostos orgânicos de difícil degradação e de coloração intensa, gerando muitas preocupações principalmente devido a sua grande capacidade poluidora. Os processos utilizados no tratamento destes efluentes possui dificuldade principalmente na remoção da cor, o que não atende a legislação vigente, tendo em vista que a molécula de corante pode realizar ligações químicas que fazem com que aumente sua toxicidade. Visando uma melhor remoção da cor de corantes têxteis, novas alternativas estão sendo estudadas, buscando processos mais baratos e de melhor eficiência. O processo de biossorção é uma boa proposta para remoção destes corantes, consiste na remoção por adsorção (troca de fase) destes compostos poluentes através da utilização de materiais biológicos. Este trabalho propõe a utilização do bagaço de cana-de-açúcar como biossorvente para solução de corante têxtil vermelho reativo 5G. O bagaço de cana-de-açúcar se mostrou uma biomassa eficiente na biossorção do corante vermelho reativo 5G e de baixo custo, pois não necessita de tratamento prévio e é reaproveitado de indústrias sucroalcooleiras.

Palavras-chave: Biossorção, Vermelho Reativo, Cana-de-açúcar.

ABSTRACT

ORSOLETTA, Gabriel D. Adsorption of a Textile dye Reactive Red 5G using Sugar Cane Bagasse as Biosorbent. 2013. 47 f. Completion of course work (BA in Chemistry), Federal University of Technology Paraná. Pato Branco, 2013.

Large quantities of textile effluents have been generated in the dyeing of fibers with large load of inorganic salts, organic compounds difficult degradation and intense color, raising many concerns mainly due to its large capacity polluting. The processes used in the treatment of these effluents have difficulty mainly in the removal of color, which does not meet current legislation, in order that the dye molecule can perform chemical bonds that make increase their toxicity. Seeking a better color removal of textile dyes, new alternatives have being studied, to processes cheaper and better efficiency. The biosorption process is a good one for removal of dyes consists in the removal by adsorption (phase shift) of these compounds pollutants through the use of biological material. This work proposes the use of bagasse cane sugar as biosorbent for solution of textile dye reactive red 5G. The bagasse cane sugar it's better to use was effective in a biomass biosorption of reactive red dye 5G and low cost, as does not require prior treatment and is reused for sugar and alcohol industries.

Keywords: Biosorption, Reactive Red, Sugar Cane.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média do bagaço de cana-de-açúcar.	16
Tabela 2 - Fatores utilizados para Planejamento Fatorial 2^3	30
Tabela 3 - Matriz do Planejamento Fatorial 2^3 para o Processo de Adsorção de Corante Vermelho Reativo 5G com bagaço de cana de açúcar.	30
Tabela 4: Média dos Resultados da Caracterização do Bagaço de cana-de-açúcar.	32
Tabela 5 – Estimativas dos Efeitos 1, 2, 3 e suas interações.	34
Tabela 6 - Parâmetros encontrados para Modelo de Isotherma de Langmuir. ..	40
Tabela 7 - Parâmetros encontrados para Modelo de Isotherma de Freundlich..	41
Tabela 8 - Valores obtidos experimentalmente de K^o_c	42
Tabela 9 - Valores experimentais de entropia (ΔS^o) e entalpia (ΔH^o).	42
Tabela 10 - Materiais Biossorbentes e seus valores de $Q_{e_{máx}}$	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do composto orgânico vermelho reativo.....	19
Figura 2 - Gráfico de calibração com equação da reta.....	33
Figura 3 - Gráfico de Pareto para o Processo de Adsorção do Corante Vermelho Reativo 5G utilizando bagaço de cana de açúcar.	34
Figura 4 - Relação entre os valores observados e preditos pela equação.....	35
Figura 5 - Superfície de resposta para a variável remoção de corante vermelho reativo 5G no experimento fatorial 2^3 na interação quantidade*granulometria. 36	
Figura 6 – Superfície de resposta da remoção de corante Vermelho Reativo 5G.	36
Figura 7: Estudo Cinético da Biossorção do Corante Vermelho Reativo 5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar até 2,0 horas de contato.	38
Figura 8 - Estudo Cinético da Biossorção do Corante Vermelho Reativo 5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar até 0,7 hora de contato.....	39
Figura 9 - Isotermas de Langmuir e Freundlich para a biossorção do corante Vermelho Reativo 5G por Bagaço de cana-de-açúcar para temperatura constante.....	40

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 CANA-DE-AÇÚCAR.....	15
3.2 EFLUENTE TÊXTIL	16
3.2.1 Corantes Têxteis	17
3.2.2 Processos de tratamento de efluentes de indústria têxtil	19
3.3 BIOSORÇÃO	20
3.4 ADSORÇÃO	21
3.4.1 Adsorção Física.....	23
3.4.2 Adsorção Química.....	23
3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	23
3.5.1 Isotermas de Langmuir.....	24
3.5.2 Isotermas de Freundlich	25
3.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	26
3.6.1 Propriedades Termodinâmicas.....	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 ADSORVENTE NATURAL	28
4.2 SOLUÇÃO AQUOSA SINTÉTICA.....	28
4.3 GRÁFICO DE CALIBRAÇÃO	29
4.4 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE ADSORÇÃO	29
4.5 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO	30
4.6 EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	31
4.7 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 ADSORVENTE NATURAL	32
5.2 GRÁFICO DE CALIBRAÇÃO	33
5.3 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE ADSORÇÃO	33

5.4 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO	37
5.5 EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	40
5.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO.....	41
CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial, assim como o surgimento de novas tecnologias nas últimas décadas, apesar de trazer grandes benefícios à humanidade trouxe também a poluição ambiental, levando o homem a preocupar-se com os problemas causados ao ambiente. Uma indústria que contribui para esses problemas ambientais é a têxtil.

Os processos têxteis são grandes consumidores de água, corantes sintéticos e produtos químicos, chamados auxiliares nos processos de beneficiamento e acabamento. Dessa forma, são geradores de grandes volumes de efluentes complexos, com elevada carga orgânica aliada ao elevado teor de sais inorgânicos e fortemente coloridos, devido à presença de corantes não fixados à fibra durante o processo de tingimento (BARCELLOS et al, 2009).

Atualmente as principais técnicas de descontaminação de águas residuais da indústria têxtil são coagulação e precipitação, que utiliza a transferência de fase como tecnologia, porém, ao final do tratamento ainda resta um resíduo, o lodo, comumente descartado em aterros, o que pode provocar a contaminação de lençóis freáticos, rios e lagos ao ser arrastado pela chuva. Métodos destrutivos estão sendo estudados, dentre eles estão os processos eletroquímicos, fotoquímicos e a biodegradação, porém não são procedimentos efetivamente aplicados (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Além destes processos, estudos envolvendo a adsorção estão sendo realizados. A adsorção consiste na transferência de fase, assim como a coagulação e precipitação, porém pode ser aplicada com a utilização de adsorventes de baixo custo. O uso de adsorventes de baixo custo e ecologicamente corretos, vem sendo pesquisado como alternativa na substituição de métodos de custo mais elevado na remoção de corantes de águas residuais, como tratamentos com reagentes químicos.

Buscando uma redução dos custos de remoção dos corantes têxteis, muitos trabalhos utilizando biomassas como material adsorvente vêm sendo realizados. O processo de adsorção se mostra muito eficiente, visto que se utiliza um resíduo agroindustrial para eliminar um contaminante de águas residuais. Um resíduo em grande destaque para a utilização como biossorvente

é o bagaço de cana-de-açúcar, que apresenta uma grande quantidade disponível, o que facilita sua utilização no processo de remoção de corantes.

O objetivo principal deste trabalho consiste em avaliar a eficiência da remoção de corantes têxteis utilizando o bagaço de cana-de-açúcar como método alternativo no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar a aplicação da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente natural de corante têxtil Vermelho Reativo 5G em meio aquoso sintético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a biomassa de cana-de-açúcar;
- Determinar as condições ótimas de adsorção do corante (pH do afluente, quantidade de biomassa, granulometria da biomassa);
- Realizar o estudo cinético da adsorção do corante e ajustar as curvas cinéticas com modelos matemáticos;
- Ajustar a isoterma experimental em modelos matemáticos;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CANA-DE-AÇÚCAR

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, sendo assim o maior produtor de álcool proveniente da cana de açúcar e maior produtor de açúcar, responsável pela comercialização de mais da metade do açúcar mundial (MAPA, 2013).

A área destinada ao plantio da cana-de-açúcar destinada à atividade sucroalcooleira chega a 8 milhões de hectares no Brasil. O Paraná é o principal produtor de cana-de-açúcar da região sul do Brasil chegando a aproximados 614 mil hectares de área plantada em 2012 (CONAB, 2012).

