

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS MEDIANEIRA**

BRUNA DOS SANTOS CUNHA GOEDERT

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL REATIVO AZUL 5G
COMPARANDO RESÍDUOS INDUSTRIAIS CASCA DE SOJA E
SERRAGEM**

DISSERTAÇÃO

**MEDIANEIRA
2017**

BRUNA DOS SANTOS CUNHA GOEDERT

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL REATIVO AZUL 5G
COMPARANDO RESÍDUOS INDUSTRIAIS CASCA DE SOJA E
SERRAGEM**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Dra. Juliana Bortoli Rodrigues Mees

Coorientador: Dr. Ismael Laurindo Costa Junior.

MEDIANEIRA
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G594b

Goedert, Bruna dos Santos Cunha

Biossorção do corante têxtil reativo azul 5G comparando resíduos industriais casca de soja e serragem / Bruna dos Santos Cunha Goedert – 2017.

90 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Juliana Bortoli Rodrigues Mees

Coorientador: Ismael Laurindo Costa Junior

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Medianeira, 2017.

Inclui bibliografias.

1. Adsorção. 2. Resíduos industriais. 3. Tecnologias Ambientais - Dissertações. I. Mees, Juliana Bortoli Rodrigues, orient. II. Costa Junior, Ismael Laurindo, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. IV. Título.

CDD: 600

Biblioteca Câmpus Medianeira
Fernanda Cristina Gazolla Bem dos Santos 9/1735

TERMO DE APROVAÇÃO

BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL REATIVO AZUL 5G COMPARANDO OS RESÍDUOS INDUSTRIAIS CASCA DE SOJA E SERRAGEM

Por

BRUNA DOS SANTOS CUNHA GOEDERT

Essa dissertação foi apresentada às quatorze horas, do dia vinte e sete de março de dois mil e dezessete, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Tratamento e Valorização de Resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Juliana Bortoli Rodrigues Mees (Orientadora – PPGTAMB)

Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Junior (Coorientador – PPGTAMB)

Profa. Dra. Renata Mello Giona (Membro Interno – UTFPR)

Profa. Dra. Angela Laufer Rech (Membro Externo – UDC)

A via original com as assinaturas encontra-se na secretaria do programa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que por sua graça me concedeu a oportunidade de concluir mais essa etapa da minha formação acadêmica, me dando sabedoria e força para enfrentar os desafios impostos.

Ao meu marido pelo amor, companheirismo, paciência, ajuda e, principalmente, por estar ao meu lado durante mais essa etapa da minha vida.

A minha família pelo suporte em todos os momentos. Em especial a minha mãe por todo incentivo e por estar sempre ao meu lado apoiando as minhas escolhas e acreditando nas minhas capacidades.

A minha orientadora Dra. Juliana Bortoli Rodrigues Mees pela confiança depositada e pela oportunidade de trabalhar ao seu lado. Por ter me acompanhado com dedicação e atenção, compartilhando seus conhecimentos que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho e, sobretudo, para a minha formação acadêmica.

Ao Dr. Ismael Laurindo Costa Junior pela coorientação e por todos os ensinamentos/sugestões para melhoria e enriquecimento deste trabalho, além da infinita paciência e disponibilidade.

Aos amigos do PPGTAMB e dos laboratórios de pesquisa, por todos os momentos compartilhados. Em especial ao Lucas, Bruna, Cláudia, Juliane, Isabela, Cristiane e Alessandra.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos que indiretamente colaboraram com o desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

GOEDERT, Bruna S.C. Biossorção do Corante Têxtil Reativo Azul 5G Comparando Resíduos Industriais Casca de Soja e Serragem. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

A indústria têxtil é responsável pelo descarte de grandes volumes de efluentes com elevada carga orgânica e, principalmente, coloração altamente visível. A diversidade de produtos químicos usados no processo industrial, como os corantes sintéticos, torna o efluente variável e de difícil tratamento. Existem diferentes métodos utilizados no tratamento de efluentes têxteis, como a adsorção, sendo que a utilização de biossorventes constituídos por resíduos agroindustriais é uma alternativa para a descontaminação desses efluentes. Nesse contexto, este estudo teve por objetivo avaliar o potencial dos resíduos industriais casca de soja e serragem como adsorventes alternativos na biossorção do corante têxtil Reativo Azul 5G em meio aquoso sintético. O carvão ativado comercial granular (CAG) também foi testado de modo comparativo nas mesmas condições dos biossorventes propostos. Para isso, realizou-se a caracterização das biomassas, avaliou-se o efeito do pH, do tratamento químico e da granulometria dos materiais e por fim prosseguiu-se com os ensaios de adsorção, avaliando a cinética, isoterma e termodinâmica do processo. A caracterização físico-química e estrutural dos biossorventes permitiu identificar um baixo teor de umidade e cinzas, bem como uma maior quantidade de grupos ácidos. Os ensaios preliminares indicaram que as condições ideais para o processo foram pH 2 e biomassa in natura com granulometria de 1 a 2 mm. O tempo de equilíbrio do processo de biossorção foi de 100 min e as eficiências máximas de remoção foram de 96, 97 e 88% para a casca de soja, serragem e CAG, respectivamente. Com a aplicação dos modelos cinéticos verificou-se que o processo de biossorção é de natureza química, já que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou o melhor ajuste. Para as isotermas de adsorção, os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson descreveram adequadamente os dados experimentais de equilíbrio, indicando capacidades máximas de adsorção de 29,272, 28,241 e 23,20 mg g⁻¹ para a casca de soja (25°C), serragem (45°C) e CAG (25°C), respectivamente. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a serragem apresentou as condições mais favoráveis para aplicação em escala real, na adsorção do corante reativo Azul 5G, em relação a casca de soja. Esse biossorvente apresentou mais grupos ácidos em sua estrutura, maior faixa de pH que favorece a adsorção, maior eficiência de remoção, maior afinidade com o corante, além da maior estabilidade do processo em relação a variação da temperatura. Ainda, pode-se considerar que o desempenho dos biossorventes na adsorção do corante foi melhor quando comparado ao do adsorvente comercial CAG, uma vez que o equilíbrio do processo e a eficiência máxima de remoção foram alcançados em um tempo menor. Além disso, a quantidade máxima adsorvida foi maior para a casca de soja e para a serragem. Portanto, os resultados desta pesquisa sugerem que os biossorventes estudados apresentam potencial de adsorção do corante Reativo Azul 5G e são uma alternativa válida para o tratamento de efluentes têxteis, uma vez que são materiais de fonte natural, de alta

disponibilidade e baixo custo. A utilização desses materiais como biossorventes permite o aproveitamento de resíduos gerados nos processos industriais, proporcionando benefícios ambientais e econômicos.

Palavras – chave: Adsorção. Biossorvente. Efluente Têxtil.

ABSTRACT

GOEDERT, Bruna S.C. Biossorption of textile dye Reactive Blue 5G comparing industrial wastes soybean hull and sawdust. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

The textile industry is responsible for the disposal of great volumes of wastewaters, which contain high organic content and, notably, highly visible coloration. The diversity of chemical products used in the process, such as synthetic dyes, make the effluent variable and difficult to treat. Different methods are used for textile wastewaters treatment, such as adsorption, whereas the use of biosorbents constituted by agro-industrial waste is an alternative to the decontamination of such effluents. As such, the purpose of this study was to evaluate the potential of the utilization of the industrial wastes Soybean Hull and Sawdust as alternative adsorbents in the biosorption of textile dye Reactive Blue 5G in synthetic aqueous solution. The Granular Activated Carbon (GAC) was also tested as a comparison, in the same conditions of the proposed biosorbents. In order to do so, the biomass were characterized and the effects of pH, chemical treatment and material granulometry were evaluated, and finally, the adsorption runs were carried out, in which the process' kinetics, isotherm and thermodynamics were evaluated. The physicochemical and structural characterization of the biosorbents allowed to identify a low content of humidity, ashes, volatile organic matter, as well as a higher amount of acid groups. The preliminary tests indicated that the ideal conditions for the process were a pH 2 and a granulometry of the in nature biomatter of 1 to 2 mm. The time for the process to reach equilibrium was found to be 100 min and the maximum removal rates were 96, 97 and 88% for the soybean hull, sawdust and GAC, respectively. By applying the kinetic models, it was verified that the biosorption process is of chemical nature, since the pseudo-second order model presented the best fit. For the adsorption isotherms, the Langmuir and Redlich-Peterson models described properly the equilibrium experimental data, indicating maximum adsorption capacity of 29,272, 28,241 and 23,2 mg g⁻¹ for the soybean hull (25°C), sawdust (45°C) and GAC (25°C), respectively. Therefore, based on the obtained results, it was concluded that the sawdust presented more favorable conditions for a full scale application in the adsorption of Reactive dye Blue 5G, in comparison to the soybean hull. This biosorbent presented more acid groups in its structure, a wider pH range in which adsorption is favored, higher removal efficiency, better affinity with the dye, as well as a more stable process regarding temperature variation. Also, it is possible to state that the biosorbents' performance regarding the dye adsorption was better than the commercial adsorbent GAC, considering that equilibrium, as well as maximum removal rate, were achieved in lower time. Besides, the maximum adsorbed amount was higher for the soybean hull and for the sawdust. Thereafter, the results of this research suggest that the studied biosorbents present a good adsorption potential for the dye Reactive Blue 5G, and are a viable alternative for the textile wastewater treatment, since these materials present a natural source, high availability and low cost. The use of such materials as

biosorbents allows better industrial waste management, thus providing environmental and economical benefits.

