

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

HUGO HENRIQUE CARLINE DE LIMA

**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**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2014

HUGO HENRIQUE CARLINE DE LIMA

**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**

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.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

Pato Branco – PR
2014

FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **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** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora
Nº 2.1/2013-B

Fizeram parte da banca os professores

Raquel Dalla Costa da Rocha

Pedro Paulo Pereira

Márcio Rodrigues Barreto

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força, sabedoria, fé e coragem para superar todos os momentos difíceis que encontrei durante essa caminhada.

A toda minha família, em especial à minha mãe Neuci, por ter me ajudado desde o primeiro dia de aula, ao meu irmão e grande amigo, Ricardo, pelo apoio e companheirismo, ao meu pai Celso, que mesmo não estando entre nós, tenho plena certeza que me guiou de uma maneira ou outra nessa jornada.

À minha namorada Mirelli Bianchin, por ter me ajudado nos momentos mais difíceis, ter me apoiado, aconselhado e sempre me ouvido.

À minha orientadora Prof^a Raquel Dalla Costa da Rocha pela sua contribuição em minha formação, pelos ensinamentos, oportunidade, compreensão, profissionalismo e apoio.

E por fim, a todos que me ajudaram de alguma forma na realização desse projeto.

“Qualquer homem pode alcançar o êxito se dirigir os seus pensamentos numa direção e insistir neles até que faça alguma coisa”.

(Thomas Edison)

RESUMO

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. 57. f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco 2014.

As indústrias têxteis compreendem atualmente uma das maiores do mundo em geração de efluentes líquidos, pois em seu processamento requer grandes quantidades de água. O setor têxtil se destaca por utilizar quantidades elevadas de produtos químicos, como os corantes. O corante têxtil apresenta alta toxicidade, sendo em sua maioria carcinogênico, estável e não biodegradável. Desta forma a remoção de corantes e outros compostos dos efluentes industriais são de grande interesse. Vários métodos já foram empregados para a remoção de corantes e de outros compostos existentes no efluente. Um dos métodos mais utilizados em escala industrial é a adsorção em carvão ativado, pois apresenta grande eficiência no processo de adsorção. Porém, o tratamento de efluentes têxteis por adsorção requer informações a respeito da capacidade de remoção, e baixos custos de obtenção do adsorvente. Desta forma, várias alternativas de substituir o carvão ativado foram investigada, uma delas é a substituição do carvão ativado por resíduo agroindustrial. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de um resíduo agroindustrial (casca de laranja) na remoção de um corante têxtil Vermelho Reativo BF-4G em efluente sintético. Com o objetivo de caracterizar o adsorvente, análises foram realizadas como cinzas, pH, acidez e fibras. Tendo sido obtido 4,53% de cinzas, 4,84 de pH e 9,26% de acidez. Para avaliar a influência das variáveis independente como pH, granulometria e massa de adsorvente foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 , na qual a resposta foi a porcentagem de remoção do corante. A maior porcentagem de remoção do corante ocorreu com os níveis inferiores do planejamento, sendo fixado o pH em 2, granulometria em 0,59>1,00 mm e 0,5 de massa de adsorvente. Os modelos de pseudo 1ª ordem e o pseudo 2ª ordem foram realizados para descrever a cinética de adsorção dos corantes, sendo que o modelo de pseudo 2ª ordem apresentou os melhores resultados. Além disso, a adsorção entrou em equilíbrio em 180 minutos e a quantidade máxima adsorvida foi de 5,24 mg/g para a concentração de 50 mg/L e 8,55 mg/g para concentração de 100 mg/L. Também foram realizados experimentos para obtenção das isotermas de equilíbrio utilizado os modelos matemáticos de isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo que as isotermas de equilíbrio se correlacionaram melhor na isoterma de Langmuir. Foram investigados os parâmetros termodinâmicos que indicaram que o processo de adsorção em estudo é exotérmico e espontâneo, apresentando valores negativos de ΔH e ΔG respectivamente.

Palavras-chave: Adsorção. Corante. Casca de Laranja. Vermelho Reativo.

ABSTRACTS

LIMA, Hugo H.C. Study of the Effect of Adsorbent Alternate Orange Peel Pear River (*Citrus sinensis* L. Osbeck) on Adsorption of Textile Dye Reactive Red BF-4G. 2014 57.f. Completion of course work (BA in Chemistry), Federal University of Technology Paraná. Pato Branco, 2014.

The textile industries currently comprise one of the world's largest generation of wastewater, because in its processing requires large amounts of water. The textile sector stands out for using large amounts of chemicals such as dyes. The textile dye has high toxicity and carcinogenic in his stable, non-biodegradable majority. Thus the removal of dyes and other compounds of industrial effluents is of great interest. Various methods have been employed for the removal of dyes and other compounds existing in the effluent. One of the methods used on an industrial scale is adsorption on activated carbon, since it has great efficiency in the adsorption process. However, treatment of textile effluents by adsorption requires information on the removal capacity, and low cost of production of the adsorbent. Thus, several alternatives to replace the activated carbon were investigated, one is replacing the activated charcoal agroindustrial residue. In this context, this study aims to evaluate the adsorption capacity of an agroindustrial residue (orange peel) in the removal of a textile dye Reactive Red BF-4G synthetic sewage. With the aim to characterize the adsorbent analysis were performed as ash, pH, acidity and fiber. Being that there was 4,53% ash, 4.84 pH and 9.26% acidity. To evaluate the influence of independent variables such as pH, particle size and mass of adsorbent, was used a factorial design 2^3 , in which the response was the percentage removal of the dye. The highest percentage removal of the dye occurred with lower levels of planning being fixed in the pH 2, particle size $0.59 > 1.00$ mm and 0.5 mass adsorbent. Models of pseudo 1st order and 2nd order pseudo were performed to describe the adsorption kinetics of dyes, and the model of pseudo 2nd order showed the best results. Furthermore, the adsorption equilibrium entered within 180 minutes and the maximum amount adsorbed was 5,24 mg/g to a concentration of 50 mg/L and 8.55 mg/g for concentration of 100 mg/L. Experiments to obtain the equilibrium isotherms used mathematical models of Langmuir and Freundlich isotherms were also conducted, being the equilibrium isotherms better correlated in the Langmuir isotherm. It was investigated the thermodynamic parameters which indicated that the adsorption study is exothermic and spontaneous with negative values of ΔG and ΔH respectively.

Keywords: Adsorption. Dye. Orange Peel. Reactive Red.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Espectro de Varredura UV-Vísível	34
Figura 2- Gráfico da Curva de Calibração.....	35
Figura 3: Curvas de Secagem em temperaturas diferentes.....	36
Figura 4: Curva de taxa de secagem em diferentes temperaturas.....	36
Figura 5- Gráfico de Pareto.....	39
Figura 6- Relação entre os valores Preditos e Observados.....	41
Figura 7- Superfície de Resposta para pH e granulometria.....	41
Figura 8- Superfície de resposta da remoção de corante Vermelho Reativo 5G utilizado os níveis codificados.....	43
Figura 9- Estudo Cinético de adsorção do Corante Vermelho Reativo 5G utilizando casca de laranja 24 e 48 horas de contato.....	42
Figura 10 – Cinética de pseudo 2 ^a ordem.....	46
Figura 11- Isoterma de Langmuir.....	47
Figura12- Isoterma de Freundlich.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis das variáveis para o planejamento fatorial.....	32
Tabela 2 – Média dos Resultados da caracterização físico-química da casca de laranja.....	37
Tabela 3- Resultado do Planejamento experimental 2 ³ para otimização do processo de adsorção do corante Vermelho Reativo BF-4G por casca de laranja.....	38
Tabela 4- Análises dos Efeitos (A), granulometria, (B), pH e (C) massa de adsorvente e suas interações.....	39
Tabela 5- Resultados obtidos para equação de pseudo 1 ^a ordem.....	45
Tabela 6- Resultados obtidos para equação de pseudo 2 ^a ordem.....	46
Tabela 7- Resultados obtidos da Isoterma de Langmuir.....	48
Tabela 8- Resultados obtidos da Isoterma de Freundlich.....	48
Tabela 9- Valores obtidos Para K _{0c} e ΔG_0	50

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REFERENCIA TEÓRICO	17
3.1 LARANJA	17
3.1.1 Laranja "Pera Rio" <i>citrus sinensis l. osbeck</i>	17
3.1.2 Casca de Laranja	18
3.2 EFLUENTE TÊXTIL	18
3.2.1 Corantes Têxteis	19
3.2.2 Classificação dos Corantes Têxteis	20
3.2.3 Corantes Reativos	22
3.3 ADSORÇÃO	22
3.3.1 Adsorção Física	23
3.3.2 Adsorção Química	23
3.4 MODELAGEM CINÉTICA DE ADSORÇÃO	23
3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	26
3.5.1 Isotermas de Langmuir	26
3.5.2 Isotermas de Freundlich	27
3.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO	30
4.2 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE	30
4.3 CURVAS DE SECAGEM	30
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	31
4.4.1 Acidez	31
4.4.2 Fibras	31
4.4.3 Cinzas	32
4.4.4 pH	32
4.5 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM SISTEMA DE BATELADA	32

4.6	MODELAGEM CINÉTICA DE ADSORÇÃO	33
4.7	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	34
4.8	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA IDEAL	35
5.2	CURVA DE CALIBRAÇÃO	35
5.3	CURVAS DE SECAGEM.....	36
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	38
5.5	INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM SISTEMA DE BATELADA	39
5.6	MODELAGEM CINÉTICA DE ADSORÇÃO	44
5.7	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	48
5.8	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	51
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
7.	REFERÊNCIAS.....	55

1. INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, as atividades industriais cresceram descontroladamente, gerando novos problemas devido à eliminação dos efluentes tóxicos ao ambiente. A eliminação desses efluentes atualmente tem ganhado muita importância no cenário do controle de poluição industrial e tem levado vários pesquisadores a descobrir novas ferramentas para diminuir a toxicidade dos efluentes líquidos, sólidos e gasosos, respeitando as regulamentações e legislações voltadas à proteção ambiental (FORGIARINI et al, 2007).

Dentro das indústrias que geram grande quantidade de efluentes, a indústria têxtil se destaca, pois consome uma elevada quantidade de água em seu processamento, gerando um elevado volume de efluente, com diversas concentrações e vários tipos de contaminantes. O principal contaminante do efluente têxtil é o corante, principalmente os azocorantes, pois podem ser carcinogênicos ou mutagênicos. Os corantes utilizados pela indústria têxtil apresentam alto grau de estabilidade química e fotocatalítica, mantendo a coloração por mais tempo e dificultando a remoção da coloração dos efluentes gerados (FIORENTIN et al, 2010).

Na busca de reduzir a coloração do efluente têxtil, várias técnicas de tratamento de efluente são utilizadas, tais como: coagulação e floculação, membranas, processos de eletrólise do corante, iodos ativados, reações fotoquímicas, processos oxidativos avançados e a adsorção (GUARATINI et al, 2000; FIORENTIN et al, 2010).

Várias indústrias utilizam o processo de adsorção no tratamento de efluentes líquidos. As indústrias têxteis buscam ter uma grande eficiência no processo de adsorção, e essa eficiência está relacionada com o tipo de adsorvente a ser empregado no processo. Deste modo, vários pesquisadores buscam desenvolver novos adsorventes com alta capacidade de remoção, e que esteja disponível em grandes quantidades e que seja economicamente viável para a indústria (FIORENTIN et al, 2010).