Como grande produtor de cana-de-açúcar, o Brasil também é destaque mundial em uso de energias renováveis, 44% do total da matriz energética. Os produtos da cana tem participação com aproximadamente 15% da energia distribuída no país, valor superior ao fornecido pelas usinas hidrelétricas, somente com a queima do bagaço da cana-de-açúcar foram produzidos em média 1133 MW de bioenergia em 2011 (UNICA, 2013)

Muitas indústrias utilizam o bagaço de cana-de-açúcar como fonte de energia, sendo algumas delas autosuficientes na produção de energia elétrica resultante da queima do bagaço, a quantidade de energia chega a ser excedente em alguns casos, sendo assim, não é viável a queima de toda a biomassa (FBDS, 2007).

A composição química do bagaço de cana-de-açúcar pode variar de acordo com o tipo de cana, o tipo de solo, as técnicas de colheita e até mesmo o manuseio. A composição média do bagaço de cana esta descrita na Tabela 1 (SILVA et al, 2007).

Tabela 1 - Composição média do bagaço de cana-de-açúcar.

Composição química média	
Carbono	39,7 – 49%
Oxigênio	40 – 46%
Nitrogênio e cinzas	0 – 0,3%
Propriedades físico-químicas	
Umidade	50%
Fibra	46%
Composição média da fibra do bagaço	
Celulose	26,6 – 54,3%
Lignina	22,7 – 29,7%

Fonte: Adaptado de SILVA et al 2007.

De acordo com Pandey et al (2000) os valores da quantidade de lignina na composição química do bagaço de cana-de-açúcar é de 20% por grama de peso seco.

3.2 EFLUENTE TÊXTIL

Um dos maiores problemas associados à sociedade moderna é a contaminação das águas naturais e nesse contexto o setor têxtil tem se mostrado um grande contribuinte na contaminação das águas. Os processos têxteis são grandes consumidores de água, corantes sintéticos e produtos químicos, chamados auxiliares nos processos de beneficiamento e acabamento. Dessa forma, são geradores de grandes volumes de efluentes complexos, com elevada carga orgânica aliada ao elevado teor de sais inorgânicos e fortemente coloridos, devido à presença de corantes não fixados à fibra durante o processo de tingimento (BARCELLOS et al, 2009).

3.2.1 Corantes Têxteis

No processo de tingimento de tecidos, utilizam-se vários corantes. São utilizados industrialmente cerca de 10.000 diferentes corantes e pigmentos. A demanda maior é por corantes ácidos e reativos, sendo que os corantes reativos representam aproximadamente 20 a 30% de todos os corantes utilizados (CERVELLIN, 2010).

Os corantes apresentam grande diversidade estrutural que provém de diferentes grupos cromóforos e diferentes tecnologias de aplicação. São compostos aromáticos e heterocíclicos sendo que na maioria são de difícil degradabilidade. Alguns grupos azo podem gerar subprodutos, carcinogênicos e/ou mutagênicos e são normalmente recalcitrantes, ou apresentam uma cinética de degradação muito lenta para os processos biológicos convencionais, resultando em efluentes finais (após o tratamento) com coloração residual inadequada para reutilização, bem como para o descarte (BARCELLOS et al, 2009).

A classificação dos corantes pode ser feita de acordo com a sua estrutura química ou de acordo com a fixação do corante à fibra têxtil. A fixação do corante à fibra pode ocorrer por meio de reações químicas, como a ligação iônica, de hidrogênio e de van der Waals e covalentes (CERVELLIN, 2010).

A classificação dada por Bastian (2009) determina oito classes de corantes, os principais são:

- a) Corantes a tina;
- b) Corantes dispersos ou plastosolúveis;
- c) Corantes diretos;
- d) Corantes ácidos;
- e) Corantes catiônicos;
- f) Corantes ao enxofre;
- g) Corantes naturais;
- h) Corantes reativos;

Os corantes reativos caracterizam-se por terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, tendo como principal característica a solubilidade em água. O cromóforo é responsável pela cor do produto, e o

grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos (CERVELLIN, 2010).

Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Neste estudo será utilizado o corante Vermelho Reativo 5G em meio aquoso sintético. O corante Vermelho Reativo se enquadra no grupo de corantes reativos, os quais apresentam pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo. O grupo cromóforo é responsável pela cor e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos (OH) da celulose (Guia Têxtil, 2009).

Os corantes reativos estão na classe de corantes mais importantes, são compostos solúveis em água e são aniônicos, são utilizados para tingimento de fibras celulósicas. Utilizando um corante reativo estamos associando alguns outros poluentes, como sal, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, antirredutores orgânicos, antiespumantes, entre outros (Guia Têxtil, 2009).

O corante têxtil vermelho reativo é muito utilizado nas indústrias têxteis do Brasil, sendo um dos compostos orgânicos presentes nos efluentes do setor (GONÇALVES et al, 2007).

A Figura 1 apresenta uma estrutura típica de corante vermelho reativo.

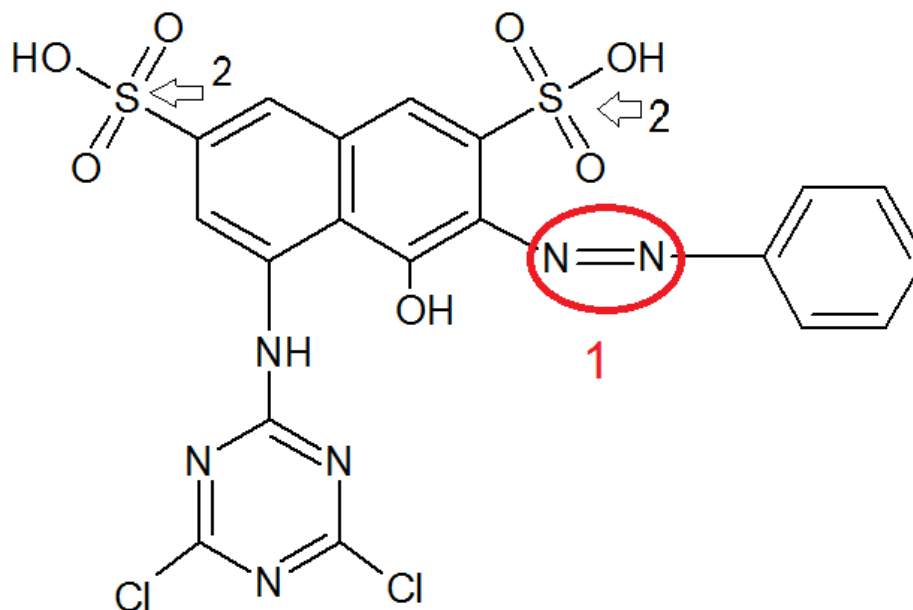


Figura 1 - Estrutura do composto orgânico vermelho reativo.
Fonte: Adaptado de GONÇALVES et al 2007.

Está indicado na Figura 1 o grupamento azo que faz parte do grupo cromóforo (1) e os grupos sulfônicos que fazem o corante solúvel em água (2).

3.2.2 Processos de tratamento de efluentes de indústria têxtil

Diversos métodos têm sido desenvolvidos para tratar resíduos de corantes têxteis, mas todos têm sua especificidade. Cada corante apresenta estrutura e propriedades físico-químicas próprias e envolve diferentes componentes nos processos de tintura, fixação da cor e lavagem final, tornando o efluente uma matriz colorida e altamente complexa (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Existem os métodos de transferência de fase, sendo eles coagulação, flotação e adsorção, porém, ainda resta ao final do processo um resíduo, o lodo, sendo descartado muitas vezes em aterros, que podem vir a poluir rios, lagos e lençóis freáticos com o arraste pela chuva. Outros métodos utilizados são ditos destrutivos, sendo eles a degradação eletroquímica, degradação fotoquímica e a biodegradação, porém são procedimentos que não são efetivamente aplicados (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Muitos processos de tratamento têm sido estudados, sendo o mais difundido o tratamento biológico com lodos ativados. Entretanto os corantes reativos são resistentes à degradação microbiana sob condições aeróbias, normalmente encontradas nas estações de tratamento de efluentes. Tratamento envolvendo processos oxidativos vem sendo aplicados pela comunidade científica, apresentando-se como alternativa viável na remoção de cor dos efluentes da indústria têxtil. O emprego do tratamento de ozonização de efluentes está inserido neste contexto, sendo comprovadamente eficiente na degradação de várias substâncias recalcitrantes devido ao seu elevado potencial de oxidação (NETO; YOKOYAMA; MONTALVÃO, 2005).