Keywords: Adsorption. Biosorbents. Textile Wastewater.

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – VARREDURA ESPECTRAL DO CORANTE REATIVO AZUL 5G.	47
GRÁFICO 2 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O CORANTE REATIVO AZUL 5G $\lambda=589$ nm.	48
GRÁFICO 3 – VALOR DO pH_{PCZ} DO BIOSSORVENTE CASCA DE SOJA.	50
GRÁFICO 4 – VALOR DO pH_{PCZ} DO BIOSSORVENTE SERRAGEM.....	50
GRÁFICO 5 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO BIOSSORVENTE CASCA DE SOJA IN NATURA.....	52
GRÁFICO 6 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO BIOSSORVENTE SERRAGEM IN NATURA.....	53
GRÁFICO 7 – REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PELO BIOSSORVENTE CASCA DE SOJA EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO (M = 0,5 g, V = 50 mL, $C_0 = 20$ mg L ⁻¹ , T = 30°C, 200 RPM, 2 h).....	54
GRÁFICO 8 – REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PELO BIOSSORVENTE SERRAGEM EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO (M = 0,5 g, V = 50 mL, $C_0 = 20$ mg L ⁻¹ , T = 30°C, 200 RPM, 2 h).	56
GRÁFICO 9 – REMOÇÃO DE CORANTE PELAS BIOMASSAS DE CASCA DE SOJA E SERRAGEM EM FUNÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BIOSSORVENTE (M = 0,5 g, V = 50 mL, $C_0 = 20$ mg L ⁻¹ , T = 30°C, pH 2, 200 RPM, 2 h).	57
GRÁFICO 10 – REMOÇÃO DE CORANTE PELAS BIOMASSAS DE CASCA DE SOJA E SERRAGEM EM FUNÇÃO DA GRANULOMETRIA DAS PARTÍCULAS (M = 0,5 g, V = 50 mL, $C_0 = 20$ mg L ⁻¹ , T = 30°C, pH 2, 200 RPM, 2 h).	58
GRÁFICO 11 – DADOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PELOS ADSORVENTES CASCA DE SOJA, SERRAGEM E CAG (M = 10 g, V = 1 L, $C_0 = 100$ mg L ⁻¹ , T = 30°C, pH 2, 200 RPM, 480 min).	60
GRÁFICO 12 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (A), PSEUDO-SEGUNDA ORDEM (B), ELOVICH (C) E DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA (D) DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PARA OS ADSORVENTES CASCA DE SOJA, SERRAGEM E CAG.....	62
GRÁFICO 13 – DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PELOS ADSORVENTES CASCA DE SOJA (A, B), SERRAGEM (C, D) E CAG (E, F) NAS TEMPERATURAS 25, 35 E 45°C (1-2 mm, 0,5 g, $C_0=20-220$ mg L ⁻¹ , pH 2, 200 RPM, 24 h.).....	66
GRÁFICO 14 – AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO NAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH, REDLICH-PETERSON E TEMKIN PARA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G SOBRE A CASCA DE SOJA (A,B,C), SERRAGEM (D,E,F) E CAG (G,H,I) NAS TEMPERATURAS DE 25, 35 E 45°C.	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIOSSORVENTES. ...	49
TABELA 2 – CARACTERIZAÇÃO DOS GRUPOS SUPERFICIAIS ÁCIDOS E BÁSICOS DOS BIOSSORVENTES PELO MÉTODO DE BOEHM.....	51
TABELA 3 - PARÂMETROS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G USANDO CASCA DE SOJA, SERRAGEM E CAG COMO ADSORVENTES.	63
TABELA 4 - QUANTIDADE MÁXIMA DE CORANTE ADSORVIDA EXPERIMENTALMENTE PELA CASCA DE SOJA, SERRAGEM E CAG NAS TEMPERATURAS DE 25, 35 E 45°C EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS (20 A 240 mg L ⁻¹).	67
TABELA 5 – PARÂMETROS DOS MODELOS MATEMÁTICOS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH, DUBININ-RADUSHKEVICH, REDLICH-PETERSON E TEMKIN PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G USANDO OS ADSORVENTES CASCA DE SOJA, SERRAGEM E CAG.	70
TABELA 6 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PELOS BIOSSORVENTES CASCA DE SOJA E SERRAGEM NAS TEMPERATURAS DE 298, 308 E 318 K.	74

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	15
3.2 CORANTES TÊXTEIS.....	16
3.2.1 Corante Reativo Azul 5G.....	18
3.3 GERAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL.....	19
3.4 ADSORÇÃO.....	21
3.5 BIODSORÇÃO	23
3.5.1 Casca de Soja	24
3.5.2 Serragem de Madeira.....	25
3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	27
3.6.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem	28
3.6.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem	29
3.6.3 Modelo Cinético de Elovich	29
3.6.4 Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula.....	30
3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	31
3.7.1 Isoterma de Langmuir.....	32
3.7.2 Isoterma de Freundlich.....	33
3.7.3 Isoterma de Temkin.....	34
3.7.4 Isoterma de Redlich-Peterson	35
3.8 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	37
4 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 PREPARO DO CORANTE E METODOLOGIA ANALÍTICA.....	39
4.2 COLETA, PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS BIODSORVENTES	40
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G.....	42
4.3.1 Efeito do pH da Solução de Corante na Capacidade Adsorviva	43
4.3.2 Efeito da Granulometria do Biossorbente na Capacidade Adsorviva	43
4.3.3 Efeito do Pré-Tratamento Químico do Biossorbente na Capacidade Adsorviva.....	44
4.3.4 Cinética de Adsorção	44
4.3.5 Isotermas de Adsorção.....	45
4.3.6 Termodinâmica de Adsorção.....	46
4.4 ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS BIODSORVENTES PROPOSTOS E UM ADSORVENTE COMERCIAL	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR E CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G	47
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIODSORVENTES	48
5.2.1 Umidade, Densidade Aparente, Cinzas e Matéria Orgânica Volátil	48
5.2.2 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})	49
5.2.3 Determinação dos Sítios Ácidos e Básicos dos Biossorbentes	51
5.2.4 Espectroscopia de Infravermelho dos Biossorbentes Casca de Soja e Serragem	52
5.3 ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G.....	54

5.3.1 Efeito do pH da Solução de Corante no Processo Adsorativo	54
5.3.2 Efeito do Pré-Tratamento dos Biossorventes na Capacidade Adsorativa	57
5.3.3 Efeito da Granulometria dos Biossorventes na Capacidade Adsorativa	58
5.3.4 Cinética de Adsorção do Corante Reativo Azul 5G	59
5.3.5 Isotermas de Adsorção.....	65
5.3.6 Termodinâmica de Adsorção.....	73
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
7 CONCLUSÃO	77
REFERÊNCIAS.....	79
APÊNDICES	89

1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil é considerado um dos maiores consumidores industriais de água do mundo. Além disso, como a maior parte da água utilizada no processo não é incorporada ao produto final, as indústrias têxteis também são responsáveis pelo descarte de grandes volumes de efluentes, contendo elevada carga orgânica, alto teor de sais inorgânicos, sólidos suspensos e dissolvidos, pH variável e, principalmente, coloração altamente visível.

A diversidade de produtos químicos utilizados em função das alterações do processamento têxtil, especialmente os corantes sintéticos, tornam o efluente variável e de difícil tratamento. Esses corantes possuem estruturas complexas e são considerados nocivos devido a alta toxicidade e baixa taxa de biodegradabilidade, características essas que dificultam e muitas vezes inviabilizam a aplicação de processos biológicos como forma de tratamento.

Diversos processos têm sido propostos para o tratamento de efluentes de tingimento têxtil, como: coagulação/floculação, oxidação, tecnologias de membranas, adsorção, entre outros. De maneira geral, os processos mencionados apresentam altos custos iniciais e operacionais e, muitas vezes possuem eficiência limitada, além de gerarem um resíduo que também necessita de tratamento.

A adsorção é uma técnica utilizada nos processos de descontaminação de efluentes têxteis, na qual o contaminante presente na fase líquida é transferido para o material adsorvente, que geralmente é o carvão ativado. Esse material é o adsorvente mais amplamente empregado nos processos de adsorção, contudo, apesar de apresentar uma elevada capacidade adsorvente, o carvão ativado tem um alto custo associado, sendo esse um dos fatores que justificam a realização de estudos sobre adsorventes alternativos.

Nesse contexto, a biossorção configura como uma alternativa viável e sustentável para descontaminação de efluentes têxteis, uma vez que propõe a utilização de adsorventes alternativos, como biomassas de origem vegetal e resíduos agroindustriais, sendo ambos, abundantes, com baixo custo, alta seletividade e eficiência. Diferentes pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de avaliar o potencial de biossorventes na adsorção de corantes têxteis, destacando-se o

mesocarpo de coco, bagaço de cana-de-açúcar, macrófitas aquáticas, resíduos agroindustriais, algas marinhas, entre outros.

As atividades agroindustriais geram uma quantidade significativa de resíduos, que constituem problemas econômicos e ambientais quando não reaproveitados e dispostos de maneira inadequada. Uma alternativa para minimizar esse problema é a utilização desses materiais como biossorventes para a remoção de poluentes, reduzindo assim os custos do processo de adsorção e oferecendo uma destinação adequada a esses resíduos.