Alguns tipos de resíduos sólidos podem ser empregados na remoção de corantes têxteis, no caso, a casca de laranja, que apresenta características

naturais de material com capacidade de adsorção, assemelhando às do carvão ativado. Seguindo esse propósito, este trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de corante têxtil utilizando a casca da laranja.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a capacidade de adsorção de um resíduo agroindustrial (casca de laranja) na remoção de um corante têxtil Vermelho Reativo BF-4G em efluente sintético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o adsorvente com análises físico-químicas;
- Modelar curvas de secagem do material adsorvente;
- Analisar os efeitos dos parâmetros independentes (pH, granulometria e massa do adsorvente) na capacidade de remoção de corante Vermelho reativo BF-4G pelo casca de laranja por meio de um planejamento experimental;
- Obter as cinéticas de adsorção do corante Vermelho reativo BF-4G e dos dados de equilíbrio de adsorção em sistema de batelada utilizando como adsorvente a casca de laranja, ajustando-os em modelos cinéticos;
- Correlacionar os dados experimentais da adsorção em isotermas de Langmuir e Freundlich;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção;

3. REFERENCIA TEÓRICO

3.1 LARANJA

Desde a chegada dos portugueses ao Brasil, entre 1530 e 1540, a laranja foi introduzida nos estados da Bahia e de São Paulo. Com o clima e condições ecológicas favoráveis as laranjeiras desenvolveram-se e produziram grandes quantidades de frutas com excelente qualidade quando comparado as produzidas em Portugal (AZEVEDO, 2003).

A laranja é uma fruta muito cultivada no Brasil e se espalhou pelo território brasileiro sofrendo mutações dando origem a novas variedades, sendo consumida *in natura*, em forma de ingredientes de diversos pratos da culinária brasileira ou em formas de sucos. Além de ser uma fruta saborosa, a laranja possui propriedades calmante e antidepressiva, além de possuir óleos essenciais em sua casca que geralmente são utilizados em perfumes, cosméticos e em produtos de limpeza (FIORENTIN et al, 2010; FRANCO JR., 2012).

O estado de São Paulo é o maior produtor de laranja do país e produz diversas variedades de laranja, como a Pera, a Valência, Hamlin, Natal, Folha Murcha, e outras variedades. Essas variedades têm como principais destinos, as indústrias de sucos, porém, a variedade de Laranja Pera é destinada para os mercados de frutas frescas (CDA, 2012).

3.1.1 Laranja "Pera Rio" *citrus sinensis l. osbeck*

A laranja "Pera Rio" *Citrus sinensis L. Osbeck*, pertence à família Rutaceae, subtribo Citranae. Suas árvores possuem porte médio com galhos mais ou menos eretos. É uma variedade brasileira que apresenta grande potencial para exportação no cenário mundial. A produção de laranja Pera Rio

em média atinge 250 kg por planta. Por possuir sabor adocicado e com suco abundante, a laranja ganhou preferência dos produtores e consumidores, sendo a variedade mais produzida no Brasil. A origem da laranja Pera Rio ainda é desconhecida, várias hipóteses do seu surgimento já foram divulgadas mais nenhuma com comprovação clara (MAIA et al, 1999).

3.1.2 Casca de Laranja

A casca da laranja é formada na sua parte exterior, de uma fina camada chamada de flavedo e no seu interior uma camada branca que é denominada de albedo. O carotenoide é a substância que fornece a cor à laranja e que está presente no flavedo. O albedo possui um aspecto esponjoso de coloração branca e contém diversas substâncias como flavonoides, limoneno e limonina que influênciam na qualidade dos sucos processados industrialmente (FIORENTIN et al, 2010).

A casca de laranja é constituída também de compostos como celulose, pectina, hemicelulose, lignina, e outros hidrocarbonetos de baixa massa molecular. Os compostos que constituem a casca de laranja apresentam vários grupos funcionais, como hidroxilo e carbóxico, fazendo com que a casca de laranja apresente características de material adsorvente, com potencial de remoção de íons metálicos e corantes em soluções aquosas (LIANG et al, 2005; LIANG et al, 2010).

3.2 EFLUENTE TÊXTIL

Desde a revolução industrial, a indústria têxtil tem desempenhado grande importância econômica na maioria dos países, pois o seu segmento industrial tem muita tradição (FORGIARINI et al, 2007).

A indústria têxtil é formada por vários grupos e fragmentos de estabelecimento que produzem ou processam artigos relativos à produção têxtil

como fibras, fios e tecidos e que depois serão processados em forma de vestuários e artigos domésticos entre outros produtos. A indústria têxtil geralmente é dividida em três etapas de produção: formação de fios onde ocorre a transformação de fibras em fios, formação de tecidos que ocorre o processamento de conversão de fios em tecidos e por fim processos molhados em que os tecidos são tingidos e modelados (LENHARD et al, 2006).

Dentre todo ramo industrial, a indústria têxtil se destaca por gerar uma grande quantidade de efluente líquido que pode apresentar compostos orgânicos e compostos inorgânicos (FREITAS et al, 2002; LENHARD et al, 2006).

Os efluentes gerados são tóxicos, não biodegradáveis e resistentes a métodos de tratamento físico-químico. Os efluentes apresentam coloração forte devido a presença de corantes utilizados no processo de tingimento. Segundo SARASA et al (1998) os corantes mais utilizados na indústria têxtil são solúveis em água e são adsorvidos em quantidade insignificantes tendo uma adsorção menor que 25%. A não adsorção desses corantes pelas fibras faz com que o efluente seja descartado em lagoas de tratamento (FREITAS et al, 2002; LENHARD et al, 2006).

Os corantes que estão nas lagoas de tratamento são recalcitrantes a bio-degradação, então a remoção da cor das lagoas de tratamentos é baseada principalmente em métodos físicos ou químicos como concentração, transformação química, incineração e adsorção que hoje é um dos campos mais estudados na área de tratamentos de resíduos contendo corantes e metais pesados (FREITAS et al, 2002).

3.2.1 Corantes Têxteis

Moléculas orgânicas de compostos aromáticos e heterocíclicos com grandes estruturas e de difícil degradação são denominadas como corantes (BARCELOS et al, 2009; CERVELIN et al, 2011). Apresentam diversos tipos de estruturas que deriva dos grupos cromóforos e os tipos de tecnologia que os corantes são aplicados (BARCELOS et al, 2009). Uma destas tecnologias

empregadas é no ramo têxtil, pois os corantes apresentam importantes propriedades de brilho e solidez (NETO et al, 2005).

No processo de tingimento de tecidos, utilizam-se vários corantes. Segundo CERVELIN (2010), nas indústrias têxteis são utilizados cerca de 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos. Os corantes ácidos e reativos são os mais utilizados. Os corantes pertencem ao grupo chamado de colorantes, que possui características por possuir habilidade em absorver luz visível na faixa de 400 a 700 nm (SCHIMMEL et al, 2010).

3.2.2 Classificação dos Corantes Têxteis

Segundo GUARATINI et al (2000), os corantes são classificados de acordo com a fixação do corante em fibra têxtil ou com a sua estrutura química. A fixação dos corantes em fibras é feita por meio de reações químicas como a ligação de hidrogênio, ligação iônica, ligação de van der Waals e ligações covalentes.

A classificação mais recente dos corantes pela fixação é dada por BASTIAN (2009) que segue o padrão adotado pelo Colour Index, publicado pela The Society of Dyers and Colourists:

a- Corantes à tina: Os corantes à tina, com poucas exceções, são subdivididos em dois grupos: os indigoides e os antraquinônicos. Todos eles possuem, como característica química, a presença de um grupo cetona e são essencialmente insolúveis em água.

b- Corantes dispersos ou plastosolúveis: Os corantes dispersos são definidos, como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas.

c- Corantes diretos: São corantes que foram originalmente concebidos para tingir algodão. Formalmente, são definidos como corantes aniônicos, com grande afinidade para a celulose. Os corantes diretos apresentam a maneira mais simples de colorir matérias celulósicas.

d- Corantes ácidos: São corantes aniônicos, bastantes solúveis em água, cuja aplicação se dá em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas e largamente aplicadas em poliamida.

e- Corantes catiônicos (básicos ou modificados): São corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amino. Suas aplicações são direcionadas principalmente para as fibras acrílicas. Os corantes catiônicos fornecem bastantes cores vivas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez.

f- Corantes ao enxofre (sulfurosos): É uma classe de corantes que se caracteriza por compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas (-S-S-). São produtos insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se dos corantes à tina, devendo ser inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas.

g- Corantes naturais: São corantes obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com um pouco ou nenhum processo químico. São principalmente do tipo mordente, embora existam alguns do tipo à tina, solventes, pigmentos diretos e ácidos. Não existem corantes naturais dispersos, azoicos ou ao enxofre.

h- Corantes reativos: Os corantes reativos se caracterizam por terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, sendo solúveis em água. O grupo cromóforo é aquele que é responsável pela cor do produto e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos da celulose. Por isso estes corantes se chamarem corantes reativos.

Além da classificação dos corantes é importante salientar que muitos dos corantes possuem metais pesados em sua composição, como por exemplo, corantes de enxofre que tem como oxidante o dicromato de potássio, que no efluente de indústria têxtil libera cromo hexavalente que é solúvel em água. Os corantes diretos também possuem metais em sua composição (BASTIAN, 2009).

3.2.3 Corantes Reativos

Os corantes reativos apresenta um grupo eletrofílico que faz com que o corante possa ser reativo e um grupo cromóforo que apresenta dupla ligação de nitrogênio (-N=N-) que é responsável pela cor do tingimento. (GUARANTIN et al 2000; NETO et al, 2005). Como características principais, os corantes reativos possuem alta solubilidade em água e a ligação do corante a fibra é dada por ligação covalente, fazendo com que ocorra maior estabilidade na cor do tecido tingido (FIORENTIN et al, 2010).

Os principais corantes reativos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetolsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Os corantes reativos estabelecem a classe mais importante dos corantes que são usados para o tingimento de fibras celulósicas, de algodão, entre outros (GUARANTIN et al, 2000; NETO et al, 2005).

Os corantes reativos são aplicados em grande escala na indústria têxtil, pois em função das características como o baixo custo, a facilidade na produção, a grandes variedades de cores e apresenta alta capacidade de fixação nas fibras com ligações covalentes (LENHARD et al,2006).

3.3 ADSORÇÃO

Segundo CARDOSO et al, (2011), o processo de adsorção em fase sólida tem como objetivo explorar a capacidades que materiais sólidos têm de agrupar em sua superfície substâncias que estejam presentes em soluções aquosas. A adsorção sólido/líquido consiste na habilidade de transladar massa de um soluto, presente em fase aquosa, para a superfície porosa de uma fase sólida. O adsorvato é a solução sintética utilizada na adsorção e o adsorvente é o material onde ocorre a adsorção (ROYER et al, 2009).

No processo de adsorção ocorrem diferentes forças de interações entre o adsorvato e o adsorvente, que é distinguido em adsorção física ou adsorção química.

3.3.1 Adsorção Física

Adsorção física ou também chamada de fisissorção ocorre quando as forças intermoleculares de atração como as forças eletrostáticas ou de van der Waals atuam na superfície do adsorvente e do adsorvato. O calor de adsorção em um processo de adsorção física é pequeno e o processo de adsorção é espontâneo. A fisissorção é completamente reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes. A adsorção física é sempre exotérmica, podendo ocorrer em múltiplas camadas (SCHIMMEL et al, 2010; CARDOSO et al, 2011).

3.3.2 Adsorção Química

Adsorção química ou quimissorção ocorre quando são formadas ligações químicas entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato, onde ocorre a transferência de elétrons entre eles. A adsorção química diferente da adsorção física ocorre somente em uma camada e geralmente ocorre uma adsorção física previamente. A quimissorção é irreversível sendo o calor de adsorção alto e como a variação da entalpia é positiva o processo de adsorção é endotérmico, fazendo com que qualquer elevação da temperatura favoreça adsorção (SCHIMMEL et al, 2010; CARDOSO et al, 2011).