3.3 BIOSORÇÃO

Novos métodos de remoção de corantes têxteis vêm sendo muito estudados, por que os processos utilizados não estão conseguindo atender as especificações dispostas na legislação, além do fato de que corantes possuem moléculas grandes e complexas de difícil degradação natural, estes novos estudos buscam principalmente os processos com baixo custo e de fácil acesso.

O processo mais empregado para remoção de corantes de efluentes têxteis é a adsorção utilizando carvão ativado, porém é um processo de alto custo e que necessita de regeneração, sendo assim, materiais provenientes de resíduos agroindustriais ou mesmo encontrados na natureza estão sendo muito utilizados (VERRUCH, VASCONCELOS, 2010).

A biossorção é baseada na utilização de biomassa microbiana, biomassa seca residual de agroindústria e se apresenta como uma grande alternativa para remoção de íons metálicos e de corantes de indústria têxtil (FERREIRA, et al, 2007).

Materiais de origem biológica como os biossorbentes possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos assim como corantes têxteis em meio aquoso. Entre estes materiais estão os microrganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas). Partes ou tecidos específicos de

vegetais (casca, bagaço, semente) também apresentam a capacidade de acumular adsorção (COSTA et al., 2011).

Os biossorventes provenientes de biomassa morta apresentam a vantagem de poderem ser reutilizados, após a dessorção. Este procedimento evita também problemas associados com a disposição dos metais, ou corantes retidos pelo biossorvente, usualmente por aterramento ou queima da biomassa (ROCHA et al., 2005).

O principal atrativo da biossorção é o baixo custo associado a um bom desempenho de remoção; materiais naturais abundantes ou resíduos de processos industriais podem ser usados como biossorventes com desempenho comparável àquele de resinas de troca iônica (ROCHA et al., 2005).

A biomassa utilizada como adsorvente deve apresentar preferencialmente as seguintes propriedades (SEOLATTO, 2005).

- Captação e remoção de metais e corantes têxtil rápida e eficiente;
- Baixos custos de produção do material biossorvente e possibilidade de reutilização;
- A separação do biossorvente e da solução deve ser rápida, eficiente e de baixo custo;
- Alta seletividade de adsorção e dessorção do resíduo de interesse.

3.4 ADSORÇÃO

Os processos de adsorção vêm sendo muito utilizados quando os processos de tratamento convencionais não são muito eficientes, principalmente na remoção de compostos orgânicos refratários, diversos tipos de efluentes contendo metais pesados. O fenômeno de adsorção é uma operação unitária onde ocorre o contato entre um sólido e um fluido, gerando uma troca de massa da fase fluida para a fase sólida (FERNANDES, 2005).

A adsorção ocorre de forma espontânea, devido a diminuição da energia livre superficial, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e há uma diminuição da entropia. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo de elementos da rede não está balanceado, assim as

moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelo fenômeno de adsorção (FERNANDES, 2005).

O mecanismo da adsorção de corantes sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas (SCHIMMEL, 2008):

- difusão das moléculas de corante em solução para a superfície externa do sólido (adsorvente);
- adsorção nos sítios da superfície externa;
- difusão das moléculas da superfície para o interior do sólido até o sítio de adsorção (poros);
- adsorção das moléculas nos sítios ativos disponíveis na superfície interna.

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do corante pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do corante pode acelerar a difusão dos corantes da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de equilíbrio, e então as concentrações de equilíbrio de soluções de concentrações iniciais mais elevadas são maiores no equilíbrio, para uma mesma quantidade de sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do corante e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes micros porosos (SCHIMMEL, 2008).

O processo de adsorção muitas vezes é reversível, sendo que a mudança de pressão e/ou temperatura pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido. A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (FERNANDES, 2005).

A adsorção pode ser dividida em dois tipos principais: adsorção física e adsorção química, estas diferenças estão nas forças das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, ou seja, a diferença da força de adsorção, que também pode diferenciar as equações mais comuns para as isotermas de adsorção, que incluem os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich (FERNANDES, 2005).

3.4.1 Adsorção Física

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante. No interior do sólido, moléculas são completamente circundadas por moléculas similares e, entretanto, sujeitas às forças de equilíbrio. Devido a essas forças residuais serem suficientemente fortes, elas conseguem aprisionar moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato. Este fenômeno é a adsorção física, sendo que nela não ocorre nenhuma quebra de ligação nem formação de ligação qualquer, e a natureza química do adsorbato é inalterada. (FERNANDES, 2005).

Os dados de uma adsorção física podem ser expressos, muitas vezes, por meio de uma equação empírica. As equações mais comuns para as isotermas de adsorção incluem: Freundlich e Langmuir. (FERNANDES, 2005).

3.4.2 Adsorção Química

A adsorção química ocorre quando se forma ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, e envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorbato do adsorvente. (FERNANDES, 2005).

3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Na concepção do projeto de sistemas de tratamento de efluentes pelo processo de adsorção em colunas ou sistemas bateladas, a primeira etapa requer a seleção do sólido adsorvente, cuja análise é realizada a partir do

desempenho do adsorvente na remoção do contaminante de interesse. A eficiência do adsorvente é avaliada a partir da obtenção dos dados de equilíbrio, denominada de isothermas de adsorção. Elas mostram a capacidade de adsorção de um adsorvente. Desta forma, o processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente por meio das isothermas (SCHIMMEL, 2008).

3.5.1 Isothermas de Langmuir

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada numa superfície que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção. O modelo assume energia de adsorção sobre a superfície uniforme e nenhuma transmigração do adsorbato sobre a superfície (SOARES, 1998)

No modelo da Isotherma de Langmuir, considera-se que os sítios de ligação são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente. O modelo assume que não existe interação entre as moléculas do adsorvente (SCHIMMEL, 2008). As moléculas aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados. Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida, satisfazendo assim a regra da monocamada. A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos. Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas (FERNANDES, 2005).

O modelo matemático da Isotherma de Langmuir é representada pela Equação 1.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida na partícula no equilíbrio (mg g^{-1}), $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg g^{-1}), b é o grau de afinidade (L g^{-1}), constante de equilíbrio de adsorção e C_e é a concentração da fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}).

Outro parâmetro que pode ser determinado é o fator r , o qual é chamado de fator de separação. Seu valor está relacionado à qualidade da adsorção. Valores entre 0 e 1 representam uma adsorção favorável, valores superiores a 1 representam uma adsorção desfavorável e um valor nulo representa uma adsorção irreversível (OLIVEIRA; FRANCA, 2009).

O cálculo para encontrar esse valor de r , fator de separação, é determinado pela Equação 2.

$$r = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2)$$

Nessa equação, C_0 é a maior concentração de adsorbato utilizada nos testes e K_L , constante de equilíbrio de Langmuir pode ser obtido a partir da Equação 3.

$$K_L = q_{m\acute{a}x} \cdot b \quad (3)$$

3.5.2 Isotermas de Freundlich

A Isoterma de Freundlich é um modelo empírico, a principal restrição deste modelo é que ele não prevê a saturação dos sítios, portanto, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros (SHIMMEL, 2008).

O modelo matemático da Isoterma de Freundlich é representada pela Equação 4.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1} carvão) e C_e é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}). K_F é a constante de Freundlich e $1/n$ representa se a adsorção é favorável (valores de 0 a 1) ou desfavorável (valores maiores que 1) (FERNANDES, 2005).

3.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 . Essas grandezas indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico. Além disso, análises dos valores obtidos em função da cobertura do adsorbato sobre o adsorvente pode dar informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

3.6.1 Propriedades Termodinâmicas

Parâmetros termodinâmicos como entropia e energia livre de Gibbs podem ser considerados para a determinação da espontaneidade da reação, sendo que, valores negativos da Energia Livre de Gibbs indicam espontaneidade no processo adsorptivo (SCHIMMEL, 2008).

A constante de equilíbrio de adsorção, neste caso pode ser definida pela Equação 5.

$$K'_c = \frac{C_{ad,e}}{C_{eq}} \quad (5)$$

Onde, $C_{ad,e}$ é a concentração de íons do corante adsorvidos no bagaço no equilíbrio, C_{eq} é a concentração do corante no equilíbrio, ambos em mg.L^{-1} .

O valor de ΔG^0 é calculado de acordo com a Equação 6 (Z. Akzu, 2001).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (6)$$

A constante de equilíbrio de adsorção padrão (K_c^0) é calculada plotando um gráfico de $C_{ad,e}/C_e \times C_e$, onde, utilizando a equação da reta e extrapolando a concentração de equilíbrio a zero é então obtido o valor da constante. Quando são conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção padrão em diferentes temperaturas pode-se construir o gráfico de $\ln K_c^0$ versus $1/T$, e, desta forma, pode-se determinar os valores de ΔH^0 e ΔS^0 , pela

inclinação e pela interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme a Equação 7 (Z. Akzu, 2001).