Dessa forma, propõem-se neste estudo avaliar o potencial dos resíduos industriais casca de soja e serragem, provenientes do processo de extração de óleo vegetal e de atividades madeireiras, como biossorventes na adsorção do corante têxtil Reativo Azul 5G, fomentando a proposição de alternativas de tratamento de efluentes com baixo custo quando comparado ao de sistemas convencionais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial dos resíduos industriais Casca de soja e Serragem como bioissorventes na adsorção do corante têxtil Reativo Azul 5G em meio aquoso sintético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os bioissorventes por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), da determinação do valor do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) e de análises físico-químicas;
- Avaliar em ensaios preliminares os efeitos do pH das soluções aquosas de corante, do pré-tratamento químico e da granulometria dos bioissorventes na remoção do corante;
- Estudar a cinética de adsorção do corante mediante ajustes dos dados experimentais aos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula;
- Obter as isotermas de equilíbrio de adsorção e ajustar os dados experimentais segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkim, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich;
- Comparar o potencial dos bioissorventes na remoção do corante Reativo Azul 5G com o adsorvente comercial carvão ativado granular (CAG), por meio do estudo da cinética e das isotermas de adsorção;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, como a energia livre de Gibbs (ΔG°), a variação de entalpia (ΔH°) e de entropia (ΔS°).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil tem grande relevância no cenário industrial brasileiro, englobando 32 mil empresas formais e 1,5 milhões de empregos diretos, é o segundo maior empregador da indústria de transformação. O Brasil abriga o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo e também é o quinto maior produtor têxtil mundial, com uma produção média de confecção de 6,7 bilhões de peças no ano de 2015. Dentre os diversos ramos da indústria têxtil, um de grande expressão é o que produz peças jeans, uma vez que o denim, matéria-prima para a sua produção, é o tecido mais consumido mundialmente. O Brasil é o segundo maior produtor e o terceiro maior consumidor de denim do mundo (ABIT, 2016).

De acordo com Bastian (2009), as principais etapas do processo produtivo de fibras têxteis são classificadas em: fiação; beneficiamento; tecelagem e/ou malharia; enobrecimento e confecção. A fiação é a etapa de obtenção do fio a partir das fibras têxteis, que pode ser enviado ao beneficiamento ou diretamente para tecelagem. No beneficiamento é feito o preparo dos fios para o seu uso, envolvendo tingimento, engomagem, entre outros. Após o preparo dos fios têxteis, os tecidos são elaborados na etapa de tecelagem e/ou malharia e posteriormente encaminhados para o enobrecimento, que envolve o preparo, o tingimento, a estamparia e o acabamento dos tecidos confeccionados. Por fim, os tecidos seguem para a confecção, na qual são aplicadas diversas tecnologias para produtos têxteis.

Os vários processos realizados na indústria têxtil ocasionam significativos impactos ambientais, devido principalmente à geração de emissões atmosféricas no setor de fiação; de resíduos sólidos como aparas de tecido, pó, e peças defeituosas; de efluentes líquidos contendo produtos químicos e ao elevado consumo de recursos hídricos e energia elétrica. Na etapa de tingimento, por exemplo, são emitidos compostos orgânicos voláteis (VOCs); efluentes líquidos contendo metais, sal, surfactantes, materiais catiônicos, cor, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sulfureto, acidez/alcalinidade, solventes usados; e pouco resíduo sólido (GHALY *et al.*, 2014).

Ainda, sabe-se que o consumo de produtos químicos pelas indústrias têxteis é muito elevado, principalmente nos processos úmidos de dimensionamento, desengomagem, lavagem, branqueamento, tingimento e acabamento. Nesses processos, estima-se que 40 a 60% dos produtos químicos são descarregados com os efluentes residuais têxteis. O setor da lavanderia, onde são realizados os processos úmidos, é um dos principais responsáveis pela geração de efluentes líquidos e pelo alto consumo de água. O principal objetivo dessa etapa, além de desengomar e amaciar o jeans, é realizar o desbote da peça. Assim, o corante aderido no tecido é parcialmente retirado por meio de diversas lavagens com água (LOPES, 2011; OZTURK *et al.*, 2016).

3.2 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes sintéticos estão entre os produtos químicos utilizados em maior quantidade pelas indústrias têxteis. Esses corantes são considerados perigosos uma vez que apresentam estruturas moleculares complexas, que os fazem mais estáveis, e são projetados para serem resistentes ao desbotamento por produtos químicos, luz, altas temperaturas e degradação enzimática resultante da lavagem com detergente (AKSU, 2005).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, nitro, entre outros) ou de acordo com o método pelo qual são fixados à fibra têxtil. Dentre os corantes classificados pelo modo de fixação a fibra, destacam-se: os corantes reativos; diretos ou substantivos; ácidos; azóicos; a tina; de enxofre; dispersos, entre outros, sendo que os mais utilizados são os corantes ácidos e reativos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Segundo Bastian (2009), os principais corantes classificados em relação ao método de fixação à fibra, são apresentados abaixo:

- Corantes a tina: são subdivididos em dois grupos, os indigóides e os antraquinônicos. As principais características desses corantes é a insolubilidade em água e a presença de um grupo cetônico.

- Corantes reativos: caracterizam-se pela presença de pelo menos um grupo cromóforo, responsável pela cor, e um grupo reativo, responsável pela fixação. A sua principal característica é a solubilidade em água.
- Corantes dispersos ou plasto solúveis: são insolúveis em água e de caráter não aniônico. Possuem afinidade com fibras hidrofóbicas e são empregados no tingimento de tecidos tipo poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e acrílicas.
- Corantes diretos: são corantes aniônicos com grande afinidade para a celulose. Originalmente foram concebidos para o tingimento de algodão.
- Corantes ácidos: possuem características aniônicas e bastante solubilidade em água. São aplicados no tingimento de lã, seda, couro, algumas fibras acrílicas e muito utilizados para a poliamida.
- Corantes catiônicos: esses corantes produzem soluções coloridas catiônicas devido a presença de grupamento amino (NH_2). São direcionados para as fibras acrílicas, fornecendo cores bastante vivas.
- Corantes de enxofre: são corantes insolúveis em água, que devem ser inicialmente reduzidos para formas solúveis. Possuem boa solidez a luz e à lavagem, mas pouco resistentes ao cloro.
- Corantes naturais: são obtidos em substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico.

Os corantes reativos representam aproximadamente 20 a 30% de todos os corantes utilizados. Esse tipo de corante se tornou cada vez mais empregado devido à elevada resistência a lavagem, ampla variedade de cores e versatilidades para diferentes métodos de aplicação. Com um amplo aproveitamento no algodão (mais de 50% da produção de algodão é tingida com corantes reativos), lã e celulose, são solúveis em água, bastante resistentes à degradação natural e também carcinogênicos e mutagênicos (KHATRI *et al.*, 2015; BABU *et al.*, 2007).

Os cromóforos dos corantes reativos são azo-compostos ou antraquinonas combinados com diferentes tipos de grupos reativos, como, por exemplo, o vinilsulfona. A clivagem redutora das ligações azo é o principal problema dos azo-compostos, pois é a responsável pela formação de aminas tóxicas presentes no efluente. Já os antraquinônicos são mais resistentes à degradação devido às suas

estruturas aromáticas, tornando a água residuária colorida por mais tempo. Desta forma, a remoção de cor dos efluentes têxteis vem sendo alvo de grande atenção, não somente pela toxicidade, mas também pela visibilidade (AKSU; TEZER, 2005).

Os corantes são considerados os compostos mais problemáticos nos efluentes têxteis, devido a alta solubilidade em água e a baixa degradabilidade. Estima-se que aproximadamente 2% dos corantes produzidos são descarregados diretamente no efluente e 10% é subsequentemente perdido durante o processo de coloração. Supõe-se que aproximadamente 20% dos corantes entram no ambiente através de efluentes provenientes das estações de tratamento de águas residuais (ARORA, 2014).

A fixação das moléculas dos corantes geralmente ocorre em solução aquosa e pode envolver interações iônicas, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e ligações covalentes. A porcentagem de corante fixada e não fixada à fibra têxtil depende da classificação do corante, os corantes reativos além de serem altamente solúveis em água ainda apresentam uma porcentagem não fixada bem elevada, de 10 a 50% (CARDOSO *et al.*, 2011).

3.2.1 Corante Reativo Azul 5G

O corante Reativo Azul 5G, produzido pela Texpal Química, é um dos principais corantes utilizados pelas lavanderias industriais, devido às suas excelentes propriedades de brilho e solidez. Esse corante pertence a linha de corantes reativos denominados bifuncionais, por possuir ligado ao sistema de cromóforos dois sistemas reativos: um grupamento vinil sulfona e outro cloro triazina. Essa dupla possibilidade de reação faz dessa classe os corantes com melhor reprodutibilidade existentes no mercado (TEXPAL, 2008).

O corante Reativo Azul 5G possui solubilidade acima de 100 g L^{-1} a 25°C , pH em solução aquosa entre 6,0 e 8,0 e massa molar de 815 g mol^{-1} . É classificado como um azo corante devido à presença de grupamentos $-\text{N}=\text{N}-$ ligados a anéis aromáticos (TEXPAL, 2005). A estrutura molecular do corante Reativo Azul 5G está apresentada na Figura 1.