3.4 MODELAGEM CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Segundo ROYER et al (2009), o estudo cinético é muito importante, pois esse estudo fornece informações sobre o mecanismo do processo de adsorção. E como a adsorção é um processo de superfície, somente os materiais que apresentarem alta porosidade é que tem a chance de ser utilizado como adsorventes.

Segundo SCHEMMEL et al (2010), o estudo da cinética de adsorção tem como intuito de descrever a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. A velocidade da adsorção está relacionada com as características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente, e da solução. O estudo da cinética de adsorção apresenta grande influência quando sistemas de tratamentos de efluentes em batelada, pois com a cinética é possível determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção.

Na literatura apresenta vários modelos cinéticos, nesse estudo serão adotados o modelo cinético de pseudo 1ª ordem e modelo de pseudo 2ª ordem.

O estudo simples da cinética de adsorção é o modelo cinético de pseudo 1ª ordem descrito pela Equação (1).

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

Em que:

K_1 é a constante de adsorção do modelo cinético de pseudo 1ª ordem dado em (min^{-1}), q_e representa a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio em (mg.g^{-1}) e q_t representa a quantidade adsorvida de corante no tempo t em (mg.g^{-1}).

A quantidade adsorvida de corante pode ser calculada utilizando-se a equação 2 (BERTOLINI et al, 2011).

$$q_e = \frac{V(C_i - C_f)}{m_{ad}} \quad (2)$$

Em que:

V é o volume da solução de corante, C_i é a concentração inicial da solução, C_f é a concentração final da solução após a adsorção e m_{ad} é a massa de adsorvente utilizado no processo de adsorção.

Para a obtenção da constante de adsorção de pseudo 1ª ordem é necessário utilizar a forma linear da equação 1 que esta representada na equação 3 (BERTOLINI et al, 2011).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

A partir da equação 3 é possível determinar a constante de adsorção de pseudo 1ª ordem utilizando-se a equação de reta a partir do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus tempo, onde o coeficiente angular é a constante de adsorção de pseudo 1ª ordem (BERTOLINI et al, 2011).

O modelo de cinético de pseudo 2ª ordem pode ser representado pela Equação (4).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Em que:

K_2 a constante de adsorção do modelo cinético de pseudo 2ª ordem (min.g.mg^{-1}), q_e é a quantidade de adsorvida de corante no equilíbrio, (mg.g^{-1}) q_t representa a quantidade adsorvida de corante no tempo t em (mg.g^{-1}).

Para a obtenção da constante de adsorção de pseudo 2ª ordem é necessário utilizar a forma linear da equação 4 que esta representada na equação 5 (BERTOLINI et al, 2011).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

A partir da reta do gráfico t/q versus tempo, os valores das constantes de adsorção de pseudo 2ª ordem e a quantidade de equilíbrio podem ser calculados a partir do coeficiente linear e coeficiente angular respectivamente.

3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Segundo SCHIMMEL et al (2010), a eficiência do adsorvente somente é válida a partir da obtenção de dados de equilíbrios que são chamados de isotermas de adsorção. As isotermas expressam a capacidade de adsorção de um material adsorvente. A isoterma de adsorção mostra a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase líquida e sua concentração nas partículas do material adsorvente, em uma determinada temperatura.

3.5.1 Isotermas de Langmuir

A isoterma de Langmuir, representada pela Equação (6), estima-se que os sítios de ligação são homogêneos na superfície do adsorvente, e assume que não existe interação entre as moléculas do adsorvente. O modelo de Langmuir pode ser estendido para descrever processos de adsorção de um sistema de monocamadas (SCHIMMEL et al, 2010).

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (6)$$

Em que:

q_e representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}), q_m representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa e K_L é a constante de adsorção de Langmuir (L.mg^{-1}).

Para a determinação da constante de Langmuir é a quantidade máxima de soluto adsorvido é necessário utilizar a equação 6 na sua forma linear. A equação 7 representa a equação linear de Langmuir (AMEL et al, 2012).

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (7)$$

A partir da equação da reta do gráfico de $1/q_e$ versus $1/C_e$ pode-se calcular a quantidade máxima de soluto adsorvido e a constante de Langmuir.

3.5.2 Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich, demonstrada pela Equação (8), é considerada um modelo empírico, no qual consiste em uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamadas (VASQUES et al, 2009).

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}}$$

(8)

Em que:

q_{eq} é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_{eq} é a concentração da solução no equilíbrio (mg.L^{-1}) e K_F (L.g^{-1}) é a constante de adsorção de Freundlich.

Para a determinação da constante de Freundlich e os parâmetros de intensidade de adsorção é necessário utilizar a equação 8 na sua forma linear. A equação 9 representa a equação linear de Freundlich (AMEL et al, 2012).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (9)$$

Para determinar a constante de Freundlich e a quantidade adsorvida no equilíbrio é necessária a utilização da equação de reta do gráfico $\ln q_e$ versus $\ln C_{eq}$.

3.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.

Para determinar as grandezas ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 utiliza-se o estudo da termodinâmica da adsorção, o qual tem como objetivo determinar, a partir das grandezas encontradas, se o processo de adsorção é espontâneo, exotérmico ou endotérmico, além de oferecer informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (SCHIMMEL et al, 2010).

Os parâmetros termodinâmicos como a entropia e a energia livre de Gibbs determinam a espontaneidade da adsorção, a energia livre de Gibbs com valores negativos indica espontaneidade da adsorção. Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos, precisa-se encontrar a constante de equilíbrio que pode ser definida pela Equação (10) (HAN et al, 2005).

$$K'_c = \frac{C_{ad,e}}{C_{eq}} \quad (10)$$

Em que:

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

O primeiro parâmetro termodinâmico a ser calculado é a variação da Energia Livre de Gibbs padrão utilizando-se a equação 11 (HAN et al, 2005).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (11)$$

O valor da constante de equilíbrio de adsorção padrão K_c^0 pode ser calculado plotando-se um gráfico $C_{ad,e}/C_e$ versus C_e , onde o coeficiente linear da reta é o valor da constante de equilíbrio (HAN et al, 2005).

Após ter os valores de constante de equilíbrio para diferentes temperaturas, pode-se então plotar um gráfico $\ln K_c^0$ versus $1/T$ e então

encontrar os valores de ΔS^0 e ΔH^0 utilizando-se o coeficiente linear e o coeficiente angular respectivamente conforme a equação 12 (HAN et al, 2005).

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (12)$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

As soluções de corantes utilizadas foram preparadas a partir do corante comercial Vermelho Reativo BF-4G, fornecido pela Indústria Texpal Química.

A fim de encontrar o comprimento de onda ideal, no qual ocorre a maior absorção do corante, realizou-se uma varredura ao longo da faixa espectral do UV-Vísível utilizando os comprimentos de onda de 300 a 620 nm por espectroscopia no ultravioleta visível.

Após a determinação do comprimento de onda ideal, foi estabelecida uma curva de calibração do corante com concentrações de 10 a 100 mg.L⁻¹.

4.2 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

A casca de laranja Pera rio (*Citrus sinensis* L. Osbeck) foi coletada na região Noroeste do Paraná, onde a laranja é utilizada para a extração do suco em área comercial.

As cascas de laranja foram enxaguadas com água destilada e separadas do bagaço. As cascas foram secas a uma temperatura definida a partir das curvas de secagem. Após este processo, as cascas das laranjas foram trituradas em moinho de facas e selecionadas por faixas de granulometria.

4.3 CURVAS DE SECAGEM

Para a determinação da cinética de secagem da casca de laranja foi utilizada uma estufa com circulação de ar de $1,1 \pm 0,2 \text{ m.s}^{-1}$ com temperaturas de 60, 70 e 80° C. As cascas de laranjas foram pesadas em intervalos de tempo até atingirem peso constante e os resultados obtidos foram correlacionados com isotermas de secagem.

Para a obtenção das isotermas de secagem foi necessário determinar o teor de água inicial em base seca (b.s) da casca da laranja, para o qual, utilizou-se o método de peso constante em estufa de circulação de ar a 105° C durante 24 horas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.4.1 Acidez

Para a determinação da acidez da casca de laranja utilizou-se o método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz, o qual consiste em pesar de 1 a 5 g de amostra em um erlenmeyer com 50 mL de água destilada, adicionar 4 gotas de fenolftaleína e titular com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 M até que a solução apresente uma coloração rosa (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

4.4.2 Fibras

Na determinação de fibra bruta, 1 a 5 g da amostra foi submetida a uma hidrólise ácida a quente, durante 30 minutos e em seguida a uma hidrólise básica a quente durante 30 minutos. Após as hidrólises o material foi seco em estufa a 40°C até peso constante (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

4.4.3 Cinzas

Para a determinação de cinzas da casca de laranja utilizou-se o método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz, no qual 5 a 10 g de amostra foram acondicionadas em capsulas de porcelanas calibradas e submetidas à temperatura de 550° C em mufla até que a cinzas obtidas apresentassem uma coloração branca ou ligeiramente acinzentada (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

4.4.4 pH

Para a determinação do pH da casca de laranja utilizou-se o método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz que consiste em pesar 5 g da amostras e dilui-las em 100 mL de água destilada sob agitação durante 24 horas. Após a agitação o pH foi verificado com o aparelho de medida de pH devidamente calibrado (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

4.5 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM SISTEMA DE BATELADA

Um planejamento experimental 2^3 com pontos centrais, separadamente foram empregados para avaliar a influência das variáveis independentes (granulometria, pH e massa do adsorvente) na remoção de corantes têxtil. A resposta do planejamento experimental é o teor de corante têxtil removido no ensaio. A tabela 1 fornece os níveis do planejamento. As respostas obtidas do planejamento foram analisadas pelo Teste de Variância. O teor de corante têxtil removido é dado pela equação 13.

$$\%remoção = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \quad (13)$$

Tabela 1 – Níveis das variáveis para o planejamento fatorial 2³.

Variáveis	Símbolo	Nível		
		- 1	0	1
Granulometria (mm)	A	0,59>1,00	1,00>1,18	1,18>2,00
pH	B	2,0	4,0	6,0
Massa do adsorvente (g)	C	0,5	1,0	1,5

Para avaliação do processo de adsorção, os ensaios foram realizados em triplicata no ponto central. Frascos de erlenmeyer, contendo 50 mL da solução de corante (100 mg/L) fora submetidos à agitação constante de 125 rpm em Shaker de bancada por 30 minutos, a partir das condições impostas pela Tabela 1. O pH foi ajustado nos valores do planejamento experimental pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl).

A quantidade de corante adsorvido foi determinada pela diferença entre a concentração inicial do corante e a concentração em equilíbrio na solução, determinado por leituras espectroscópicas.

4.6 MODELAGEM CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A modelagem da cinética de adsorção do corante Vermelho Reativo BF-4G pela casca da laranja foi determinada utilizando as variáveis independentes que apresentaram influência significativa no processo de adsorção por batelada.

Determinada a faixa de trabalho pH, granulometria e massa do adsorvente, foram preparadas soluções de corante nas concentrações de 50 e 100 mg/L, 50 mL de cada solução foi submetidos à agitação em Incubadora de Bancada Shaker durante o período de 48 horas. Os procedimentos do modelo cinético de adsorção foram realizados em duplicata. Em tempos pré-determinados, retirou-se alíquotas que foram filtradas e analisada em relação à concentração do corante através das leituras espectroscópicas.