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta_S^0}{R} - \frac{\Delta_H^0}{R.T} \quad (7)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ADSORVENTE NATURAL

O adsorvente veio da cidade de Goioerê, situada no noroeste do estado do Paraná, foi seco em estufa a 105° C e foi realizada a separação por granulometria segundo o planejamento experimental por peneiras, para atingir uma granulometria menor, foi realizada uma diminuição da granulometria através de moinho de facas.

Foram realizados testes físico-químicos para quantificar o teor de umidade, cinzas e fibras brutas do bagaço de cana-de-açúcar. Os procedimentos foram realizados seguindo as metodologias propostas pelo Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 2008).

Foi determinado o pH_{pzc} (ponto de carga zero) de acordo com o modelo proposto por CASTILLA et al. (2000). Esta metodologia consiste em adicionar 1 grama de material em 20 mL de água destilada, sob agitação constante por um período de no mínimo 48 horas, até que o pH esteja estabilizado, em seguida faz-se a leitura do pH.

4.2 SOLUÇÃO AQUOSA SINTÉTICA

O corante vermelho reativo foi doado pela empresa Texpal, empresa com mais de 30 anos no mercado. A solução aquosa sintética de corante Vermelho Reativo 5G foi preparada a partir do corante em pó concentrado. A solução mãe foi preparada com concentração de 500 ppm, ou seja, 500 mg.L⁻¹, foram preparados 2 litros de solução mãe e a partir desta preparadas as demais soluções de diferentes concentrações que foram utilizadas na realização do trabalho.

4.3 GRÁFICO DE CALIBRAÇÃO

A quantificação da concentração de corante na solução foi determinada através de leitura em espectrofotômetro UV-VIS utilizando o comprimento de onda de 540 nm.

Inicialmente foram preparadas nove soluções com as seguintes concentrações, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 75 e 90 ppm, em seguida foram realizadas as leituras em cubetas de vidro com comprimento de onda de 540 nm, com os valores da absorbância obtidos, foi plotado o gráfico de Concentração X Absorbância (Abs) e com a equação da reta foi possível quantificar a concentração de corante nas soluções preparadas posteriormente assim como das soluções após a adsorção.

4.4 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE ADSORÇÃO

Para realização deste estudo foram determinadas as condições ótimas de adsorção de corante têxtil Vermelho Reativo, utilizando planejamento fatorial 2^3 , os testes foram realizados em sistema batelada, utilizando o Shaker. Foram colocados 100 mL de corante em cada frasco de Erlenmeyer com diferentes pH, quantidade de adsorvente e granulometria.

Foram utilizados como variáveis iniciais pH, granulometria e quantidade de adsorvente. Para o pH utilizamos os valores de 5,0, 5,5 e 6,0. Para a granulometria utilizamos <0,59 mm, 0,59 – 1,00 mm e de 1,18 – 2,00 mm. A quantidade de adsorvente foi variada entre 0,5, 1,0 e 1,5 g.100 mL⁻¹. Os demais fatores foram mantidos constantes, tempo de adsorção 10 minutos, agitação de 100 rpm, concentração de corante de 90 mg.L⁻¹ e temperatura ambiente.

Na Tabela 2 se encontra os valores reais e os codificados e na Tabela 3 a matriz do planejamento fatorial utilizado nos testes.

Tabela 2 - Fatores utilizados para Planejamento Fatorial 2³.

Fatores	-1	0	+1
(1) pH	5,0	5,5	6,0
(2) Quantidade Adsorvente (g)	0,5	1,0	1,5
(3) Granulometria (mm.)	<0,59	0,59 – 1,00	1,18 – 2,00

Tabela 3 - Matriz do Planejamento Fatorial 2³ para o Processo de Adsorção de Corante Vermelho Reativo 5G com bagaço de cana de açúcar.

Ensaio	pH	Quantidade de Adsorvente (g)	Granulometria (mm)
1	+1	+1	+1
2	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	-1	+1	-1
7	+1	-1	-1
8	-1	-1	-1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Para determinar a quantidade de corante adsorvido em cada amostra, utilizamos espectroscopia UV-VIS, utilizando como comprimento de onda de máxima absorção 540 nm. Depois de atingido o tempo de contato estipulado, as soluções foram filtradas e em seguida foram realizadas as leituras em espectrofotômetro com cubetas de vidro.

4.5 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO

O estudo cinético da adsorção do corante em bagaço de cana-de-açúcar foi realizado utilizando os parâmetros determinados na otimização do processo em regime batelada. Em frascos de Erlenmeyers de 250 mL foram colocados 50 mL de corante em duas diferentes concentrações, sendo elas 50 ppm e 90 ppm e uma quantidade fixa de 0,75 g de adsorvente. Foram mantidas sob

agitação de 100 rpm e durante um período de 24 horas foram retiradas alíquotas, sendo retiradas 20 alíquotas durante este intervalo de tempo. As amostras foram filtradas e posteriormente foram realizadas leituras em espectrofotômetro.

4.6 EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para determinação das isotermas de adsorção, foram adicionados 1,5 g de biomassa adsorvente em 100 mL de corante com diferentes concentrações, sendo elas 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 e 110 ppm sob agitação constante de 100 rpm. Após 24 horas de contato, as amostras foram retiradas, filtradas e suas leituras realizadas em espectrofotômetro.

Os resultados obtidos foram ajustados a modelos matemáticos das isotermas de Langmuir e Freudlich, as quais poderiam explicar o comportamento da adsorção.

4.7 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO

Foram determinados os parâmetros termodinâmicos da adsorção realizando ensaios em batelada em shaker, utilizando agitação constante de 100 rpm, quantidade de material adsorvente fixada em 1,5 g, quantidade de corante de 100 mL com concentração de 50, 70, 90 e 110 ppm e utilizando quatro diferentes temperaturas, sendo elas 35, 45, 55 e 65 °C.

Os parâmetros determinados são a Energia Livre de Gibbs (ΔG^0), Entalpia (ΔH^0) e Entropia (ΔS^0), determinados a partir de valores experimentais da constante K_c^0 calculados pelas isotermas de adsorção. Depois de determinados os valores de K_c^0 foram determinados os valores de ΔG^0 utilizando a Equação 6 apresentada na seção 3.5.1.

Após determinados os valores de ΔG^0 foi plotado o gráfico de $\ln K_c^0 \times 1/T$ e com os valores da equação da reta foram determinados os valores de ΔH^0 e ΔS^0 , de acordo com a Equação 7 apresentada na seção 3.5.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ADSORVENTE NATURAL

Foram avaliados os teores de umidade, cinzas, fibra bruta e pH do bagaço de cana de açúcar.

Os resultados obtidos na caracterização físico-química do bagaço de cana de açúcar são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Média dos Resultados da Caracterização do Bagaço de cana-de-açúcar.

Parâmetros	Valores Obtidos
Umidade (%)	7,51 ± 0,10
Cinzas (%)	1,73 ± 0,14
Fibra Bruta (%)	29,83 ± 0,03
pH	4,22 ± 0,02

Os valores obtidos não são muito comparáveis com a literatura, pois se trata de um trabalho utilizando apenas bagaço seco, sem prévio tratamento. Os valores de umidade diferem dos encontrados na literatura, pois o bagaço encontrava-se previamente seco, diferentemente de SILVA et al. (2007) que encontrou valores em torno de 50% de umidade para o bagaço após a extração de mosto.

Os valores obtidos para as cinzas são semelhantes aos encontrados por BANERJEE et al. (2002) que encontraram valores em torno de 2 a 3%.

Os valores de fibra bruta diferem dos encontrados na literatura, pois se trata do bagaço triturado, com partículas de tamanho em torno de 1 a 1,5 mm, sendo que ao triturar acabam sendo quebradas algumas fibras, SILVA et al. (2007) encontraram valores próximos a 50% de fibra bruta em bagaço de cana de açúcar.

Os valores do pH obtidos foram comparáveis com os valores encontrados por SILVA et al. (2008), que encontraram valores de 5,65 a 6,38, para granulometrias maiores das trabalhadas no presente trabalho.

5.2 GRÁFICO DE CALIBRAÇÃO

Depois de realizadas as leituras em espectrofotômetro das soluções preparadas plotamos o gráfico de calibração e obtemos a equação da reta que é utilizada para calcular a nova concentração após a adsorção. A Figura 2 mostra o gráfico de calibração e equação da reta.