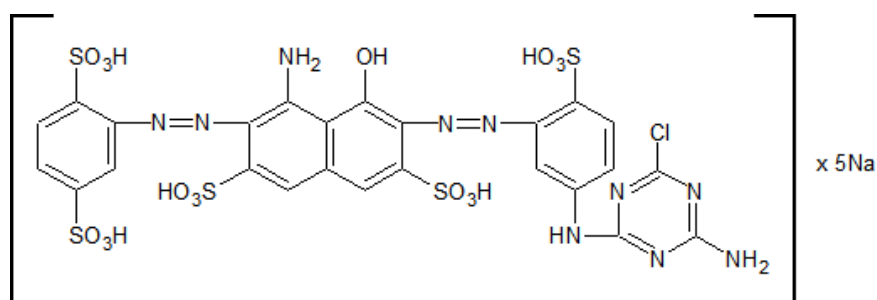


Figura 1 – Estrutura molecular do corante reativo Azul 5G
 Fonte: Adaptado de Koprivanac *et al.* (2005).

3.3 GERAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

A água é um dos principais insumos do setor têxtil e por isso é utilizada em grandes volumes. No Brasil existem mais de 6 mil lavanderias de jeans, que consomem de 50 mil a 300 mil litros de água por mês cada. Desse volume, apenas 20% é incorporado ao produto e o restante retorna aos corpos hídricos na forma de efluente (RESENDE, 2012).

Os processos úmidos são os maiores responsáveis pela geração de efluentes com elevada carga orgânica. Estima-se que para a produção de 1 kg de tecido são utilizados aproximadamente 120 L de água e que 80% deste volume é descarregado como efluente (SANTOS *et al.*, 2013). A composição do efluente depende das características do processo, podendo variar conforme a tecnologia e os produtos químicos empregados. De maneira geral, o efluente têxtil apresenta um pH entre 2 e 10, DQO de 5 a 5000 mg L⁻¹ e coloração forte, com concentração média de corante em torno de 300 mg L⁻¹ (COUTO, 2009; LAU; ISMAIL, 2009).

Existem diversos problemas inerentes as características dos efluentes têxteis, principalmente a dificuldade na remoção da cor altamente visível, causada pela diversidade de corantes utilizados no processo que, por causa da elevada massa molecular e estrutura complexa, apresentam uma baixa biodegradabilidade (DEY; ISLAM, 2015). Além disso, esses efluentes são extremamente prejudiciais ao meio ambiente devido a alta toxicidade causada pela presença de enxofre, nitratos, ácidos, compostos de cromo e metais pesados, como cobre, arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio e níquel (KANT, 2012).

Grande parte das indústrias têxteis está localizada nos países em desenvolvimento, onde os sistemas de tratamento de águas residuais muitas vezes são ineficientes. No entanto, quando não tratados adequadamente, os efluentes oriundos do processo de tingimento podem modificar o ambiente, diminuindo a transparência da água e a penetração da luz solar, interferindo na atividade fotossintética. As moléculas de corante ainda podem ser degradadas a outros produtos tóxicos (FORSS; WELANDER, 2011). A reutilização das águas residuais em novos tingimentos traria diversos benefícios ambientais e econômicos para o setor têxtil. Porém, a diversidade e a mistura dos corantes impedem essa prática em tingimentos subsequentes (SANTOS *et al.*, 2013).

Diversas tecnologias têm sido propostas para o tratamento de efluentes têxteis, como: coagulação/floculação/sedimentação; flotação; adsorção; oxidação química; processos oxidativos avançados; separação por membranas, entre outras. Além dos métodos físico químicos, uma outra opção para o tratamento de efluente têxtil são os processos biológicos. Contudo, a utilização de produtos químicos de baixa ou nenhuma biodegradabilidade, faz com que estes sistemas não alcancem uma boa remoção de cor. O acúmulo de lodo também é um aspecto crítico, uma vez que o alto teor de corante adsorvido impede qualquer possibilidade de reaproveitamento do material (KHATRI *et al.*, 2015).

Os métodos de tratamento convencionais e avançados possuem algumas limitações (Quadro 1), tais como a produção de lodo, transferência de contaminantes de uma fase para outra, inibição do crescimento bacteriano e formação de subprodutos.

Método de tratamento de efluente têxtil	Limitação do método
Floculação	Produção de lodo
Adsorção	Transferência de contaminantes
Membrana de filtração	Disposição do lodo
Oxidação eletroquímica	Custo com eletricidade
Troca iônica	Não é adequada para todos os corantes
Ozonização	Curta meia vida do ozônio

Quadro 1 – Limitações dos métodos de tratamento convencionais e avançados
Fonte: Adaptado de Raman e Kanmani (2016).

De maneira geral os processos mencionados apresentam altos custos iniciais e operacionais, possuem eficiência limitada e geram outros resíduos que também necessitam de tratamento (SOMASIRI *et al.*, 2009). Assim, não há um método universalmente utilizado para o tratamento de efluentes têxteis, provavelmente pela variedade de estruturas químicas e complexidade dos compostos presentes. Dentre as alternativas existentes destaca-se a adsorção, que vêm sendo amplamente utilizada pelas indústrias na remoção de cor dos efluentes (PEIXOTO *et al.*, 2013).

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno interfacial que permite a transferência física de um soluto (adsorvato) presente em uma fase fluida (líquido ou gás) para uma superfície sólida (adsorvente), onde fica retido em consequência das interações com as partículas que constituem o sólido. O adsorvato não se dissolve no sólido, mas permanece em sua superfície ou em seus poros, devido a atuação de interações físicas ou ligações químicas. Dependendo da natureza das forças superficiais a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física (fisorção) e adsorção química (quimiossorção) (FOUST *et al.*, 2012).

A adsorção física é um processo reversível em que a força de interação é relativamente fraca e pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, sem ocorrência de uma reação química, com baixo calor de adsorção e deposição de multicamada de adsorvato na superfície do adsorvente. Na adsorção química ocorre a formação de uma ligação química, através da troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Ao contrário da adsorção física, na química o processo é irreversível e o adsorvato é distribuído em monocamadas sobre a superfície do adsorvente (CASTELLAN, 2012)

De forma geral, no processo de adsorção, as moléculas de contaminantes são transferidas e se acumulam em uma interface, a superfície do adsorvente é heterogênea e a energia envolvida no processo pode variar bastante (SING, 1982). Os mecanismos de transferência de massa envolvidos na adsorção, correspondem a difusão do soluto da fase líquida até a interface sólido-líquido, sendo a força motriz do processo a diferença de concentração entre a solução e a superfície do sólido, difusão

do soluto através dos poros do adsorvente e alcance dos sítios ativos, onde é adsorvido (GEANKOPLIS, 2013).

A adsorção é uma técnica de tratamento que apresenta bons resultados para a remoção de corantes têxteis, sendo considerada superior a outras técnicas, pois tem um baixo custo inicial, flexibilidade e simplicidade de design, facilidade de operação e insensibilidade a poluentes tóxicos (RAFATULLAH *et al.*, 2010). Os poluentes presentes no efluente são adsorvidos e removidos na superfície do material poroso, o qual pode ser misturado ao efluente em tanques de contato ou ser utilizado para formar o leito fixo em colunas de adsorção. Diferentes materiais são utilizados como adsorventes, a maioria são sólidos de estrutura porosa complexa, com poros de diversos tamanhos e com afinidade a determinados compostos. Entre os materiais empregados encontram-se o carvão ativado, argilas, géis, aluminas, silicatos, entre outros (KHATRI *et al.*, 2015; SILVEIRA *et al.*, 2006).

O material adsorvente deve possuir um grande volume interno acessível para as moléculas de adsorvato e também apresentar boas propriedades mecânicas, tais como força e resistência. A área superficial, o tamanho e a distribuição dos poros, bem como os tipos de grupos funcionais presentes na superfície, podem afetar diretamente a capacidade de adsorção do material (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

O carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de águas residuais, sendo considerado o melhor adsorvente para efluentes de tingimento, apresentando bons resultados na remoção de diferentes tipos de materiais coloridos. Seu uso é bastante conhecido, devido a grande área superficial e a elevada capacidade de adsorção que esse material apresenta. Contudo, a adsorção em carvão ativado sem o pré-tratamento do efluente é inviável, pois os sólidos em suspensão obstruem rapidamente os filtros. Além disso, o alto custo do carvão ativado, a dificuldade na sua regeneração e a necessidade de disposição ou incineração acarretam a oneração do processo. Por isso, os adsorventes alternativos têm despertado interesse e são avaliados em diversos estudos (CRINI, 2008; HAI *et al.*, 2007; RAO *et al.*, 2010).

A utilização de adsorventes produzidos a partir de resíduos agrícolas está ganhando cada vez mais importância, já que possuem baixo custo e são adequados para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de águas residuais (SANTHY; SELVAPATHY, 2006).

3.5 BIOSSORÇÃO

A complexidade, a dificuldade e o alto custo envolvido no tratamento de efluentes têxteis têm levado as indústrias a buscar métodos alternativos de tratamento. Atualmente diversas pesquisas são desenvolvidas em torno de técnicas que lançam mão do uso de materiais mais econômicos e eficientes na remoção dos contaminantes, sendo que, em relação as pesquisas de adsorção, existe uma procura por adsorventes de baixo custo. Assim, tem crescido o interesse por resíduos industriais ou da agricultura, além de biomassas microbianas, como bactérias, fungos e algas (PEIXOTO *et al.*, 2013).

Nesse contexto, a biossorção se destaca como um método alternativo de adsorção, uma vez que utiliza biomassas de baixo custo para remoção de contaminantes orgânicos, corantes e outros tipos de poluentes. De acordo com Vijayaraghavan e Yun (2008), a biossorção é o processo de remoção de contaminantes via processos físico-químicos, como troca-iônica, complexação, quelação, micro-precipitação, entre outros, por materiais inativos biologicamente. O mecanismo de ligação depende do tipo da biomassa, da natureza química do poluente e das condições ambientais, como pH e temperatura.