Os dados obtidos da modelagem cinética foram correlacionados com equações de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem.

4.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para as isotermas de adsorção foram preparadas amostras de solução de corante com concentrações de 20 à 120 mg L⁻¹. Alíquotas de 50 mL dessas concentrações foram adicionadas em frascos de erlenmeyer e a partir dos padrões de granulometria, pH e massa do adsorvente definidos pelo planejamento experimental, foram submetidas à agitação em Shaker a 125 rpm. Com o tempo de equilíbrio, determinado pela cinética de adsorção, alíquotas das soluções de corante foram retiradas e quantificadas por leituras espectroscópicas.

Os resultados obtidos foram relacionados em modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich.

4.8 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

A fim de avaliar a temperatura como uma variável significativa na adsorção, é de grande importância determinar os parâmetros termodinâmicos como a variação da energia de Gibbs (ΔG), a variação da entalpia (ΔH) e a variação da entropia (ΔS) (CERVELIN, 2010).

A partir dos parâmetros determinados pelo planejamento experimental, granulometria, massa do adsorvente e pH, foi realizado um estudo do processo de adsorção nas temperaturas 30, 35 e 40° C durante 3 horas. Após este período, foram retiradas alíquotas da solução do corante e quantificada a concentração da solução do corante por leituras espectroscópicas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA IDEAL

O comprimento de onda ideal é aquele que possui a maior absorbância dos comprimentos de onda verificados. A partir da figura 1 determinou-se que o comprimento de onda a ser utilizado para os demais procedimentos é de 540 nm, pois, foi o que apresentou a maior absorbância.

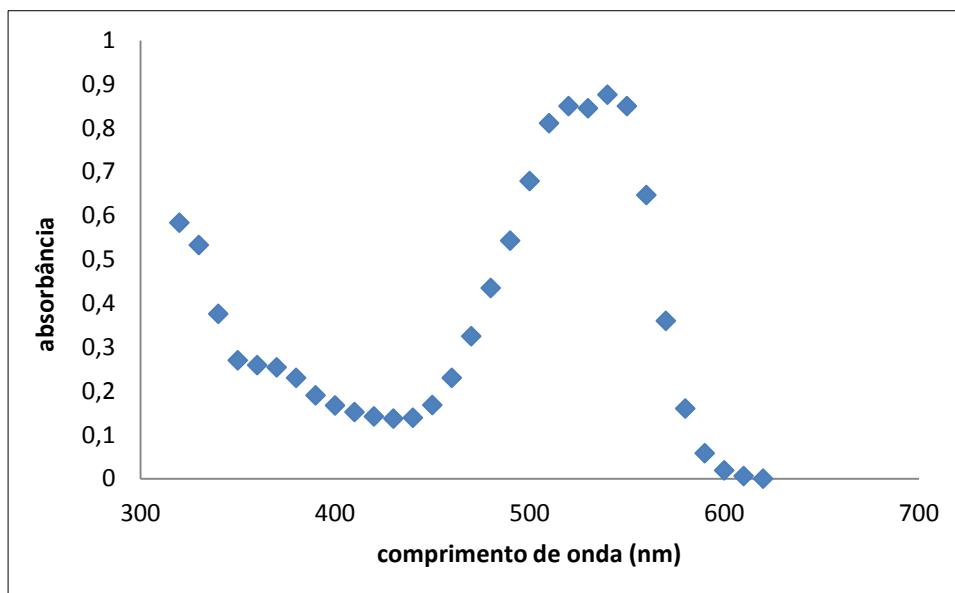


Figura 1- Espectro de Varredura UV-Vísível .

5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Após a determinação do comprimento de onda, construiu-se uma curva padrão do corante vermelho reativo com dez concentrações de 10 a 100 mg/L. Realizadas as leituras em espectrofotômetro, plotou-se o gráfico da curva padrão para obter-se a equação da reta, a qual é utilizada para calcular a concentração da solução de corante após a adsorção. A figura 2 representa a curva de calibração obtida e a equação da reta.

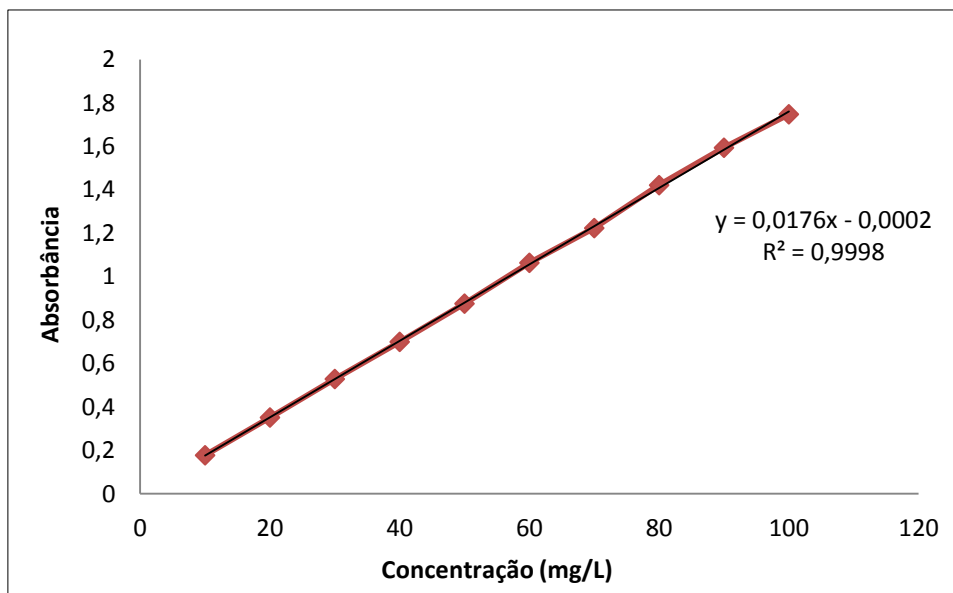


Figura 2- Gráfico da Curva de Calibração.

5.3 CURVAS DE SECAGEM

No estudo de um adsorvente, como a casa de laranja, torna-se importante realizar o processo de secagem, uma vez que, a água contida na casca da laranja pode interferir na sua capacidade de adsorção.

O processo de secagem pode ser interpretado a partir das curvas de secagem, as quais oferecem uma reprodução mais adequada para o comportamento do objeto de estudo frente à retirada de água. A figura 3 e 4 representam as curvas de secagem da casca de laranja. A figura 3, mostra a perda de umidade em função do tempo para casca de laranja em diferentes temperaturas enquanto a figura 4 demonstra o comportamento da taxa de secagem em função do tempo para a casca de laranja submetida a diferentes temperaturas.

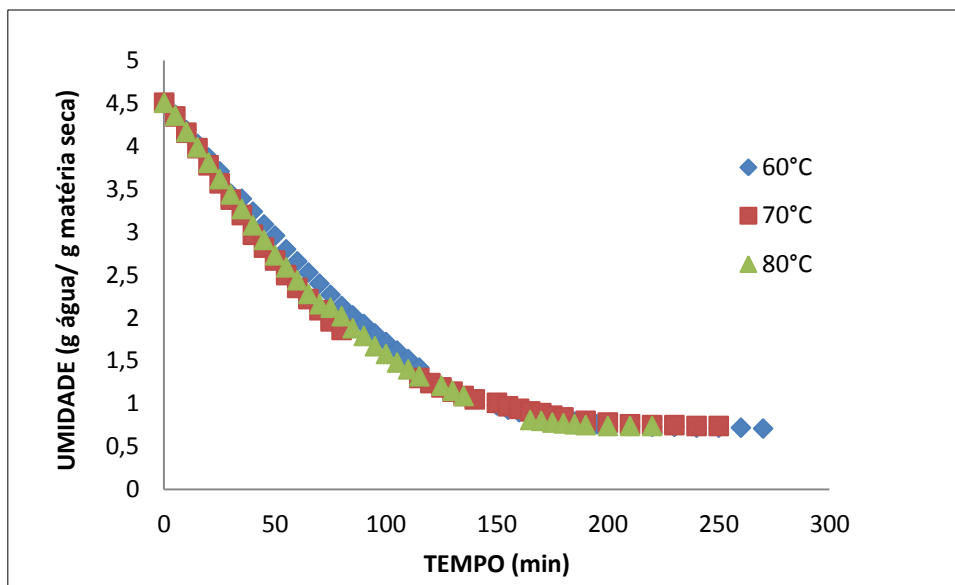


Figura 3: Curvas de Secagem em diferentes temperaturas.

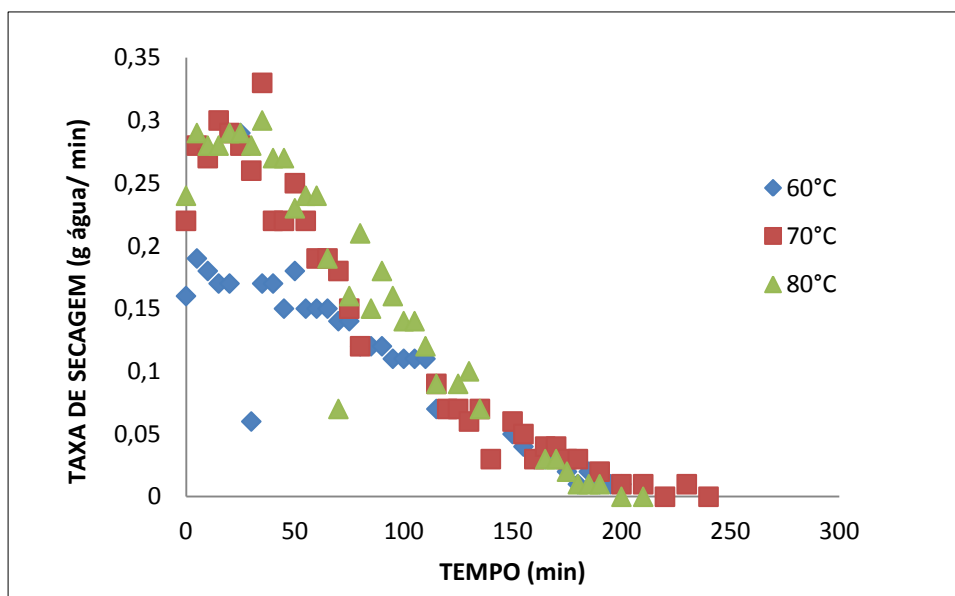


Figura 4: Curva de taxa de secagem em diferentes temperaturas.

Na figura 3 pode-se observar que a massa da casca de laranja atinge seu peso constante em menor intervalo de tempo quando as temperaturas são superiores, ou seja, na temperatura de 80 ° C a casca de laranja atinge a massa constante em um tempo menor que as demais, este mesmo comportamento é observado na figura 4 onde à maiores temperaturas a perda de água acontece mais rapidamente do à 60° C.

Assim, verifica-se que a temperatura é um parâmetro que exerce influência nos processos de secagem, pois quanto maior a temperatura, maior será o calor transferido ao material, logo a água presente na casca de laranja

irá migrar mais facilmente para a superfície da mesma, facilitando assim a evaporação da água.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A casca de laranja utilizada como adsorvente foi caracterizada por análises físico-químicas, tais como, acidez, fibras, cinzas, e pH.

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos da caracterização físico-química.

Tabela 2 – Média dos Resultados da caracterização físico-química da casca de laranja.