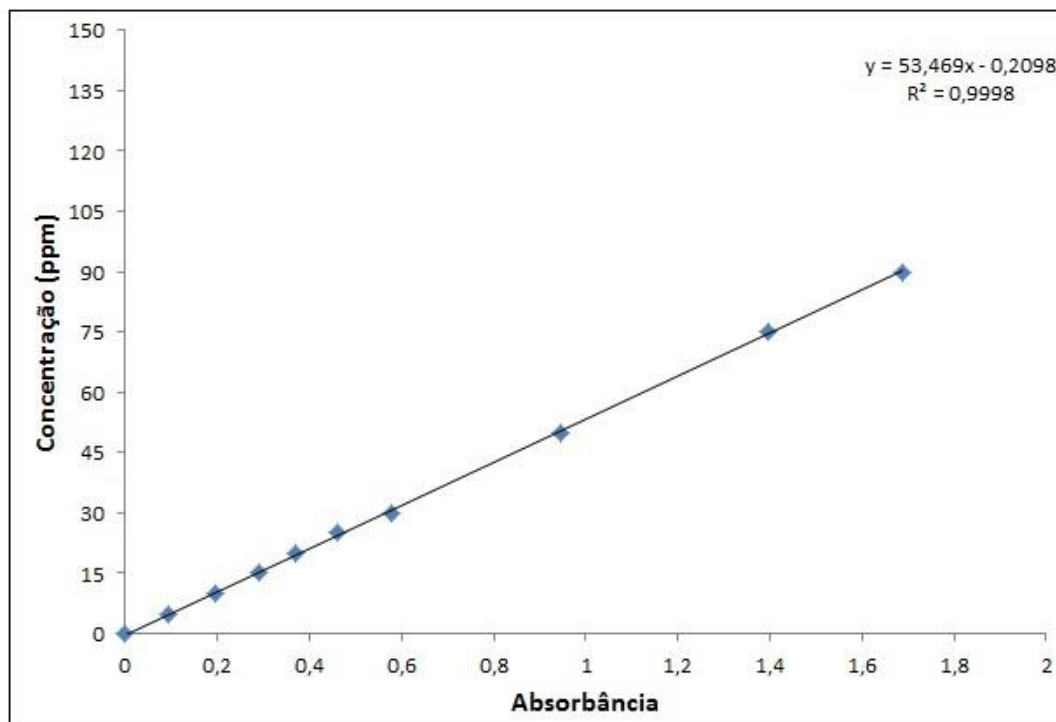


Figura 2 - Gráfico de calibração com equação da reta.

5.3 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE ADSORÇÃO

Utilizando o planejamento fatorial podemos verificar a influência do pH, quantidade de adsorvente e granulometria da biomassa para a adsorção do corante Vermelho Reativo 5G da Texpal. Na Tabela 5 encontra-se a estimativa dos efeitos para as variáveis de entrada do planejamento e suas interações.

Tabela 5 – Estimativas dos Efeitos 1, 2, 3 e suas interações.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t_{Calc}	p-valor	Estimativas por intervalo (95%)	
					L Inferior	L. Superior
Média	16,36206	0,558487	29,29713	0,000000	15,07419	17,64993
(1)	-0,67670	1,322463	-0,51170	0,622683	-3,72631	2,37290
(2)	12,15586	1,322463	9,19183	0,000016	9,10625	15,20546
(3)	-6,04192	1,312599	-4,60302	0,001749	-9,06878	-3,01506
(1) x (2)	1,27609	1,289770	0,98940	0,351446	-1,69812	4,25031
(1) x (3)	0,21445	1,322463	0,16216	0,875204	-2,83516	3,26405
(2) x (3)	-2,34018	1,322463	-1,76956	0,114762	-5,38979	0,70942

A Figura 3, gráfico de Pareto, pode representar de forma mais clara os fatores significativos do processo adsorptivo. O nível de significância foi de 0,05 e o intervalo de confiança de 95%.

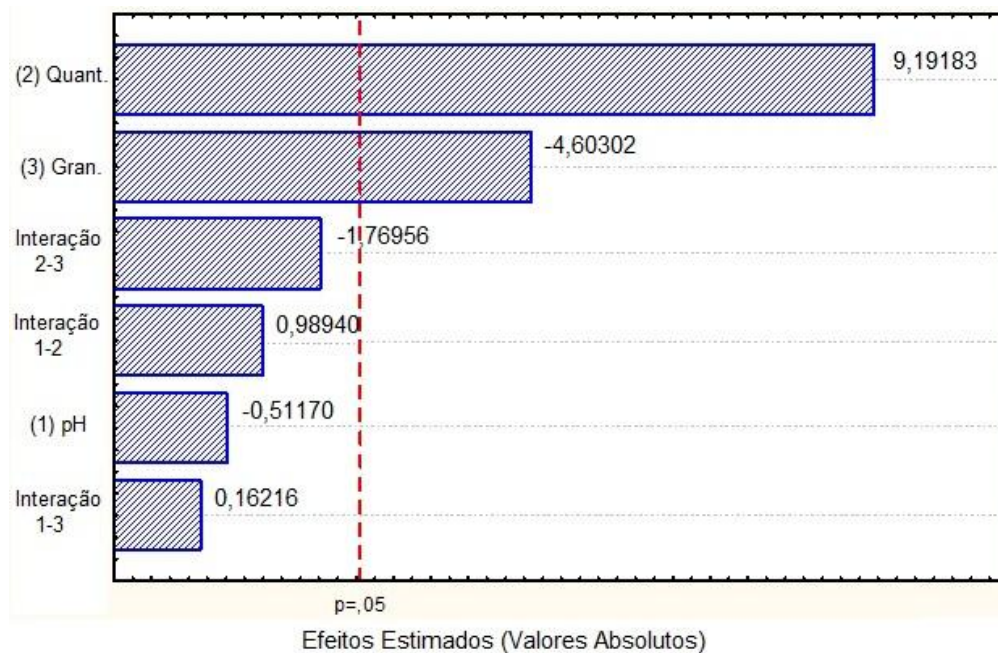


Figura 3 - Gráfico de Pareto para o Processo de Adsorção do Corante Vermelho Reativo 5G utilizando bagaço de cana de açúcar.

Analisando o gráfico de Pareto, observamos que das três variáveis de entrada, duas delas apresentaram valor significativo no processo de adsorção, sendo elas a quantidade de material adsorvente utilizada e a granulometria, sendo que o efeito da quantidade apresentou valor positivo, que indica que

quanto maior a quantidade melhor a resposta e o efeito da granulometria apresentou valores negativos, indicando assim que quanto menor a granulometria melhor a resposta.

A reta de igualdade demonstrada na Figura 4, mostra que houve pouca dispersão dos pontos em torno da reta, indicando que o modelo matemático proposto apresenta grande confiabilidade.

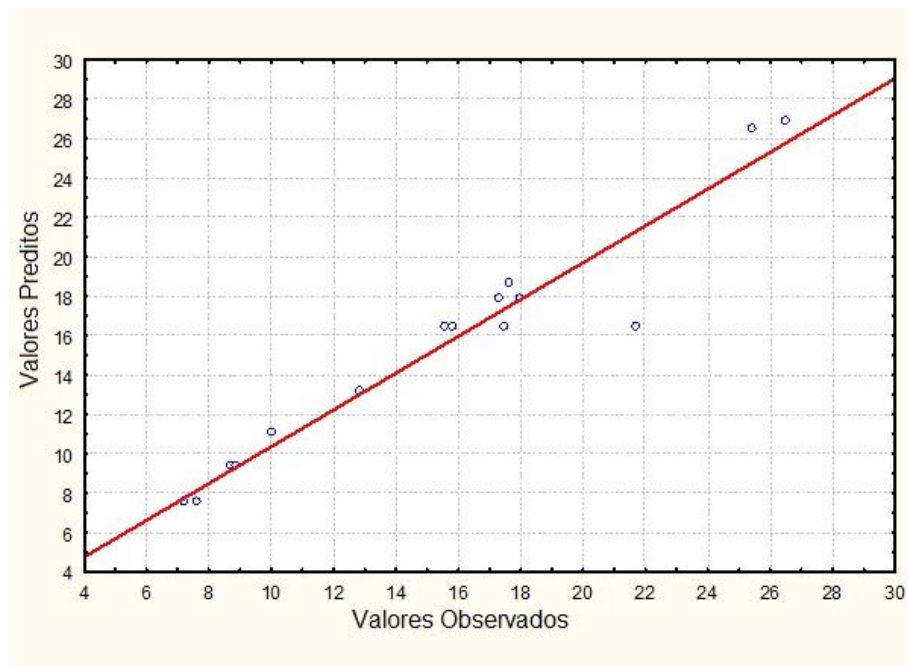


Figura 4 - Relação entre os valores observados e preditos pela equação

A Figura 5 representa a superfície de resposta para a interação quantidade – granulometria em relação a resposta, porcentagem de remoção de corante vermelho reativo 5G.