Na biossorção a captura dos contaminantes pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa (KUYUCAK; VOLESKY, 1988). A parede celular da biomassa é composta principalmente por polissacarídeos, proteínas e lipídeos que oferecem grupos funcionais para se ligarem com os poluentes, tais como grupos carboxilas, fosfatos, hidroxilas, sulfatos e grupos amino. O fenômeno físico-químico na biossorção é um mecanismo não dependente do metabolismo celular, é relativamente rápido e pode ser reversível permitindo a dessorção e o reuso da biomassa (MOREIRA, 2007).

Recentemente muitas pesquisas têm mostrado que essa técnica de tratamento pode ser considerada como uma opção válida aos métodos físico-químicos tradicionais e/ou a degradação enzimática ou microbiológica (MATTAR *et al.*, 2013). No entanto, embora a biossorção seja uma técnica com potencial de remoção de poluentes em escala laboratorial, sua eficiência a nível industrial ainda é um desafio a ser estudado (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

Alguns resíduos e subprodutos da agricultura e das indústrias podem ser considerados adsorventes de baixo custo, devido à disponibilidade em abundância, o baixo requisito de processamento e as suas características físico-químicas. Os resíduos sólidos agrícolas tais como folhas, fibras, cascas de sementes e os materiais residuais das indústrias florestais, como serragem e cascas, podem ser potenciais adsorventes (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

O aproveitamento de resíduos agroindustriais vem se tornando cada vez mais necessário em função dos prejuízos ambientais causados pelo descarte inadequado desses materiais na natureza. Por isso, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de aproveitar esses subprodutos para diferentes finalidades, como, por exemplo, para remoção de corantes em efluentes têxteis (TASHIMA *et al.*, 2012).

Diferentes biomassas têm sido investigadas e utilizadas na remoção de corantes têxteis, como: casca de arroz (SAFA, BHATTI, 2011); bagaço de cana-de-açúcar (DOS SANTOS, 2010); casca de cupuaçu (CARDOSO *et al.*, 2011); talo de açaí (CARDOSO *et al.*, 2011); fungo *Aspergillus parasiticus* (AKAR *et al.*, 2009); casca de café (AHMAD, RAHMAN, 2011); casca da semente de girasol (OGUNTINEIN, 2015); algas verdes (KHATAEE *et al.*, 2013) e bagaço de laranja (FERRARI, 2009).

Os materiais biossorventes são testados de diferentes formas, podendo-se empregar a biomassa in natura ou com pré-tratamento químico, com reagentes específicos. Esse tratamento tem como objetivo avaliar se a modificação química da estrutura da biomassa aumenta a capacidade de adsorção quando comparada com a biomassa in natura, uma vez que pode favorecer a inserção e disponibilidade de novos grupamentos químicos capazes de interagir com o adsorvato de interesse. Os tratamentos químicos mais utilizados são de soluções ácidas (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl, $C_6H_8O_7$) e alcalina (NaOH) (BOAS *et al.* 2012; KLEN, 2012).

3.5.1 Casca de Soja

A casca de soja é a parte externa do grão, obtida por separação durante o processo de extração do óleo. Para cada tonelada de soja processada são produzidos cerca de 50 kg da casca. A composição química e energética da casca de soja pode sofrer variações significativas em função dos padrões de moagem nas indústrias,

contudo, é constituída basicamente de celulose, água, hemicelulose, lignina, proteína e sais minerais (MOREIRA *et al.*, 2009; KARUPPUCHAMY; MUTHUKUMARAPPAN, 2009).

No contexto do agronegócio, a soja representa a mais expressiva cadeia produtiva nacional. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja e o Paraná é o segundo maior produtor brasileiro, atrás apenas do Mato Grosso. Na safra de 2014/2015, a cultura ocupou no cenário nacional uma área de 31,57 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 95,07 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2016).

Devido à importância da cultura da soja no Brasil e ao volume de material processados diariamente, a casca de soja surge com um resíduo agroindustrial interessante para ser utilizado como bioissorvente. Apesar disso, são encontrados poucos estudos na literatura que utilizaram esse resíduo, sendo que a maioria das pesquisas desenvolvidas visa sua aplicação para adsorção de metais em águas residuárias.

Li *et al.* (2011) avaliaram o potencial da casca de soja modificada ($C_6H_8O_7$) como adsorvente na remoção de Pb^{2+} em efluente sintético. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 217 mg L^{-1} para uma solução com concentração inicial de Pb^{2+} de 2000 mg L^{-1} , pH 7, volume de 50 mL e 0,2 g de bioissorvente. Colombo *et al.* (2014) testaram a casca de soja in natura na bioissorção do íon cádmio, utilizando solução sintética com concentração inicial de $4,0 \text{ mequiv L}^{-1}$, pH 4 e 30 mg de casca. A maior taxa de remoção observada foi de aproximadamente 55%. Honorio *et al.* (2016) avaliaram a capacidade de adsorção da casca de soja in natura na remoção do corante reativo Azul 5G em efluente sintético com concentração inicial de 400 mg L^{-1} , pH 2 e dosagem de bioissorvente de 6 g L^{-1} . A quantidade máxima adsorvida foi de $57,473 \text{ mg g}^{-1}$.

3.5.2 Serragem de Madeira

A indústria moveleira pode ser considerada uma das mais tradicionais atividades de transformação. Esse segmento industrial possui grande importância para a economia brasileira, devido a sua disseminação no território nacional e a

capacidade de geração de empregos (GALINARI *et al.*, 2013). No Brasil existem aproximadamente 19,753 mil empresas, que geraram em 2014 aproximadamente 327,5 mil empregos. As indústrias nacionais estão localizadas principalmente nas regiões Sul e Sudeste, sendo que cerca de 88% da produção provém dos estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Paraná e Santa Catarina (MOVERGS, 2015).

O processo produtivo da madeira gera um volume significativo de resíduos e sobras oriundas da transformação das toras pelas serras e que, somados aos galhos, raízes e troncos que ficam na floresta, indicam um volume superior ao produto madeireiro obtido. Os resíduos industriais de madeira se classificam em: serragem; cepilho, sólidos de madeira, cascas, entre outros. Esses resíduos são gerados desde o transporte da madeira em tora até seu manuseio e processamento, finalizando no produto acabado (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2009).

Cerca de 14% do volume de toras processadas em serrarias da região Sul se transformam em serragem. Embora parte desse volume seja usado como combustível ou como componente para construção de chapas, existe um excedente não utilizado, principalmente por parte das serrarias de pequeno porte, em que o rendimento do processo é mais baixo. Geralmente, parte desta serragem é queimada ou dispostas a céu aberto, sendo que o acúmulo de serragem traz grandes problemas, principalmente pelo desprendimento de chorumes tóxicos que acabam atingindo os recursos hídricos (BRANCO *et al.*, 2005).

Do ponto de vista da composição química, pode-se afirmar que a serragem de madeira é constituída por componentes macromoleculares, como a celulose, hemicelulose e lignina, sendo que a celulose é o componente majoritário. Também é formada por substâncias poliméricas secundárias, como amidos e substâncias pécticas, e substâncias de baixo peso molecular, como os compostos aromáticos (principalmente os taninos), terpenos, ácidos alifáticos, álcoois e substâncias inorgânicas (KLOCK *et al.*, 2005).

Apenas uma parcela pequena do volume de resíduos de madeira tem algum aproveitamento econômico, social e/ou ambiental. A geração excessiva de resíduos associada ao baixo aproveitamento, resultam em danos ambientais e perdas significativas para as indústrias. No entanto, esses resíduos podem deixar de ser um passivo ambiental, sendo processados como matéria-prima para diversos fins (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2009).

A premissa de utilizar esses resíduos vem da necessidade de aproveitar matérias-primas industrializadas que, sem esse aproveitamento, estão causando problemas ambientais e econômicos. Principalmente para o setor florestal que gera em torno de 70% de resíduos, os quais muitas vezes não são aproveitados ou são simplesmente queimados (MORI *et al.*, 2011).

Algumas pesquisas na área de adsorção foram desenvolvidas utilizando a serragem como biossorvente na remoção de diferentes tipos de corantes têxteis. Ratnamala *et al.* (2016) analisaram a remoção do corante reativo azul usando serragem tratada com H₂SO₄ como material adsorvente. A maior redução de corante foi de 89% e ocorreu em pH 2, concentração de corante de 50 mg L⁻¹ e quantidade de adsorvente de 2,6 g L⁻¹.

Hebeish *et al.* (2011) testaram a serragem modificada na adsorção do corante direto vermelho 23, em soluções aquosas sintéticas com concentração de corante de 150 mg L⁻¹, concentração de adsorvente de 2 g L⁻¹ e pH 5,5. A capacidade máxima de adsorção foi de 65,8 mg g⁻¹ constatada no tempo de equilíbrio de 90 minutos. Khattri e Singh (2011) utilizaram serragem tratada com HCl como adsorvente do corante violeta cristal em solução sintética. A capacidade máxima de adsorção foi de aproximadamente 3,5 mg g⁻¹ para uma concentração inicial de corante de 12 mg L⁻¹, pH 7,5 e temperatura de 30°C

3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção fornece detalhes do mecanismo e desempenho do processo, pois descreve a velocidade de remoção do soluto pelo adsorvente, informa se o processo de adsorção será concluído ou não e determina a eficiência dos sistemas de adsorção. O estudo cinético relaciona o efeito do tempo nas interações entre o adsorvente e o adsorvato e tem por objetivo a correlação matemática dos dados experimentais, visando o estabelecimento de suposições sobre os fatores determinantes da velocidade de adsorção. A cinética de adsorção é dependente de algumas características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular e solubilidade), do adsorvente (natureza e estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração) (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

Segundo Ho e McKay (1999), o estudo da cinética de adsorção no tratamento de águas residuais é muito importante, pois fornece informações valiosas sobre os caminhos e mecanismos da reação, como a taxa de adsorção do soluto em soluções aquosas, a fim de projetar sistemas adequados para o tratamento por adsorção.