Parâmetros	Valores Obtidos
Acidez (%)	9,26 ± 0,25
pH	4,84 ± 0,08
Cinzas (%)	4,523 ± 0,50
Fibras	

Os resultados obtidos para o pH da casca da laranja Pera rio (*citrus sinensis l. osbeck*) do noroeste do estado do Paraná é semelhante ao da casca de laranja Pera rio (*citrus sinensis l. osbeck*) do Pernambuco. Segundo Gonçalves et al (2001), o pH da casca de laranja de Pernambuco é de $4,76 \pm 0,26$, e da casca da laranja do noroeste do Paraná é de $4,84 \pm 0,25$.

Outro parâmetro físico-químico estudado foi à acidez que se obteve um valor de $9,26\% \pm 0,25$, esse valor encontrado na casca é inferior à acidez encontrada no suco da laranja Pera do Vale Do São Francisco. Segundo Bastos et al (2012), as laranjas Pera do Vale do São Francisco apresentam acidez de 0,82, sendo que a acidez da casca de laranja se difere da acidez do suco de laranja.

As cinzas obtidas da casca de laranja correspondem a $4,53\% \pm 0,50$. Não foi encontrado o valor de cinzas para a variedade Pera Rio, porém foi encontrada a quantidade de cinzas para a laranja de variedade Valência que corresponde a 0,4 g de cinzas a cada 100 g de casca de laranja Valência (BENELLI, 2010).

5.5 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM SISTEMA DE BATELADA

Pode-se verificar a partir do planejamento experimental a influência da granulometria, pH e massa do adsorvente com o fim de alcançar a máxima eficiência no processo de adsorção do corante Vermelho Reativo BF-4G. Empregou-se um planejamento experimental para determinar qual a faixa experimental seria utilizada no processo de adsorção. A tabela 3 define a melhor faixa experimental analisando-se a capacidade de remoção do corante (resposta).

Tabela 3- Resultado do Planejamento experimental 2^3 para otimização do processo de adsorção do corante Vermelho Reativo BF-4G por casca de laranja (*Citrus sinensis L. Osbeck*).

Experimento	(A) Granulometria	(B) pH	(C) Massa Do Adsorvente	Resposta (%)
1	1	1	1	54,98
2	1	-1	1	72,09
3	-1	1	1	68,17
4	-1	-1	1	86,29
5	1	1	-1	47,14
6	1	-1	-1	75,10
7	-1	1	-1	53,68
8	-1	-1	-1	87,43
9	0	0	0	61,52
10	0	0	0	64,93
11	0	0	0	64,19

As melhores condições de adsorção, segundo a tabela 3, foram as com 87,43% de resposta, utilizando os níveis inferiores do planejamento, ou seja, $0,53 < 1,00$ para granulometria, pH 2 e 0,5 g de adsorvente. A partir da tabela 3, verifica-se qual das variáveis utilizadas no planejamento fatorial teve a maior influência no processo de adsorção. Na tabela 4 encontram-se dispostos o efeito para cada variável e para as interações das variáveis.

Tabela 4- Análises dos Efeitos (A), granulometria, (B), pH e (C) massa de adsorvente e suas interações.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t _{cal}	p-valor	Estimativa L. inferior	Por Intervalo (95%) L. superior
Média	66,8688	1,115344	59,95354	0,000000	63,7721	69,9655
(A)	-11,5625	2,615713	-4,42040	0,011507	-18,8249	-4,3001
(B)	-24,2330	2,615713	-9,26438	0,000755	-31,4953	-16,9706
(C)	4,5455	2,615713	1,73775	0,157251	-2,7169	11,8078
(A) x (B)	1,7045	2,615713	0,65166	0,550169	-5,5578	8,9669
(A) x (C)	-2,1307	2,615713	-0,81457	0,461034	-9,3931	5,1317
(B) x (C)	6,6193	2,615713	2,53060	0,064624	-0,6431	13,8817

Outra maneira de analisar os efeitos e suas interações é a partir do gráfico de Pareto, o qual representa os fatores que foram significativos do processo de adsorção. O nível de significância foi de 0,05 e o intervalo de confiança de 95%. A figura 5 representa o gráfico de Pareto

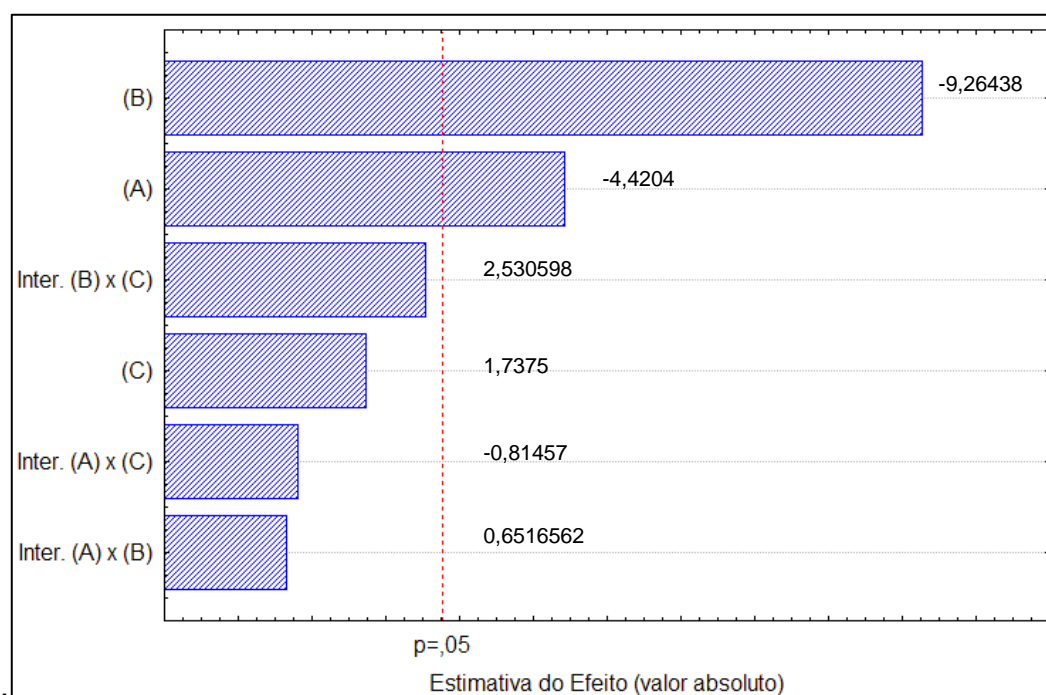


Figura 5- Gráfico de Pareto

A partir do gráfico de Pareto, pode-se observar que das três variáveis de entrada utilizadas no planejamento experimental, duas das variáveis apresentam valor alto de significância para o processo de adsorção, sendo a variável (B), pH, a de maior significância e a que possui um valor de efeito negativo, indicando que a melhor resposta obteve-se com o pH mais baixo.

A outra variável com efeito significativo foi a (A), granulometria, que também possui efeito negativo, indicando que a melhor resposta no processo

de adsorção obteve-se com a granulometria mais baixa. A variável (C) não apresenta significância no processo de adsorção, e também é utilizada a menor quantidade de massa do adsorvente.

A reta de igualdade representada na figura 6 mostra que os pontos permaneceram em torno da reta, não havendo dispersão entre eles. Como os pontos se localizam próximo a reta de igualdade, o modelo matemático proposto apresenta grande confiabilidade dos resultados, onde as variáveis pH e granulometria são variáveis significativas no processo de adsorção

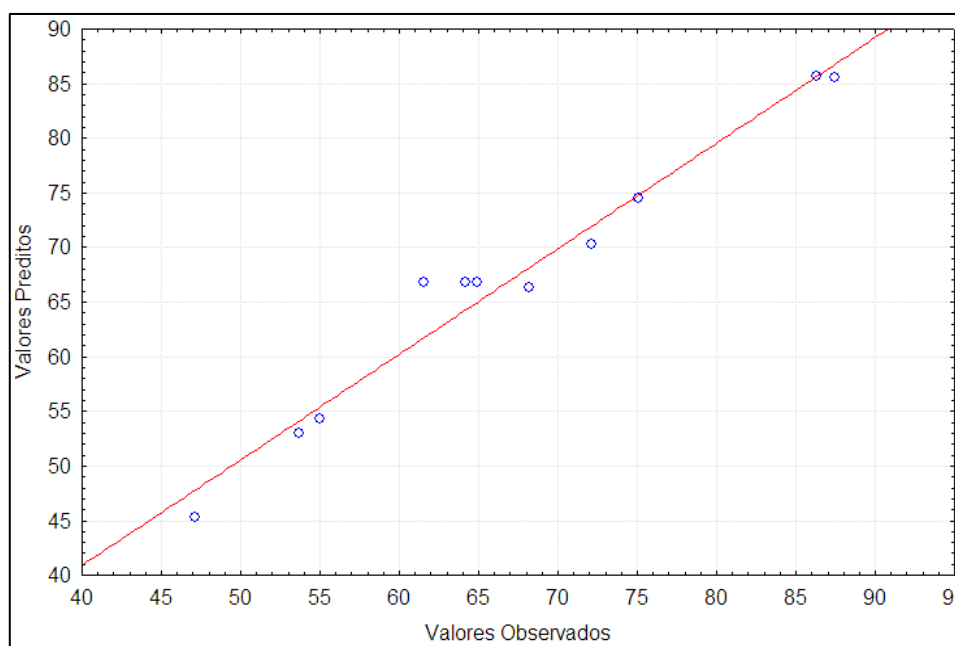


Figura 6- Relação entre os valores Preditos e Observados.

A figura 7 representa a superfície de resposta para pH e granulometria em relação a resposta, porcentagem de remoção do corante têxtil Vermelho Reativo BF-4G.

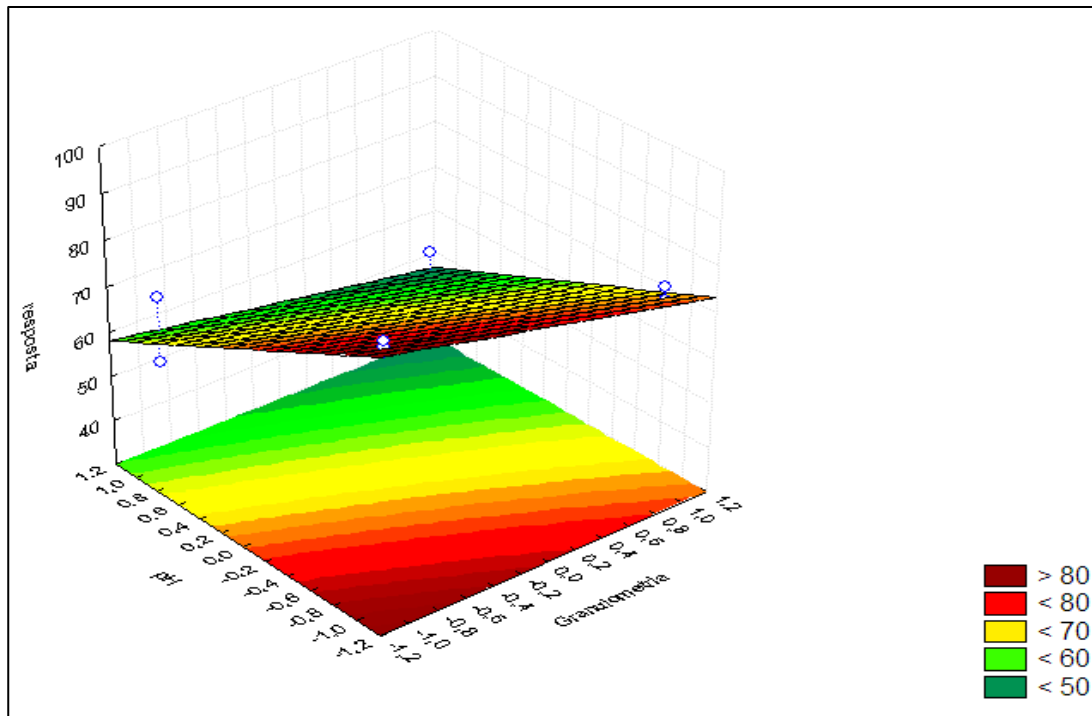


Figura 7- Superfície de Resposta para pH e granulometria.