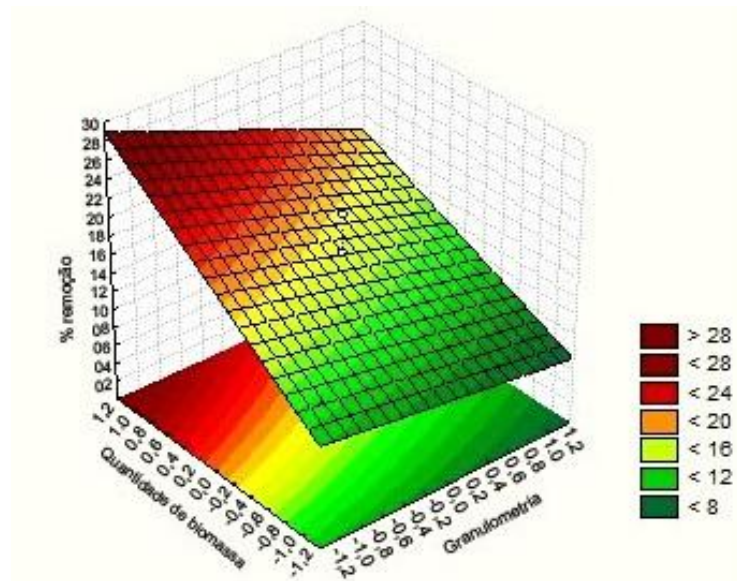


Figura 5 - Superfície de resposta para a variável remoção de corante vermelho reativo 5G no experimento fatorial 2^3 na interação quantidade*granulometria

De forma mais clara a Figura 6 demonstra a resposta de remoção do corante, mostrando os níveis onde ocorreram as maiores remoções.

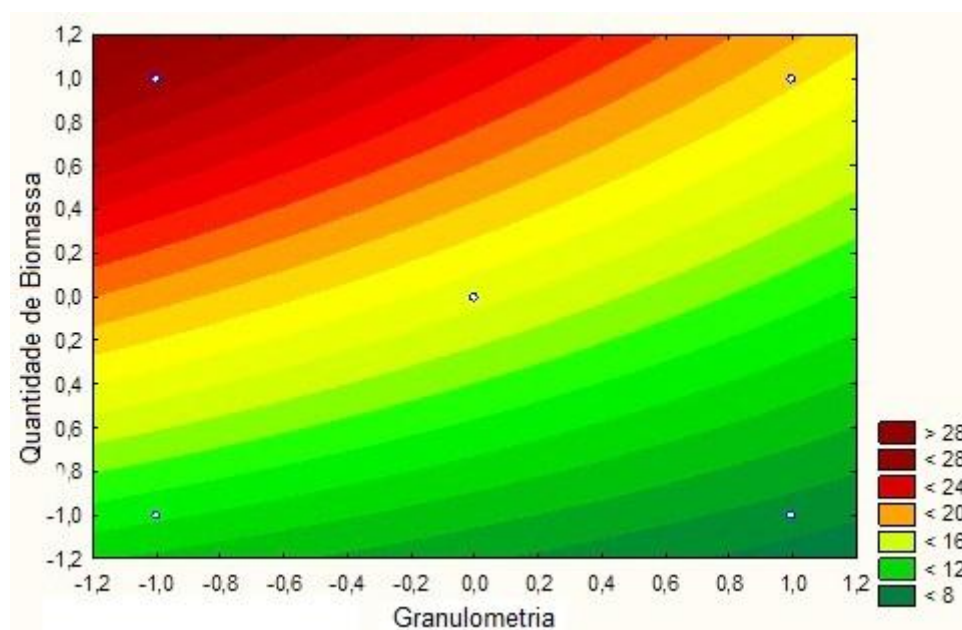


Figura 6 – Superfície de resposta da remoção de corante Vermelho Reativo 5G.

Nota-se que a maior remoção ocorreu quando se utiliza uma maior quantidade de biomassa, assim como quando utiliza-se os menores valores de granulometria.

Estes resultados eram esperados, visto que aumentando a quantidade de adsorvente, maior será a adsorção, ou seja, maior a disponibilidade de poros para a adsorção, assim como diminuindo a granulometria, aumentamos a área superficial, ou seja, área de contato do adsorvente e com isso ocorre o aumento dos sítios ativos o que proporciona uma maior adsorção do corante.

A faixa de pH utilizada (5,0 – 6,0) não teve significância no processo de remoção do corante. Esta resposta pode ter ocorrido, pois a faixa utilizada foi muito pequena, MALL et al (2006), realizaram estudos de adsorção de um corante e encontraram valores de remoção mais satisfatórios em pH entre 3 e 4.

A maioria dos corantes possuem cargas negativas oriundas principalmente de grupos sulfônicos, as atrações eletrostáticas devem possuir uma contribuição considerável para as interações (SCHIMMEL, 2008).

Levando em consideração os estudos acima, utiliza-se o pH da solução de corante fixada em 3, por se tratar de um corante que apresenta grupos sulfônicos em sua estrutura.

A partir dos dados obtidos foi possível encontrar uma equação matemática que representa a remoção de corante neste estudo, proporcionando a determinação do comportamento de adsorção em diferentes quantidades de adsorvente e granulometria.

A equação encontrada para níveis codificados apresenta um $R^2 = 93,50\%$ e segue a seguir.

$$\text{Remoção de Corante Vermelho Reativo 5G (\%)} = 16,362 + 6,078x_{qtde} - 3,021x_{gran} - 1,170x_{qtde}x_{gran}$$

5.4 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO

Os resultados do estudo cinético da adsorção podem ser vistos na Figura 7.

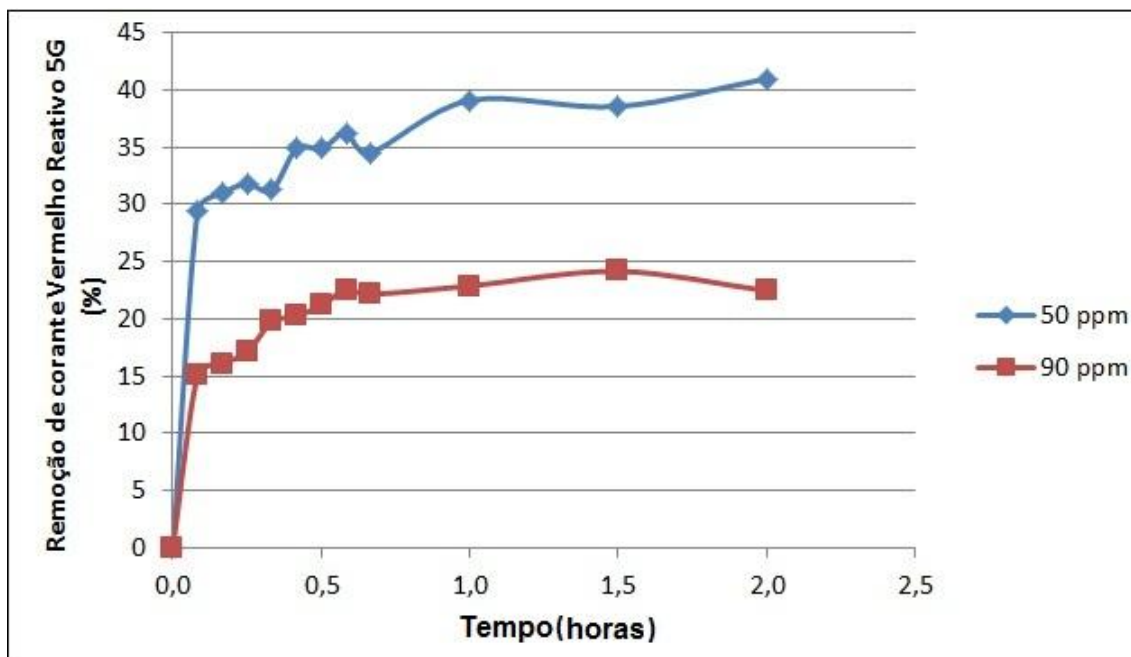


Figura 7: Estudo Cinético da Biossorção do Corante Vermelho Reativo 5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar até 2,0 horas de contato.

Pode-se observar que a concentração de corante foi diminuindo com o tempo, estando próximo do equilíbrio no final das 24 horas de contato, sendo que a partir das 2 horas de contato, ocorreu uma diminuição da quantidade adsorvida. O processo mostrou-se mais favorável para concentrações mais baixas, chegando a uma remoção próxima a 60%. Nota-se duas fases, uma mais rápida, que ocorre nos primeiros 15 minutos e outra mais lenta, que vai ocorrendo mesmo depois dos 25 minutos de contato, onde depois de 24 horas de contato mostra uma remoção ainda maior do que nos primeiros minutos. A fase mais rápida, entre 0 e 0,7 hora, está demonstrada na Figura 8, para melhor visualização.