Diversos modelos cinéticos podem ser usados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. As equações matemáticas utilizadas para representar os modelos cinéticos delineiam o perfil de adsorção do soluto pelo adsorvente, permitindo assim um maior conhecimento do processo de adsorção (YENER *et al.*, 2006). Com a aplicação dos dados experimentais aos modelos matemáticos é possível determinar, por exemplo, as constantes cinéticas, a quantidade máxima de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente e os parâmetros energéticos entre a fase sólida e líquida (SING, 1982).

3.6.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

A equação cinética de pseudo-primeira ordem foi a primeira a descrever o processo de adsorção em sistemas sólido-líquido. A equação foi proposta por Lagergren em 1898, baseada na capacidade do sólido. Esse modelo considera que a velocidade de ocupação do sólido é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis na estrutura do adsorvente (HO, 2006; AKSU, 2004).

Segundo Witek-Krowiak *et al.* (2011), a utilização do modelo de pseudo-primeira ordem para a predição da cinética de bioadsorção não é adequada para todo o período de sorção, uma vez que o modelo funciona bem apenas na região onde o processo de bioadsorção ocorre rapidamente.

O modelo de pseudo-primeira ordem é expresso em sua forma linear pela Equação 1 (RAMARAJU *et al.*, 2014).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (1)$$

Sendo:

q_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t : concentração de adsorvato no instante t (mg g^{-1})

k_1 : constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

3.6.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem assume que o processo é de natureza química e ocorre devido a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO e McKAY, 1999). A maioria dos processos de adsorção se adequam melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, representado na sua forma linear pela Equação 2 (RAMARAJU *et al.*, 2014).

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

Sendo:

q_e : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t : quantidade de adsorvato removido no instante t (mg g^{-1})

k_2 : constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

3.6.3 Modelo Cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich (Equação 3) foi proposto por Roginsky e Zeldovich em 1934. Esse modelo foi desenvolvido inicialmente para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um sólido. No entanto, essa equação tem sido bastante aplicada na adsorção de diferentes compostos em meio líquido, como no processo de adsorção de corantes a partir de soluções aquosas (HO e McKay, 2006; WITEK-KROWIAK *et al.*, 2011).

$$q_t = A + B \ln(t) \quad (3)$$

Em que:

q_t : quantidade de material adsorvido no instante t (mg g^{-1})

A: constante que corresponde a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)

B: constante que indica o número de sítios adequados para a adsorção, que está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da adsorção (g mg^{-1}).

3.6.4 Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula

O modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 4), derivado da lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido, que circunda o adsorvente, é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG; AL-DURI, 2005).

A expressão matemática utilizada para estudar o modelo cinético de difusão intrapartícula está apresentada na Equação 4.

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C_i \quad (4)$$

Em que:

q_t : quantidade de material adsorvido no instante t (mg g^{-1})

k_i : constante de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite, isto é, quanto maior o valor de C , maior o efeito da camada limite (mg g^{-1}) (HAN *et al.*, 2010).

Se a difusão intrapartícula for o único mecanismo que controla o processo de adsorção, um gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ resultaria em uma relação linear passando pela origem. Caso contrário, se forem obtidos gráficos multilíneares então duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção de superfície externa ou etapa de adsorção instantânea. A segunda é a fase de adsorção gradual onde a difusão

intrapartícula é limitada e a terceira é o estágio final de equilíbrio quando a difusão intrapartícula começa a reduzir, devido a baixa concentração de soluto na solução e a menor quantidade de sítios ativos de adsorção disponíveis (RAMARAJU *et al.*, 2014).

3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As condições de equilíbrio são requisitos básicos nos processos que utilizam a adsorção para a remoção de poluentes orgânicos. Estas condições são obtidas pelas isotermas de adsorção, que são equações matemáticas que expressam a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido (q_e) e a concentração de adsorvato que permanece na solução (C_{eq}) a uma dada temperatura constante (McCABE *et al.*, 2005).

A correlação dos dados experimentais de equilíbrio aos modelos matemáticos é imprescindível para a interpretação e previsão do processo de adsorção. As isotermas de adsorção são importantes para avaliar a capacidade dos materiais como adsorventes para diferentes tipos de soluto. Além disso, são essenciais para a otimização do uso de adsorventes, pois indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e dão uma estimativa da quantidade máxima de adsorvato que o adsorvente adsorverá (AHMED; DHEDAN, 2012).

As formas típicas das isotermas são apresentadas como gráficos aritméticos, conforme a Figura 2, em que a concentração de equilíbrio (C_e) é dada em mg L^{-1} e a quantidade de adsorvato retido no adsorvente (Q_e) em mg g^{-1} (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

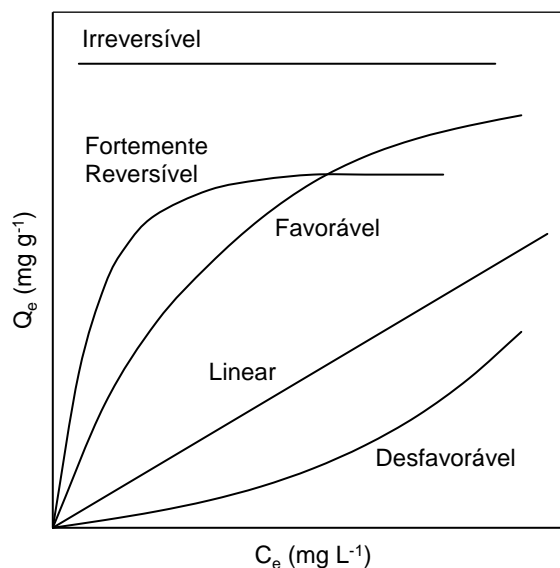


Figura 2 – Formas típicas das isotermas de adsorção

Fonte: Adaptado de McCabe *et al.* (2005).

A isoterma linear considera que a quantidade de soluto adsorvido é proporcional à concentração no fluido. As isotermas convexas são favoráveis, uma vez que grandes quantidades de soluto podem ser obtidas a baixas concentrações no fluido. É irreversível quando a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente é muito elevada e por isso há um aumento inicial rápido. As isotermas côncavas são desfavoráveis, pois necessitam de altas concentrações de soluto para baixas concentrações de adsorvato no sólido (McCABE *et al.*, 2005).

Diversos modelos matemáticos foram propostos para descrever os dados de equilíbrio de adsorção, dentre eles cita-se o de Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Emmett e Brunauer.

3.7.1 Isoterma de Langmuir

O modelo da isoterma de Langmuir é o mais utilizado na maioria dos estudos de adsorção, baseia-se na ideia de que a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e ocorre em sítios específicos sem interação com as moléculas do soluto. A isoterma de Langmuir assume que a adsorção máxima ocorre quando uma monocamada de moléculas de adsorvato cobre completamente a

superfície das partículas do adsorvente, que contém um número finito de sítios idênticos. Essa isoterma é do tipo favorável e descreve relativamente bem a adsorção química em superfícies sólidas (DADA *et al.*, 2012).

A representação matemática do modelo de Langmuir é expressa em sua forma não linear pela Equação 5 (AHMED; DHEDAN, 2012).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5)$$

Sendo:

q_e : quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})

q_m : capacidade máxima de adsorção por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1})

k_L : constante da isoterma de Langmuir relativa a taxa de adsorção (L mg^{-1})

C_e : concentração do adsorvato na solução em equilíbrio (mg L^{-1}).

Outra característica essencial do modelo de Langmuir é o fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L), calculado pela Equação 6. Esse parâmetro determina se o comportamento da isoterma de adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (EL-SADAAWY; ABDELWAHAB, 2014).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

Em que:

C_0 : concentração inicial de maior valor (mg L^{-1});

K_L : constante de adsorção de Langmuir (L mg^{-1})

3.7.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve uma adsorção em multicamadas e geralmente é empregado em sistemas heterogêneos. Na isoterma de Freundlich não

existe um fator limitante de saturação da superfície durante o processo de adsorção, o modelo permite a existência de uma cobertura infinita (WAN NGAH; HANAFIAH, 2008).

O modelo matemático da isoterma de Freundlich é descrito pela Equação 7 (AHMED; DHEDAN, 2012).

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Sendo:

q_e : quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})

k_F : constante da isoterma de Freundlich que representa a capacidade de adsorção (mg g^{-1})

n : constante da isoterma de Freundlich relacionada a intensidade de adsorção

C_e : concentração do adsorvato na solução em equilíbrio (mg L^{-1}).

3.7.3 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin é uma equação de dois parâmetros e contém um fator que leva em consideração as interações entre o adsorvato e o adsorvente (Equação 8). Desconsiderando concentrações extremamente baixas ou elevadas, o modelo assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento da superfície e a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação (EL-SADAAWY; ABDELWAHAB, 2014; DADA *et al.*, 2012).

$$q_e = B \ln(k_T C_e) \quad (8)$$

Sendo:

B : constante de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios (J mol^{-1})

k_T : constante de equilíbrio de ligação ($L\ mg^{-1}$).