Uma maneira simples de fornecer uma melhor compreensão do gráfico de superfície de resposta é fazendo o mesmo em duas dimensões, demonstrando os níveis que ocorreram as maiores remoções, como representado pela figura 8.

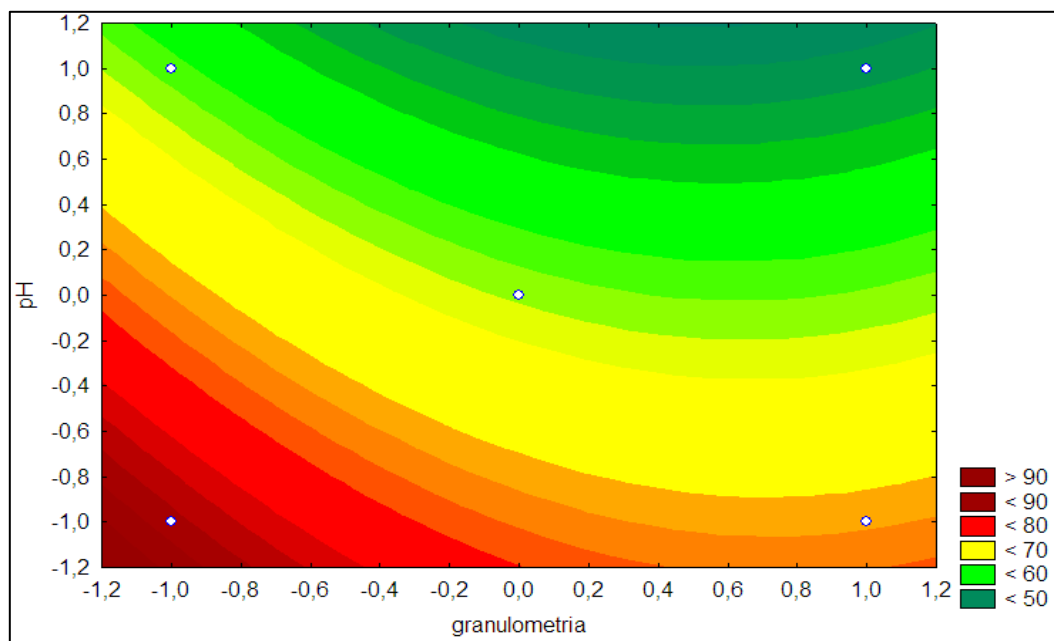


Figura 8- Superfície de resposta da remoção de corante Vermelho Reativo 5G utilizado os níveis codificados.

A partir da figura 8, observa-se que a remoção ocorreu quando foi empregado no processo de adsorção a menor granulometria fixada em $0,59 > 1,00$, o menor valor de pH fixado em 2 e a menor quantidade de massa de adsorvente fixada em 0,5 gramas.

Esses resultados obtidos eram previstos, pois, quando se utiliza uma granulometria pequena ocorre o aumento da superfície de contato do adsorvente com o adsorvato, assim aumenta também os números dos sítios ativos proporcionando uma maior adsorção do corante.

O pH estudado na faixa entre 4 e 6 não apresentou significância no processo de adsorção, pois estudos mostraram que quando aumenta-se o pH do meio ocorre a desprotonização e conseqüentemente, diminui a difusão e adsorção do corante na superfície do adsorvente. (MITTAL et al, 2006; SCHIMMEL et al 2010).

A utilização do pH 2 na adsorção apresentou significância no processo, removendo 87% do corante da solução. Fiorentin et al (2010) apresentou cerca de 80% de remoção do corante utilizando pH 2 e bagaço da laranja em seu estudo.

Segundo Arami et al. (2005), quando utiliza-se pH 2 no processo de adsorção, ocorre o aumento da atração eletrostática entre as cargas positivas da superfície do adsorvente e do corante aniônico, aumentando o número de sítios ativos carregados positivamente. E para o aumento do pH do sistema, o número de sítios carregados com cargas negativas aumenta e o processo de adsorção do corante não é eficiente, pois ocorre repulsão eletrostática entre o adsorvente e o corante aniônico (Arami et al, 2005).

Outros estudos utilizando a casca de laranja como adsorvente mostram variação do pH utilizado. Sivaraj et al, (2001) apresentou melhor remoção do corante ácido, violeta 17 utilizando pH 6,3 no processo de adsorção em batelada e Arami et al, (2005) apresentou maior eficiência no processo de adsorção em batelada utilizando pH 2 na remoção dos corantes reativos DR23 e DR80.

Com os resultados obtidos, é possível encontrar uma expressão matemática que define a remoção do corante têxtil Vermelho Reativo BF-4G, o qual proporciona a determinação da adsorção em diferentes quantidade de adsorvente, granulometria e pH, embora a interação pH e granulometria não

seja significativa, o fator correspondente foi incluído na expressão empírico do fenômeno em estudo.

A equação da reta encontrada para os níveis codificados é descrita a seguir.

$$z = 66,8680 - 5,7812x_{granu.} - 12,1164y_{pH} + 0,8522x_{granu} y_{pH}$$

5.6 MODELAGEM CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Segundo FIORENTIN et al, (2010), o tempo necessário para que ocorra o equilíbrio seja atingido entre as fases possui vários fatores determinantes, os principais são: o tipo de adsorvente que envolve, a quantidade e os tipos de sítios ativos envolvidos no processo de adsorção, o estado do adsorvente se foi ativado ou inativado, a temperatura e por fim o que se deseja remover. A figura 9 representa a cinética de adsorção da casca de laranja.

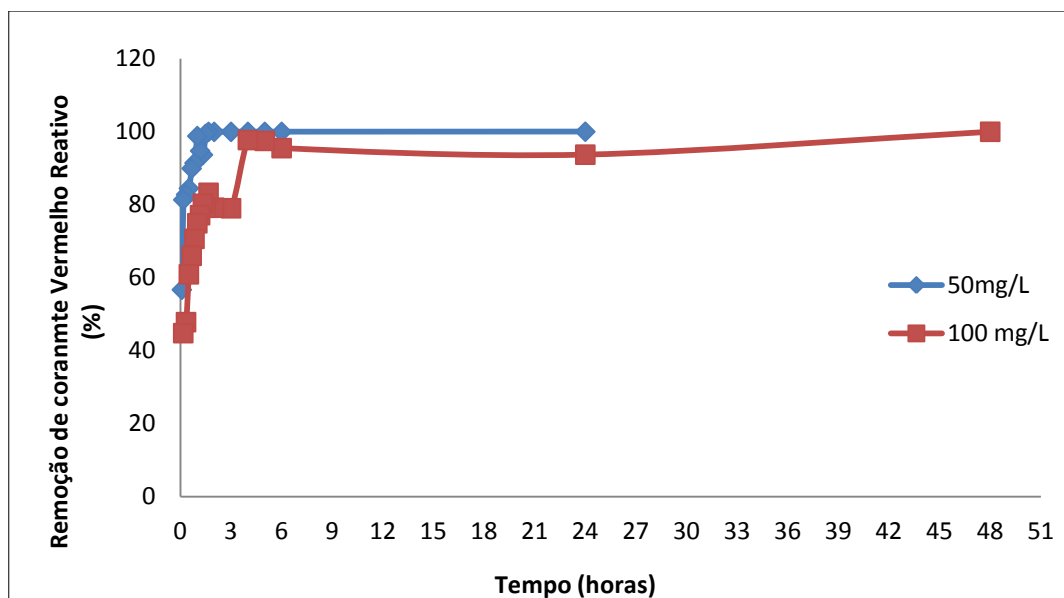


Figura 9- Estudo Cinético de adsorção do Corante Vermelho Reativo 5G utilizando casca de laranja 24 e 48 horas de contato.

Observando-se a figura 9, a concentração de corante presente na solução foi diminuindo ao longo do tempo. Nota-se que a cinética de adsorção é relativamente rápida e entrando em equilíbrio partir de 3 horas de contato entre o adsorvente e o corante, sendo que o mesmo permaneceu constante até 48 horas de contato.

A adsorção tanto para 50 mg/L e 100 mg/L foi rápida nas três primeiras horas de contato depois manteve-se constante. O sistema alcançou mais de 90% de saturação da casca de laranja em 1 hora para a concentração de 50 mg/L. As porcentagens de remoção do corante no tempo de equilíbrio foram de 99% e 97% para concentrações de 50 e 100 mg.L⁻¹ respectivamente.

Os estudos de Aramis et al (2005), que utilizou a casca de laranja como adsorvente alternativo, obteve o tempo de equilíbrio de 15 minutos para o processo de adsorção em batelada utilizando os corantes reativos DR23 e DR80.

Fiorentin et al (2010) e Nemr et al (2009), verificaram o tempo de equilíbrio de 30 minutos utilizando bagaço de laranja e corante reativo azul 5G e de 180 minutos no processo de adsorção do corante Azul 86 utilizando carvão ativado desenvolvido de casca de laranja, respectivamente.

A partir dos dados obtidos da cinética se pode correlacionar os modelos matemáticos de cinética de adsorção. Os modelos de adsorção são usualmente descritos pelos modelos de pseudo 1ª ordem e de 2ª ordem para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato (BERTOLINI, et al 2011).

A equação de pseudo 1ª ordem pode ser linearizada e é dada pela equação (3).

$$\ln(q_t - q_e) = \ln(q_t) - K_1 t \quad (3)$$

Em que q_t e q_e representam as quantidades de corantes adsorvidas (mg/g) no tempo $t_{(min)}$ e no equilíbrio e k_1 a constante de equilíbrio de 1ª ordem.

Para determinar a constante de equilíbrio K_1 é necessário plotar um gráfico de $\ln(q_t - q_e)$ versus tempo, em que o coeficiente angular da reta é a constante de equilíbrio.

A tabela 5 demonstra os valores encontrados para o modelo matemático pseudo 1ª ordem.

Tabela 5- Resultados obtidos para equação de pseudo 1ª ordem.

Concentração (mgL ⁻¹)	Equação	R ²	K ₁ (min ⁻¹)
50	y = -0,0351x + 1,2879	0,7916	0,0351
100	y = -0,0095x + 1,5491	0,7973	0,0095

Ao correlacionar os dados de cinética de pseudo 1ª ordem, é necessário verificar o coeficiente de correlação R². Para ocorrer uma correlação satisfatória é necessário que R² seja maior que 0,8. Portanto, as cinéticas de adsorção de pseudo 1ª ordem para as concentrações de 50 e 100 mg/L não são satisfatórias pois apresentam valores de R² menores que 0,8.

FIORENTIN et al (2010) observou-se que os valores de R² do processo de cinética de adsorção de pseudo 1ª ordem utilizando o bagaço de laranja e corante azul reativo 5G não foi satisfatório. SCHIMMEL et al (2010) também observou que o modelo matemático de pseudo 1ª ordem não representou apropriadamente o comportamento da cinética de remoção, pois apresentou um valor de coeficiente de correlação baixo. No seu estudo SCHIMMEL et al (2010), utilizou carvão ativado comercial na adsorção de corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG.

Outro modelo matemático de cinética de adsorção é o de pseudo 2ª ordem, onde o modelo linear de segunda ordem pode ser representado pela equação (5).