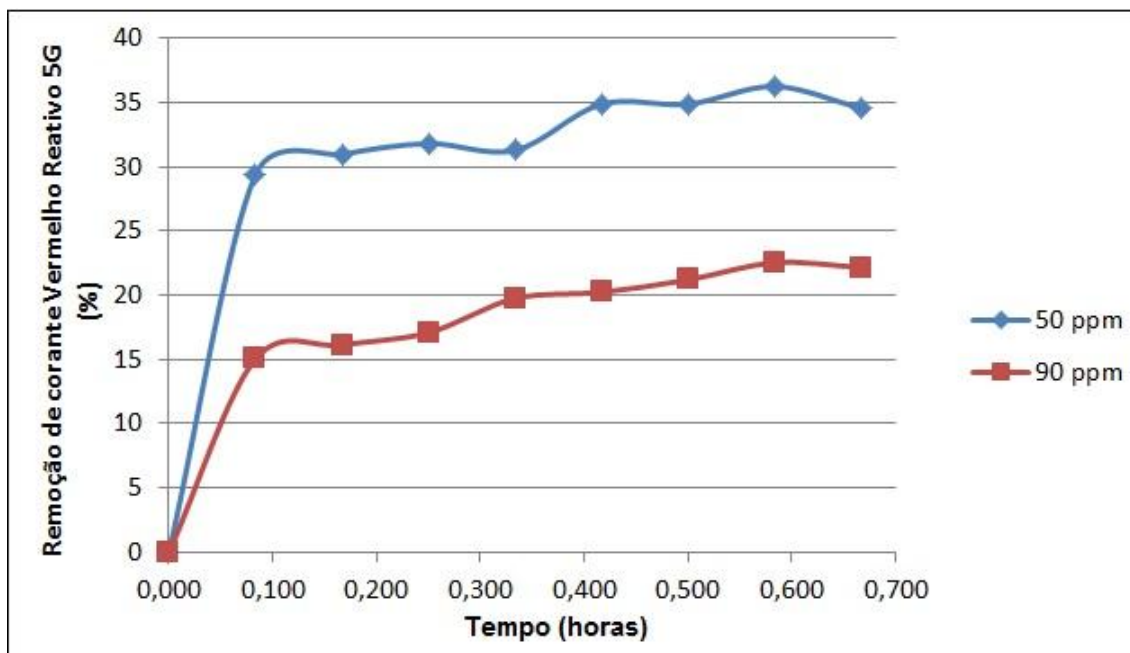


Figura 8 - Estudo Cinético da Biossorção do Corante Vermelho Reativo 5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar até 0,7 hora de contato.

Nota-se que nos primeiros 5 minutos ocorre uma remoção de aproximadamente 15% para o corante com concentração de 90 mg.L^{-1} e para o corante com concentração de 50 mg.L^{-1} uma remoção de quase 30%, uma rápida remoção para corantes de baixas concentrações seguido de um aumento de remoção lento.

O bagaço de cana se mostrou com grande potencial de remoção de corante, porém, para uma remoção em grande quantidade, deve-se manter um tempo de contato elevado e as concentrações iniciais de corantes devem ser baixas.

Outros estudos de adsorção vêm sendo realizados tanto com biossorventes, quanto com carvão ativado, TREVISAN et al (2009) realizaram estudos de adsorção utilizando bagaço de laranja como biossorvente. Os resultados obtidos foram satisfatórios, o bagaço de laranja apresenta em determinadas condições um elevado tempo de saturação, baixo custo e está disponível em grandes quantidades, porém, os ensaios foram realizados em regime contínuo, sendo que os aparatos utilizados agregam um valor muito alto além de uma planta industrial muito complexa. O bagaço de cana por sua vez, previamente seco em estufa e triturado em moinho de facas, apresenta um

excelente resultado na remoção do corante, possuindo um custo de preparo do bioissorvente não tão elevado.

5.5 EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção do Corante Vermelho Reativo 5G foi modelada a partir de modelos matemáticos, ou seja, isotermas de adsorção, as quais expressam a relação entre a concentração do adsorbato e seu grau de adsorção na superfície no material adsorvente.

As isotermas ajustadas para o modelo de Langmuir e de Freundlich encontram-se na Figura 9.

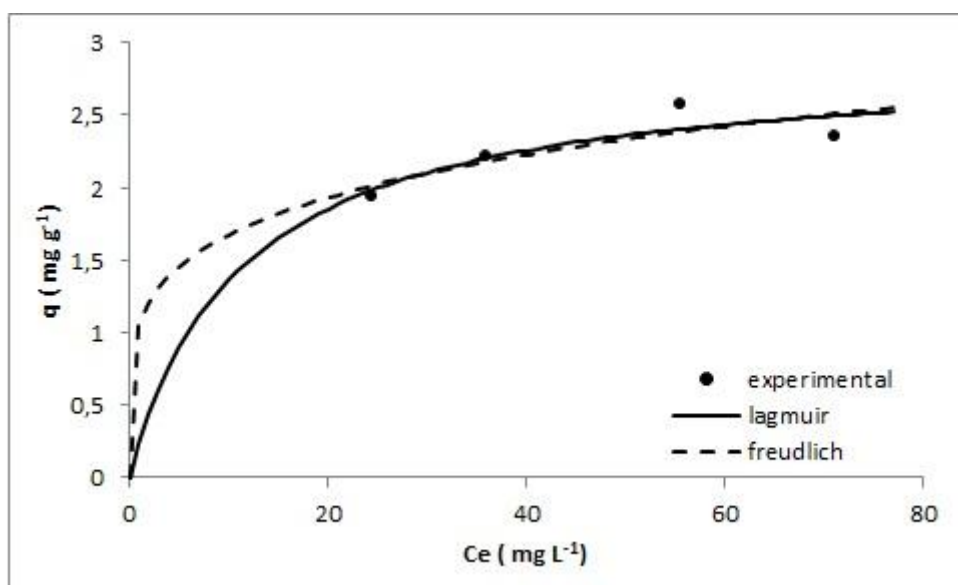


Figura 9 - Isotermas de Langmuir e Freundlich para a bioissorção do corante Vermelho Reativo 5G por Bagaço de cana-de-açúcar para temperatura constante

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos para o modelo de Langmuir e a Tabela 7 apresenta os valores para o modelo de Freundlich.

Tabela 6 - Parâmetros encontrados para Modelo de Isoterma de Langmuir.

b (L g ⁻¹)	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	R^2
0,089425	2,8893	0,98869

Tabela 7 - Parâmetros encontrados para Modelo de Isoterma de Freundlich.

K_f	$1/n$	R^2
1,044935	0,205368	0,98519

Analisando o coeficiente de determinação, nota-se que a adsorção do Corante Vermelho Reativo 5G em meio aquoso utilizando bagaço de cana-de-açúcar tem a tendência de seguir o modelo proposto por Langmuir.

Outro valor que pode afirmar esta tendência é o valor de r , calculado utilizando a Equação 2, descrita na Seção 3.5.1. O valor obtido para r foi de 0,035096, o que mostra que a adsorção é favorável para o Modelo de Langmuir, sendo até mesmo mais favorável do que pelo modelo de Freundlich, onde apresenta um coeficiente de determinação inferior, assim como um valor superior do valor de $1/n$, mostrando que a adsorção tende a seguir o Modelo de Langmuir.

A isoterma de Langmuir é um processo de adsorção em monocamadas, não havendo nenhuma interação entre a molécula do adsorvente, ocorre primeiramente na superfície do adsorvente em um intervalo de tempo muito pequeno.

5.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO

Para determinação das propriedades termodinâmicas utilizamos os procedimentos descritos na seção 4.7. Para tal procedimento utilizamos as equações descritas na seção 3.6.1 e calculamos os valores desejados. Algumas retas tiveram seus valores ajustados.

Na Tabela 8 encontram-se os valores obtidos de K_c^0 nas diferentes temperaturas estudadas, assim como os valores de ΔG^0 .

Tabela 8 - Valores obtidos experimentalmente de K_c^0 .

Temperatura (k)	K_c^0	ΔG^0 (KJ.mol ⁻¹)
308	15,538	- 7,03
318	10,159	- 6,13
328	14,003	- 7,19
338	9,6837	- 6,38

Valores negativos de Energia Livre de Gibbs indicam a espontaneidade do processo, assim como demonstram que o processo é exotérmico e termodinamicamente viável em todas as temperaturas.