3.7.4 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio em processos adsorptivos em uma ampla faixa de concentrações, tanto em sistemas homogêneos quanto heterogêneos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Essa isoterma reúne características do modelo de Langmuir e Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e do segundo em altas concentrações, quando β tende a 0 (FOO; HAMEED, 2010).

O modelo da isoterma de Redlich-Peterson é apresentado na Equação 9:

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (9)$$

Sendo:

k_R ($L\ mg^{-1}$) e a_R ($L\ mg^{-1}$) $^\beta$: constantes de Redlich-Peterson

β : expoente do modelo de Redlich-Peterson.

3.7.5 Modelo de Dubinin e Radushkevich

O modelo matemático da isoterma de Dubinin-Radushkevich (Equação 10) é similar ao modelo de Langmuir, mas não assume uma superfície homogênea e geralmente é usado para distinguir o tipo de adsorção, mediante o uso da energia livre média por molécula adsorvida (E) (DADA *et al.*, 2012).

$$q_e = q_s \exp(-k_{ad} \varepsilon^2) \quad (10)$$

Em que:

q_e : quantidade de adsorvato removida por grama de adsorvente (mol g^{-1})

q_s : constante de Dubinin-Radushkevich que corresponde a capacidade teórica de adsorção (mol g^{-1})

k_{ad} : constante relacionada a energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{KJ}^{-2}$)

ε : potencial de Polanyi (KJ mol^{-1}).

O potencial ε é representado pela Equação 11.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (11)$$

Em que:

R: constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3} \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T: temperatura absoluta (K)

C_e : concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}).

A energia média de adsorção (Equação 12), obtida por esse modelo, se refere a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. A magnitude do parâmetro E é utili para estimar o tipo de adsorção, considerando que o valor de E abaixo de 8 KJ mol^{-1} indica que o processo adsortivo é de natureza física, enquanto que para valor maior do que 8 KJ mol^{-1} a adsorção é química (FÁVERE *et al.*, 2010).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad (12)$$

Em que: B_{DR} se refere a constante isotérmica (K_{ad}).

3.8 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos auxilia na caracterização processo de adsorção, pois, dentre outras coisas, permite determinar se o processo é espontâneo, se é regido por contribuições entálpica ou entrópica e fornece informações sobre a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Os parâmetros termodinâmicos mais amplamente explorados são: variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), variação da entalpia (ΔH°) e variação da entropia (ΔS°) (LIMA *et al.*, 2014).

A variação da energia livre de Gibbs para o processo de adsorção pode ser obtida usando a Equação 13 (OGUNTMEIN, 2015).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (13)$$

A variação de entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) podem ser calculadas, utilizando a Equação de Van't Hoff (Equação 14), a partir da inclinação e do coeficiente linear, respectivamente, da reta da relação $\ln K_d$ versus $1/T$ (OGUNTMEIN, 2015).

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

Sendo:

K_d : constante de equilíbrio do processo de adsorção em temperaturas determinadas

R: constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3} \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T: temperatura da solução (K).

Valores positivos para ΔH° indicam um processo endotérmico, que ocorre com absorção de energia. Por outro lado, valores negativos para ΔH° sugerem um processo exotérmico com liberação de energia. Valores negativos para ΔG° acompanhados de valores positivos para ΔS° indicam que o processo de adsorção é espontâneo, termodinamicamente favorável e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato. Além disso, valores positivos de ΔS° sugerem um aumento da entropia na

interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente (LIMA *et al.*, 2014).

4 MATERIAL E MÉTODOS

As etapas experimentais deste estudo foram realizadas no Laboratório de Águas, Efluentes e Emissões e no Laboratório de Biotecnologia e Saneamento Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Medianeira, Paraná, Brasil.

4.1 PREPARO DO CORANTE E METODOLOGIA ANALÍTICA

Os ensaios foram realizados com soluções sintéticas reconstituídas a partir de amostra de corante comercial Reativo Azul 5G da marca Texpal, fornecidos por uma indústria têxtil localizada no município de São Miguel do Iguacu, Paraná. A solução estoque utilizada foi preparada em concentração de 1000 mg L^{-1} , obtida pela dissolução de corante em pó concentrado em água destilada. Com a solução estoque foram preparadas as demais soluções de trabalho em diferentes concentrações.

O pH das soluções foi medido e ajustado em potenciômetro de bancada da marca Hanna, modelo pH 21. Para o ajuste utilizou-se solução de ácido clorídrico (HCl, Vetec) e hidróxido de sódio (NaOH, Biotec) $0,1\text{M}$ e 1M .

Para a determinação do comprimento de onda de máxima absorção do corante foi realizada uma varredura ao longo da faixa espectral do visível (400 a 700 nm), utilizando o Espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS de varredura com feixe duplo, marca PerkinElmer, modelo Lambda 45.

Determinado o comprimento de onda, foi construída a curva de calibração do corante por meio do preparo de soluções com concentrações conhecidas ($2,5$ a 30 mg L^{-1}) e da leitura das respectivas absorbâncias. Com os valores obtidos de absorbância, foi plotado o gráfico de concentração versus absorbância e utilizando a equação da reta foi possível quantificar a concentração final das soluções após a adsorção.

4.2 COLETA, PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

Os bioissorventes foram selecionados em função da disponibilidade e abundância na região oeste do Paraná, sendo eles: serragem de madeira e casca de soja. As serragens foram obtidas em uma indústria moveleira e as cascas de soja em uma agroindústria alimentícia, ambas localizadas no oeste do Paraná, nos municípios de Medianeira e Céu Azul, respectivamente.

Os bioissorventes foram lavados com sucessivos enxagues em água destilada e secos em estufa (marca Quimis) a 60°C por um período de 24 horas. Em seguida a biomassa foi triturada, separada granulometricamente com sistema de peneiras Tyler e armazenada para posterior utilização.

Além dos bioissorventes in natura também foram testadas biomassas modificadas, que receberam tratamento químico com ácido fosfórico (H_3PO_4 , Vetec) 0,1 M. Os bioissorventes limpos e peneirados na granulometria desejada ficaram em contato com o ácido por 24 horas e após esse período foram lavados em água destilada para remoção do excesso da solução ácida. Por fim, prosseguiu-se com a secagem dos bioissorventes pré-tratados a 60°C por 24 h em estufa.

Em termos de caracterização dos bioissorventes, foram investigadas características físicas, químicas e estruturais. Foram realizadas análises físico-químicas para determinação do teor de umidade (Método 012/IV), cinzas (Método 018/IV) e matéria orgânica volátil, conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008), além da densidade aparente. Os experimentos foram realizados em triplicata, sendo apresentados os resultados médios.

O ensaio da caracterização de umidade foi realizado pelo método de secagem direta em estufa a 105°C pelo princípio de perda por dessecação. O teor de cinzas e de matéria orgânica volátil foi determinado por incineração com aquecimento da amostra a 550°C em mufla, marca Jung, modelo LF0612. A densidade aparente foi determinada por meio da relação massa/volume do bioissorvente em uma proveta. As amostras foram introduzidas em uma proveta de 50 mL e esta foi submetida a leves batidas laterais até não mais se observar variação no volume, e este foi medido. O conjunto foi pesado em balança analítica e o peso da proveta foi diminuído, para se obter a massa de bioissorvente (LIMA; MARSHALL, 2005; GRATUITO *et al.*, 2008).

A caracterização das cargas superficiais dos bioissorventes foi realizada determinando-se o pH_{PCZ} das biomassas in natura e pré-tratadas. Para isso, adicionou-se 0,5 g do bioissorvente em 50 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl, Vetec) a 0,1 M, sob condições de pH inicial de 2 a 9, ajustados com solução de ácido clorídrico (HCl, Vetec) 0,1 M, para os valores na faixa ácida, e hidróxido de sódio (NaOH, Biotec) 0,1 M para valores de pH básico. Após 24 h de agitação em incubadora *Shaker* modelo LAC – 2000 da marca Lactea, a 30°C e 200 rpm, as amostras foram centrifugadas (centrífuga CELM - 287), a leitura do pH final foi realizada e os valores obtidos foram expressos em um gráfico da variação do pH em função do pH inicial, sendo o pH_{PCZ} correspondente ao valor que intercepta o eixo x, ou seja, quando a variação do pH atingiu valor nulo (CALVETE *et al.*, 2009). Os ensaios foram realizados em triplicata, sendo apresentados os valores médios.

Na caracterização estrutural foram analisados os grupos funcionais presentes na estrutura dos bioissorventes in natura, utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IV). As análises foram realizadas no espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Frontier, na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , a partir da técnica de reflectância total atenuada (ATR), empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). A interpretação dos espectros foi feita com o auxílio das tabelas de correlação simplificada, utilizando como referência Pavia *et al.* (2012).