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

Em que k₂ é a constante de velocidade de pseudo 2ª ordem dada em (g/mg min), q_t e q_e são as quantidade de corante adsorvida (mg/g) no tempo t e no equilíbrio. Para a obtenção da constante de velocidade e da quantidade de corante adsorvida no equilíbrio é necessário à construção de um gráfico t/q

versus t , no qual o coeficiente angular da reta é definido como $\frac{1}{q_e}$ e o coeficiente linear da reta é $\frac{1}{k_2 q_e^2}$.

A figura 10 representa a cinética de pseudo 2ª ordem para adsorção do corante em casca de laranja.

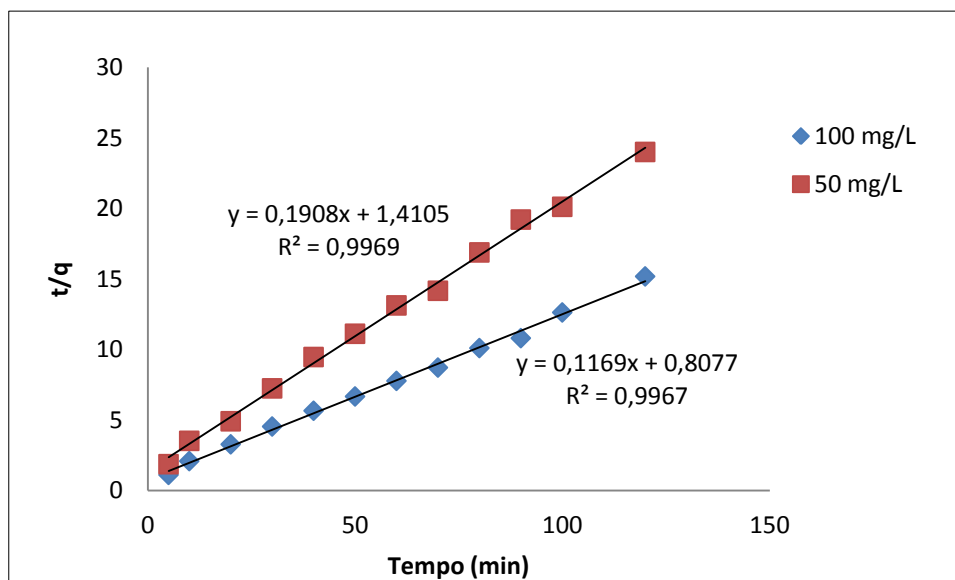


Figura 10 – Cinética de pseudo 2ª ordem

A tabela 6 demonstra os valores encontrados para o modelo matemático pseudo 2ª ordem.

Tabela 6- Resultados obtidos para equação de pseudo 2ª ordem.

Concentração (mg/L)	Equação	R²	K ₁ (g/mg min ⁻¹)	q _e (mg/g)
50	$y = 0,1908x + 1,4105$	0,9969	0,0258	5,24
100	$y = 0,1169x + 0,8077$	0,9967	0,0169	8,55

A partir da tabela 6, observa-se que os valores correlacionados com o modelo matemático de cinética de adsorção de pseudo 2ª ordem apresentam valores de R² próximos de 1, demonstrando que os resultados se correlacionam melhor com esse modelo.

Com esse modelo, pode-se determinar a quantidade de corante que foi adsorvido. Para a concentração de 50 mg/L a quantidade de corante removida foi de 5,24 mg de corante para cada 1 grama de adsorvente. Aumentando a concentração da solução do corante inicial também aumenta a quantidade de

corante removido, nesse estudo para a concentração de 100 mg/L foi removido 8,55 mg de corante em 1 grama de adsorvente.

Comparando-se os valores de R^2 do modelo matemático de pseudo 1ª ordem e o pseudo 2ª ordem, o modelo de pseudo 2ª ordem foi o que melhor se ajustou no processo de adsorção do corante vermelho reativo BF-4G, pois apresenta os melhores valores de R^2 .

No estudo de Fiorentin et al (2010) a cinética de pseudo 2ª ordem foi o qual melhor se correlacionou no processo de adsorção. Fiorentin et al (2010) também observou que utilizando concentração de 100 mg/L foi removido 48,54 mg de corante em 1 grama de adsorvente, nesse estudo foi utilizado bagaço de laranja na remoção do corante reativo azul 5G.

Segundo Amela et al (2012), o estudo da cinética de adsorção de casca de banana na remoção de corante catiônico, ajustou-se melhor na cinética de pseudo 2ª ordem. Os valores máximos para a remoção de corante na casca de banana natural foi 18,647 mg de corante para 1 grama de casca de banana.

5.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema casca de laranja-corante usando se os modelos matemáticos de Freundlich e Langmuir. A figura 11 representa a isoterma de Langmuir para adsorção do corante sobre a casca de laranja.

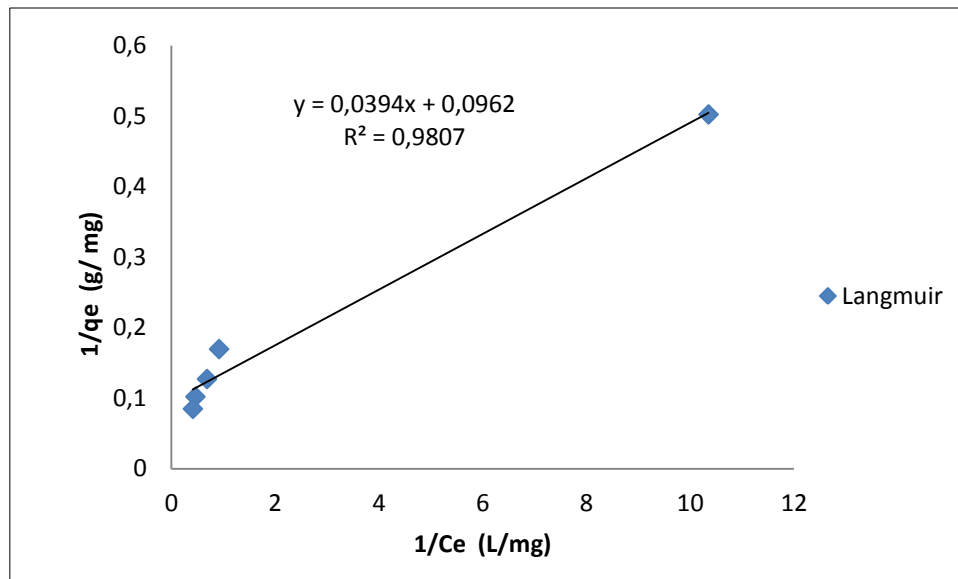


Figura 11- Isoterma de Langmuir.

A partir da determinação da constante de Langmuir, podemos calcular o parâmetro r que é denominado fator de separação. O parâmetro r é calculado pela equação (14).

$$r = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (14)$$

A tabela 7 expressa os resultados obtidos das isotermas de Langmuir.

Tabela 7- Resultados obtidos da Isoterma de Langmuir.

Parâmetro	Valores Obtidos
Equação	$Y=0,0394x+0,0962$
R^2	0,9807
q_m (mg/g)	25,38
K_L (L/mg)	0,4094
r	0,01994

A figura 12 representa a isoterma de Freundlich e a tabela 8 expressa os resultados obtidos da isoterma de Freundlich.

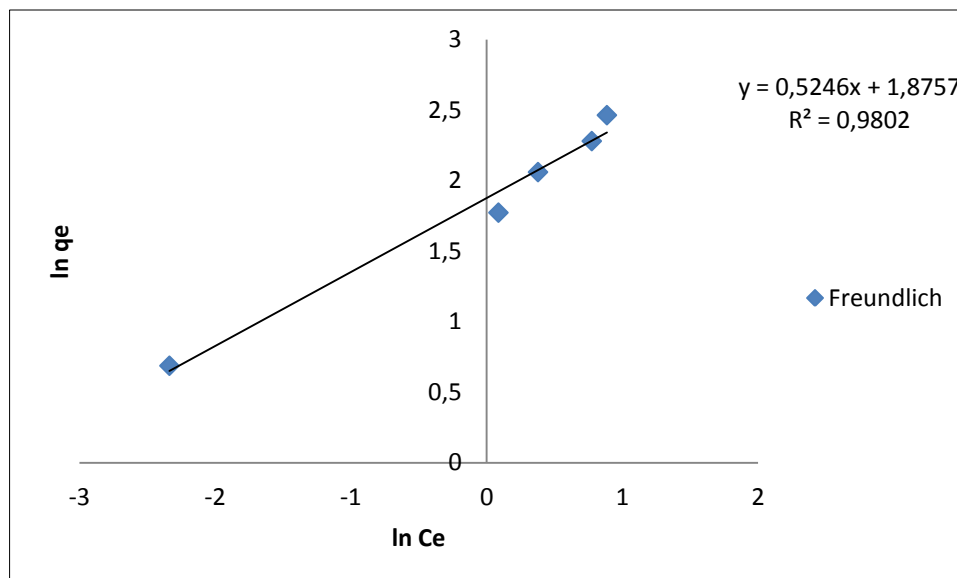


Figura 12- Isoterma de Freundlich.

Tabela 8- Resultados obtidos da Isoterma de Freundlich

Parâmetro	Valores Obtidos
Equação	$Y=0,5246x+1,8757$
R^2	0,9802
$1/n$	0,5246
n	1,906
K_F	0,6289

Analisando a tabela 7 e 8 observa-se que o modelo da isoterma de Langmuir descreveu de forma satisfatória o equilíbrio de adsorção do corante têxtil Vermelho Reativo BF-4G. Isto pode ser comprovado pelos valores do coeficiente de correlação, pois o coeficiente de correlação para o modelo de Langmuir é maior do que o do modelo de Freundlich.

Outro parâmetro que pode ser determinado e que também indica que a adsorção é favorável para a isoterma de Langmuir é o fator de separação, r , que possui valor de 0,01994. Segundo MITTAL et al (2006), o fator de separação da isoterma de Langmuir é favorável quando o fator de separação possui valores entre 0 e 1. Nesse caso, pode-se confirmar também que a adsorção é favorável ao modelo de Langmuir analisando os parâmetros de Freundlich, pois o valor encontrado de n é 1,906 sendo desfavorável a isoterma de Freundlich.

Segundo SOUZA et al (2012), o modelo matemático de Langmuir considera que existe somente interações entre a molécula adsorvida e o

adsorvente. E também afirma que a adsorção ocorre em uma única camada denominada monocamada.

Outros estudos utilizando a casca de laranja como adsorvente, como o de ARAMIS et al (2005) observou-se que o modelo de Langmuir foi o que descreveu satisfatoriamente o equilíbrio de adsorção. FIORENTIN et al (2010) observou-se que o modelo de Langmuir foi o que descreveu satisfatoriamente o equilíbrio de adsorção utilizando o bagaço de laranja na remoção de corante têxtil.

No estudo de AMEL et al(2012), o equilíbrio de adsorção de casca de banana na remoção de corante catiônico descreveu que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos resultados.

5.8 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos foram utilizados os procedimentos descritos na seção 4.8. E para a determinação dos parâmetros foram utilizadas as equações descritas na seção 3.6. O estudo do mecanismo que envolve a avaliação termodinâmica foi estudado com quatro temperaturas diferentes de 298,25; 303,15; 308,15; e 313,15 K, no qual foram avaliados os parâmetros termodinâmicos que são a Energia Livre de Gibbs, Entalpia e Entropia.

Na tabela 9 estão dispostos os valores obtidos de K_c^0 nas diferentes temperaturas estudadas, assim como os valores de ΔG^0 obtidos.

Tabela 9- Valores obtidos Para K_c^0 e ΔG^0 .