Processos exotérmicos tendem a diminuir a quantidade adsorvida com o aumento de temperatura. Ho e Mckay (2003), explicam este processo devido ao aumento da energia das partículas do adsorbato em temperaturas mais altas, diminuindo assim a eficiência do processo adsortivo.

Os valores da entalpia e da entropia foram calculados e estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores experimentais de entropia (ΔS^0) e entalpia (ΔH^0).

Grandeza	Valor (KJ.mol ⁻¹)
ΔH^0	- 1,458
ΔS^0	- 0,00195

De acordo com SCHIMMEL (2008), valores negativos da variação da entalpia indicam que o processo é espontâneo e exotérmico. Processos onde ocorrem apenas adsorção física é observado um processo exotérmico, seguido de um decréscimo da entalpia e da entropia. Processos endotérmicos apresentam um aumento da quantidade adsorvida no equilíbrio decorrente do aumento de temperatura, explicando assim a diminuição da quantidade adsorvida com o aumento da temperatura.

Segundo OLIVEIRA, FRANCA (2009), o valor negativo da variação da entropia indica que ocorreu um aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das partículas do adsorbato em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente.

Os valores encontrados no estudo termodinâmico tiveram que ser ajustados para uma melhor resposta, visto que alguns problemas ocorreram

durante a execução dos ensaios, levando a crer que melhores resultados poderiam ser alcançados se tais problemas não tivessem ocorrido.

Na Tabela 10 encontram-se alguns materiais bioSORVENTES e as respostas de remoção de diferentes tipos de corantes têxteis, para uma comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 10 - Materiais BioSORVENTES e seus valores de $Q_{e\text{máx}}$

Adsorvente	Adsorbato	Q_e (mg/g)	Modelo Ajustado
Mesocarpo de coco	Azul de Remazol	1,3	Freundlich
	Vermelho de Remazol	1,0	
	Violeta de Remazol	1,0	
Serragem	Vermelho de Remazol	2,43	Langmuir
	Ácido vermelho 1	2,73	-
	Corante Reativo 5G	4,0	Freundlich
Bagaço de cana-de-açúcar	Corante Reativo 5G	4,6	Freundlich
Bagaço de cana-de-açúcar (presente trabalho)	Corante Vermelho Reativo 5G	2,89	Langmuir

Fonte: Adaptado de MONTEIRO, 2010.

Dentre os diversos materiais lignocelulósicos empregados na remoção de cor de efluentes têxteis, a remoção fica entre 1 e 3 mg.g^{-1} , apenas a serragem apresentou uma adsorção de 4,0 mg.g^{-1} para o corante reativo 5G, os demais materiais apresentaram valores bem abaixo disto. A remoção do corante Vermelho Reativo 5G foi de 2,89 mg.g^{-1} no presente trabalho, valor bem próximo dos valores encontrados em diversos trabalhos, isto ocorre por

que as melhores condições de adsorção se dá em corantes com baixas concentrações, sendo assim, a remoção será sempre nesta faixa de 3 mg.g^{-1} .

A utilização de carvão ativado apresenta uma remoção maior do que a remoção por biossorção, isto ocorre por que a área superficial do carvão ativado é maior do que dos materiais biossorbentes, tendo em vista que os biossorbentes geralmente são utilizados na forma *in natura*, visando uma diminuição dos custos para o processo.

A remoção do corante Vermelho Reativo 5G foi maior do que 50% para soluções de concentrações em torno de 50 mg.L^{-1} , isto para um tempo de contato de 24 horas, sendo que neste intervalo de tempo não foi possível alcançar o equilíbrio, ou seja, o ponto onde a adsorção é máxima.

O bagaço de cana apresentou resultados satisfatórios no processo de remoção do corante vermelho reativo 5G, resultado superior ao encontrado por PETERNELE et al (2007), que avaliaram a remoção do corante azul 5G em bagaço de cana-de-açúcar, obtendo uma remoção de $1,018 \text{ mg}$ de corante/g de bagaço, ou seja, pode-se dizer que o bagaço de cana-de-açúcar apresenta uma maior afinidade pelo corante vermelho reativo 5G quando comparado com o corante azul 5G.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O bagaço de cana-de-açúcar apresentou ser uma boa alternativa no processo de remoção de corante têxtil vermelho reativo 5G em meio aquoso sintético, por ser um biossorvente de baixo custo, por ser um resíduo de outros processos industriais tais como os processos sucroalcooleiros e que não necessita de tratamento prévio.

O modelo matemático, os parâmetros de equilíbrio e as respostas termodinâmicas do processo de remoção do corante em meio aquoso sintético indicam que se trata de um processo de adsorção física, que ocorre em monocamada, não ocorrendo reação entre adsorbato e adsorvente.

O bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizado como meio complementar de tratamento de efluentes da indústria têxtil, tendo em vista que os processos de tratamentos em lagoas com utilização de lodos ativados não obtêm êxito na remoção da coloração de tais efluentes, pois se trata de uma molécula complexa e de difícil degradação e o emprego de apenas esta técnica não atinge os padrões estabelecidos pela legislação.

REFERÊNCIAS

Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, primeiro levantamento, abril/2012 - Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília: Conab 2012.

BANERJEE, R.; PANDEY, Bio-industrial applications of sugarcane bagasse: a technological perspective. **International Sugar Journal**, Glamorgan, v.104, n.1328, 2002.

BARCELLOS, I.O.; GIOVANELLA, R.F.; CHIARELLO, L.M.; BLOSFELD, A.M. Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz. **Dynamis revista técnico-científica**, n.2, vol. 15,p. 1-6, 2009.

CASTILLA, M. C.; RAMÓN, L. V. M.; MARIN, C. F., Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation. **Carbon**, v. 38, p. 1995-2001, 2000.

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

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa.** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; BIANCHI, M.L.; OLIVEIRA, L.C.A.; PEREIRA, E.I.; DALLAGO, R.M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**. vol. 31, nº 5, outubro, 2007. Disponível em: www.scielo.br/scielo.php?script=sci_pdf&pid=S1413-70542007000500017&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acessado em 10 de agosto de 2013.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Revista Química Nova**, p. 71-78. 2000.

Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil. Disponível em: www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/guia_textil.pdf. Acessado em 08 de agosto de 2013.

HAN, R.,ZHANG J., ZOU W., SHI J., LIU H., Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff, **Journal of Hazardous Materials B125**, p. 266–271, 2005.

HO, Y.S., MCKAY, G., 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, **Process Biochemistry**, 38, 1047-1061.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos.** 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

MONTEIRO, M.S. **Mesocarpo de coco verde (*Cocos nucífera*) e pó de serragem da *Tatajuba* (*Bagassa Guianensis* Aubl) como adsorventes em meio aquoso.** 2010. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

NETO, H.G.B.; YOKOYAMA, L.; MOLTALVÃO, A.F.F. Estudo da Ozonização de Corantes azo Utilizados na Indústria Têxtil. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005, Campo Grande.

OLIVEIRA de, V. F.; FRANCA, A. S. Estudo do Equilíbrio de Adsorção da Torta Prensada de Crambe (*Crambe Abyssinica*) em sua Aplicação como Biosorvente em Soluções Aquosas de Corante. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2009, Uberlândia.

PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V.T. Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v.74, p.69-80, 2000.

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

PETERNELE W. S., COSTA A. C. S, SALLO F. S., Remoção do corante reativo azul 5G por adsorção em diferentes materiais lignocelulósicos, *Biomassa & Energia*, v. 3, n.1, p. 49-56, 2006

SILVA, D.S.; SPIER, M. SOUZA, P.V.D.; SCHAFER, G. Características Químicas do Bagaço de Cana de Açúcar para uso como Substrato para Plantas. In: XX Congresso Brasileiro de Fruticultura, 54th Annual Meeting of the Interamerican Society for Tropical Horticulture, 2008, Vitória.

SILVA, V.L.M.M.; GOMES, W.C.; ALSINA, O.L.S. Utilização do Bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2. 1 (2007) p27-32. Disponível em: www.dema.ufcg.edu.br/revista. Acessado em 22 de julho de 2013.

SOARES, J.L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

TREVISAN, I.J.; FERRARI, L.D.F.; ROSIN, L.E.; PEREIRA, N.C. Remoção de resíduos de efluentes têxteis utilizando processo de adsorção contínua com bagaço de laranja como adsorvente. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009, Uberlândia.

UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA DE SÃO PAULO – ÚNICA (2013). Disponível em: <http://www.portalunica.com.br>. Acesso em: 21 de julho 2013.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A.; O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*. v. 9, n. 174, p. 61-64, agosto 2001.