Temperatura (K)	K_c^0	ΔG^0 (kJ K ⁻¹)	ΔS^0 (J/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)
298,15	173,27	-12,778		
303,15	45,818	-9,64	6,48	-1,77
308,15	792,23	-17,10		
313,15	950,65	-17,85		

Os parâmetros termodinâmicos dispostos na tabela 9 indicam que para valores negativos da ΔG^0 e valores negativos de ΔH^0 o processo de adsorção é

espontâneo e exotérmico e o valor positivo de ΔS^0 sugere que ocorre afinidade do corante com o adsorvente (SCHIMMEL et al, 2010).

Para todas as temperaturas estudadas, os valores de ΔG^0 são negativos, mostrando que ocorre uma diminuição da ΔG^0 confirmando a viabilidade do processo de adsorção e que as interações entre a casca de laranja e o corante têxtil Vermelho Reativo BF-4G ocorrem de forma espontânea. Cabe também ressaltar que ocorre a diminuição da Energia Livre de Gibbs com o aumento da temperatura, mostrando que o processo de adsorção estudado é mais favorável para altas temperaturas (ARAUJO et al 2009).

Segundo DABROWSKI, et al (2001) e HILL et al (1997), para processos de adsorção física observa-se um processo exotérmico, com decréscimo de ΔG^0 e ΔS^0 e para processos de adsorção química são endotérmicos ou exotérmicos. HILL et al (1997) sugere que quando a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio tende a aumentar de acordo com a temperatura o processo de adsorção é endotérmico, por isso, a adsorção diminui com o aumento da temperatura. O valor positivo de ΔS^0 indica um aumento da aleatoriedade na interfase sólido-solução. Elevados valores de ΔS^0 tem predominância para processos endotérmicos, portanto o estudo em questão é exotérmico e apresenta ΔS^0 baixo (SHIMMEL et al, 2010).

Estudos utilizando a casca de laranja como o de SOUZA et al (2012) mostrou que com o tratamento químico na casca de laranja o processo de adsorção tornou-se mais espontâneo energeticamente, no qual comprava-se pela Energia Livre de Gibbs.

Estudos de MAGDALENA (2010), utilizando o corante reativo remazol vermelho RB com zeólitas de cinzas de carvão, mostrou que o processo de adsorção é espontâneo (ΔG^0 negativo) e de natureza exotérmica (ΔH^0 negativo) da adsorção, e com o aumento da temperatura ocorre a diminuição da desordem na interface sólido/solução (ΔS^0 positivo).

O estudo em questão possui características de adsorção física, pois apresenta um processo de adsorção espontâneo e exotérmico. Segundo SCHIMMEL et al,(2010) e CARDOSO et al, (2011) processos de adsorções que são espontâneos e exotérmicos apresentam características de adsorção

física, sendo que o adsorvente pode ser reutilizado pois é a adsorção é um processo reversível.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao avaliar as interações das variáveis independentes no processo de adsorção, obteve-se que a granulometria e o pH são variáveis significantes no processo, sendo utilizado valores de granulometria de 0,53>1,00 e pH fixado em 2. A massa de adsorvente não mostrou significância no processo de adsorção.

No estudo da cinética de adsorção, o sistema entrou em equilíbrio no tempo de 180 minutos, sendo que os resultados obtidos se ajustaram satisfatoriamente no modelo cinético de pseudo 2ª ordem. Seguindo este modelo verificou-se que a quantidade máxima de remoção do corante foi de 5,24 mg e 8,55 mg por grama de adsorvente para as concentrações de 50 e 100 mg/L, respectivamente.

Na avaliação do equilíbrio de adsorção os resultados obtidos correlacionaram satisfatoriamente na isoterma de Langmuir, apresentando adsorção em monocamada e não ocorrendo reação entre o adsorvente e o adsorvato.

Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que o processo de adsorção é exotérmico e espontâneo e esses parâmetros indicam que a adsorção do corante têxtil vermelho reativo BF-4G em casca de laranja é uma adsorção física.

Com os resultados obtidos para a remoção de cor de efluente têxtil sintético utilizando o processo de adsorção em batelada, pode-se concluir que a casca de laranja utilizada no processo de adsorção do corante têxtil vermelho reativo BF-4G apresentou-se como uma promissora alternativa à adsorvente, pois além de adsorver 90% do corante, apresenta aspectos econômicos favoráveis, como, por exemplo, funcionar como adsorvente de baixo custo, ser um resíduo agroindustrial que não necessita de nenhum tratamento químico para a sua utilização.

7. REFERÊNCIAS

AMEL, Khakfaoui, HASSENA, Meniai A, KERROUM Derbal. Isotherm and Kinetics Study of Biosorption of Cationic Dye onto Banana Peel. **Energy Procedia**. v. 19, p. 286 – 295, 2012.

ARAMI, M., LIMAEE, N. Y., MAHMOODI, N. M., TABRIZI N. S. Removal of Dyes from Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetics Studies. **Journal Colloid Interface Science**, v. 288, p. 371-376, 2005.

ARAUJO, A.L.P; SILVA, M.C.C.; GIMENES, M.L.; BARROS, M.A.S.D. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada. **Scientia Plena**. v.5 n.12 2009.

AZEVEDO, claudio, L. L. **Sistema de produção de citros para o Nordeste**. Embrapa. 2003.

BARCELLOS, Ivonete O. GIOBANELLA, Rafael F. CHIARELLO Luana M. BLOSFELD, ANA MARIA. Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz. **Dynamis revista tecno-científica**. V. 15, 1-6 p. 2009.

BASTIAN, E.Y.O. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.

BASTOS, Débora C.; PASSOS, Orlando S.; NASCIMENTO, Fádía S.S.; NASCIMENTO, Sinara S.; Caracterização físico-química de Frutos de Laranja no Vale do São Francisco. **XXII Congresso Brasileiro de Fruticultura**. 2012.

BENELLI, Patrícia. Agregação de valor ao bagaço de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração. 2010, 233 p. (Dissertação) Mestrado em Engenharia de Alimentos- UFSC, Florianópolis, 2010.

BERTOLINI, T.C.R, FUNGARO D.A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. **3rd International Workshop Advances in Cleaner Production**. 2011.

CARDOSO, Natalí F.; LIMA, Eder C.; PINTO, Isis S.; AMAVISCA, Camila V.; ROYER, Betina; PINTO Rodrigo B.; ALENCAR, Wagner S.; PEREIRA, Simone F.P. Application of cupuaçu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, V. 92, p.1237-1247, 2011.

CDA – COORDENADORIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Dados da Citricultura do Estado de São Paulo Por variedade (Total por Escritório de Defesa Agropecuária - EDA e Município)** Base: 1º Semestre 2012. 2012. Disponível em: <<http://www.defesaagropecuaria.sp.gov.br/www/gdsv/index.php?action=dadosCitriculturaPaulista>>

CERVELIN, Patricia C. **Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando Macrófita *Salvinia* sp.** 2010. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNIOESTE, Toledo, 2010.

DABROWSKI, A., Adsorption From Theory to Practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. 93,135 2001.

FIORENTIN, Leila D.; TRIGUEROSA, Daniela E.G.; MÓDENESB, Aparecido N.; ESPISONA-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.

FORGIARINI, Eliane; SOUZA, Selene M.A.G.U.; SOUZA, Antônio A. U.; Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). **Journal of Hazardous Materials**, V. 147, p. 1073-1078, 2007.

FRANCO JR, Moilton R. ROCHA, Natácia R. A. F. ROSSI, Arley S. Redução do teor de prata e chumbo de águas contaminadas através do uso de material adsorvente. **Revista Ciências do Ambiente on-line**, V.8, 2012.

FREITAS, Kátya R. Caracterização e Reuso de Efluentes do Processo de Beneficiamento da Indústria Têxtil. 2002,172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFSC, Florianópolis, 2002.

GONÇALVES, Lenilde C.; FILIZOLA, Rosália G.; CONCEIÇÃO, Maria L.; SILVA, Christiane C. M.; ANDRADE, Yoná O.; Reciclagem das Cascas da Laranja Pêra na Produção de Suplemento Alimentar de Fibras Solúveis (PECTINA). **21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**.2001.

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

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.

HILL, C. G., An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design. John Wiley & Sons, New York (1977). Disponível em:
<<https://archive.org/details/AnIntroductionToChemicalEngineeringKineticsReactorDesi>>

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. São Paulo: IMESP, 3. ed., 1985. p. 25-28 e 56.

LENHARD, Daiane C.; SANTOS, Alessandra Z.; TAVARES, Célia R.G.; GOMES-DA-COSTA, Sandra M. Textile Effluent and Dyes Decolorization By Laccase and Fungus. **Environmental Engineering and Management Journal**, V.5, p. 881-889, 2006

LIANG Sha, GUO Xue-yi FENG Ning-chuan TIAN Qing-hua. Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. V. 20, 187-191 p. 2010.

LIANG Sha, GUOU Xueyi, FENG Ningchuan, TIAN Qinghua. Isotherms, Kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. **Journal of hazardous Materials**. V. 174, 756-762 p. 2010.

MAGDALENA, CARINA P.; **Adsorção de Corante Reativo Remazol Vermelho RB de Solução Aquosa Usando Zeólita de Cinzas de Carvão e Avaliação da Toxicidade Aguda com Daphnia Similis**. 2010. 151f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - USP, São Paulo, 2010.

MAIA, Maria L.; AMARo, Antonio A.; GONÇALVES José S.; SOUZA, Sueli A.M. Agricultura em São Paulo. V. 43. p. 1-47, 1999.

MITTAL, Alok; KURUP, Lisha, MITTAL Jyoti. Freundlich and Langmuir adsorption Isotherms and Kinetics for the Removal of Tartrazine from Aqueous Solutions Using hen Feathers. **Journal of Hazardous Materials**, v.147, p. 243-248.2007.

NEMR Ahmed EI, ABDELWAHAB Ola,EL-SIKAILY Amany, KHALED Azza. Removal of Direct Blue-86 From Aqueous Solution by New Activated Carbon Developed From Orange Peel. **Journal Of Hazardous Materials**.V 161, p 102-110. 2009.

NETO, Helio G.B. YOKOYAMA Lídia, MONTALVÃO, Antônio F. F. Estudo da ozonização de corantes azo utilizados na indústria têxtil. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2005

ROYER, Betina; CARDOSO, Natali F.; LIMA, Eder C.; VAGHETTI, Julio C.P.; SIMON, Nathalia M.; CALVETE, Tatiana; VESES, Renato C. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions Kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, V.164, p. 1213-1222, 2009.

SARASA, J.; ROCHE, M.P.; ORMAD, M.P.; GIMENO, E. PUIG, A.; OVELLEIRO, J.L. Treatment of a Wastewater Resulting From Dyes Manufacturing With Ozone and Chemical Coagulation. *Water Research*, 1998.

SCHIMMEL, Daniela; FAGNANI, K.C.; OLIVEIRA DOS SANTOS, J.B.; 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, p. 289-298, 2010.

SIVARAJ, R., NAMASIVAYAM, C., KADIRVELU, K. Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid dye) from Aqueous Solutions. **Waste Management**, v. 21, p. 102-110, 2001.

SOUZA, João V.T.M.; MASSOCATTO, Cristina L.; DINIZ, Kristiany M.; TARLEY, César R.T.; CAETANO, Josiane; DRAGUNSKI, Douglas C. Adsorção de Cromo (III) por Resíduos de Laranja in natura e Quimicamente Modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 133, p. 03-16, 2012.

VASQUES, Andressa R.; SOUZA, Selene M.A.G.U.; VALLE, José A.B.; SOUZA, Antônio A. U. Application of Ecological Adsorbent in the Removal of Reactive Dyes From Textile Effluents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, V. 84, p. 1146-1155, 2009.