Os grupos ácidos e básicos dos bioissorventes foram avaliados pelo método de Boehm (2002), que consiste em pesar 1 g de adsorvente em duplicata, uma quantidade foi usada para determinar os grupos ácidos e a outra para os grupos básicos. O adsorvente foi colocado em um Erlenmeyer com 50 mL de NaOH 0,1 M e o outro com 50 mL de HCl 0,1 M, os quais foram vedados com plástico filme. As misturas foram mantidas a agitação (200 rpm) e temperatura (30 °C) constantes durante 24 h. Posteriormente, as amostras foram filtradas e uma alíquota de 10 mL de cada solução foi titulada com as correspondentes soluções padrão 0,1 M de HCl e NaOH. A titulação foi conduzida potenciometricamente. Os grupos básicos foram determinados aplicando a Equação 15.

$$G_{básicos} = \frac{V_t N_b (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (15)$$

Sendo:

V_{am} e V_b : volumes da solução padrão de NaOH 0,1 mol L⁻¹ gastos na titulação da amostra e na titulação do branco (mL);

V_t : volume de HCl 0,1 mol L⁻¹ adicionado a amostra (mL);

V_{al} : volume de alíquota retirada após filtração (mL);

N_b : concentração de NaOH (mol L⁻¹)

Para determinar os grupos ácidos, os termos V_{am} e V_b entre parênteses terão as suas posições trocadas, conforme a Equação 16.

$$G_{\text{ácidos}} = \frac{V_t N_b (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (16)$$

Sendo:

V_{am} e V_b : volumes da solução padrão de HCl 0,1 mol L⁻¹ gastos na titulação da amostra e na titulação do branco (mL);

V_t : volume de NaOH 0,1 mol L⁻¹ adicionado a amostra (mL);

V_{al} : volume de alíquota retirada após filtração (mL);

N_b : concentração de HCl (mol L⁻¹)

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G

Os parâmetros experimentais utilizados nos ensaios de adsorção foram determinados em testes preliminares, conduzidos em batelada e duplicata, com os bioissorventes selecionados. A granulometria dos bioissorventes, o pH das soluções aquosas de corante e o pré-tratamento de ativação (tratamento ácido) foram avaliados para identificar possíveis alterações nas propriedades dos bioissorventes em função da forma de processamento. Os demais parâmetros como massa de adsorvente, concentração de corante, tempo de contato, temperatura e velocidade de agitação foram selecionados com base em estudos existentes sobre bioissorção (SHARMA;

UPADHYAY, 2011; HEBEISH *et al.*, 2011; KHATTRI; SINGH, 2012; KLEN *et al.*, 2012; RECH, 2014; HONORIO *et al.*, 2016).

4.3.1 Efeito do pH da Solução de Corante na Capacidade Adsorativa

A fim de obter as condições ideais para o processo de adsorção foram realizados testes em função do pH das soluções aquosas de corante Reativo Azul 5G, utilizando biomassas in natura de casca de soja e serragem. Para a execução dos testes foram avaliadas condições de pH estabelecidas de acordo com os valores do pH_{PCZ} de cada biossorvente. O pH das soluções foi ajustado utilizando-se NaOH (Alphatec, 0,1 M) e HCl (Alphatec, 0,1 M).

Ainda, em termos de condições experimentais, foram testados 0,5 g de biossorvente em 50 mL de solução com concentração inicial de 20 mg L⁻¹. O tempo de agitação foi de 2 h, a temperatura de 30°C e a velocidade de agitação de 200 rpm. Após o tempo de contato as amostras foram centrifugadas (3 min a 2600 rpm), as absorbâncias foram lidas e as concentrações finais de corante determinadas.

4.3.2 Efeito da Granulometria do Biossorvente na Capacidade Adsorativa

As biomassas in natura de casca de soja e serragem, preparadas conforme o item 4.2, foram classificadas granulometricamente utilizando sistema de peneiras Tyler de abertura 9, 16 e 32 mesh.

Neste teste, avaliou-se a influência do tamanho das partículas no processo de adsorção para partículas com diâmetro médio de 0,5 a 1,00 mm e 1 a 2 mm. Em cada erlenmeyer foram adicionados 50 mL de solução de corante (20 mg L⁻¹ e pH 2) e 0,5 g de biomassa in natura proveniente dos dois grupos anteriormente citados. O tempo de agitação foi de 2 h, a temperatura de 30°C e a velocidade de agitação de 200 rpm. Por fim, as amostras foram centrifugadas (3 min a 2600 rpm) e as concentrações finais de corante determinadas.

4.3.3 Efeito do Pré-Tratamento Químico do Biossorvente na Capacidade Adsorptiva

O pré-tratamento químico da biomassa teve a finalidade de verificar um possível aumento na capacidade de adsorção. Assim, foi possível avaliar a influência do pré-tratamento ácido (H_3PO_4) e a ausência de pré-tratamento no processo de biossorção do corante Reativo Azul 5G.

Para isso, foram adicionadas 0,5 g de biomassa (in natura e pré-tratada) em 50 mL de solução de corante (20 mg L^{-1} e pH 2). As demais condições experimentais utilizadas foram tempo de agitação de 2 h, temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 200 rpm. Após a condução dos testes as amostras foram centrifugadas e as concentrações finais de corante determinadas.

4.3.4 Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção teve como objetivo a determinação do tempo de equilíbrio do processo. Para tanto, foram colocados 10 g de biossorvente em contato com 1 L de solução de corante com concentração de 100 mg L^{-1} e pH 2. As amostras foram submetidas a agitação orbital no Shaker à temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 200 rpm.

Alíquotas de 5 mL de amostra foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados, de 5 a 480 min. Para a análise da concentração de corante remanescente, as soluções foram centrifugadas à 2600 rpm por 3 minutos e as leituras de absorbância realizadas em espectrofotômetro. Por fim, a curva cinética foi construída para a determinação do tempo de equilíbrio. A partir dos valores obtidos de concentração final, calculou-se a quantidade de corante adsorvido e porcentagem de remoção utilizando as Equação 17 e 18. Os ensaios foram realizados em batelada e duplicata.

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (17)$$

$$\% \text{rem} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (18)$$

Sendo:

q_e : quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1})

m : massa do adsorvente (g)

C_0 : concentração inicial do corante na solução (mg L^{-1})

C_e : concentração de corante na solução em equilíbrio (mg L^{-1})

V : volume de solução utilizado (L).

Os dados experimentais da cinética de biossorção foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 1), pseudo-segunda ordem (Equação 2), Elovich (Equação 3) e difusão intrapartícula (Equação 4), utilizando o método de ajuste linear dos parâmetros no *software* Microsoft Excel.

4.3.5 Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção do corante Reativo Azul 5G foram adicionados em frascos erlenmeyer 0,5 g de biomassa em 50 mL de solução de corante com diferentes concentrações iniciais (20 a 240 mg L^{-1}). As isotermas foram determinadas em condições de pH 2, nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, com agitação de 200 rpm em um período de 24 h. Posteriormente, as soluções foram centrifugadas (3 min a 2600 rpm) e as leituras de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro para a determinação das concentrações finais de corante na solução.

Por meio das Equações 17 e 18 foram calculadas a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_{eq}) e as porcentagens de remoção do corante. Os dados de equilíbrio obtidos foram ajustados aos modelos matemáticos das isotermas de Langmuir (Equação 5), Freundlich (Equação 7), Temkin (Equação 8), Dubinin-Radushkevich (Equação 10) e Redlich-Peterson (Equação 9), empregando o método de ajuste não-linear pelo *software* OriginPro 8.0.

4.3.6 Termodinâmica de Adsorção

Para verificar o efeito da temperatura no processo de adsorção do corante reativo Azul 5G sobre a superfície dos bioissorventes, os parâmetros termodinâmicos variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), variação da entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) foram calculados a partir dos resultados obtidos nas isotermas de adsorção para diferentes temperaturas (25, 35 e 45°C), utilizando as Equações 13 e 14, respectivamente.

4.4 ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS BIOISSORVENTES PROPOSTOS E UM ADSORVENTE COMERCIAL

A fim de comparar o potencial dos bioissorventes casca de soja e serragem na remoção do corante Reativo Azul 5G, foram realizados testes experimentais de adsorção com o adsorvente comercial carvão ativado granular (Marca Dinâmica). Foram utilizadas as mesmas condições experimentais dos testes da cinética e das isotermas de bioissorção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR E CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G

A partir da análise do espectro de absorção molecular ao longo da faixa de 400 a 700 nm pode-se determinar o comprimento de onda de máxima absorção para o corante Reativo Azul 5G. O Gráfico 1 representa o espectro UV-Vis do corante, no qual verifica-se que a banda com o pico máximo de absorção ocorreu a 589 nm.

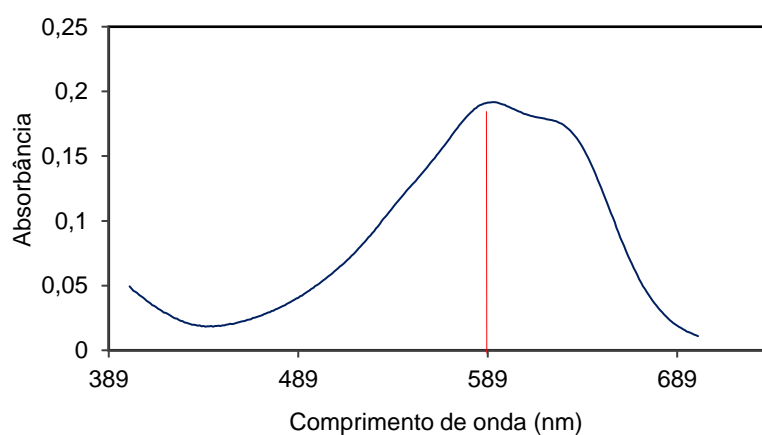


Gráfico 1 – Varredura espectral do corante reativo Azul 5G
Fonte: Autoria própria.

Uma vez determinado o comprimento de onda de máxima absorção foi possível obter as curvas de calibração para o corante e fazer as leituras das absorbâncias dos ensaios realizados. No Gráfico 2 pode ser observada uma das curvas de calibração preparadas.

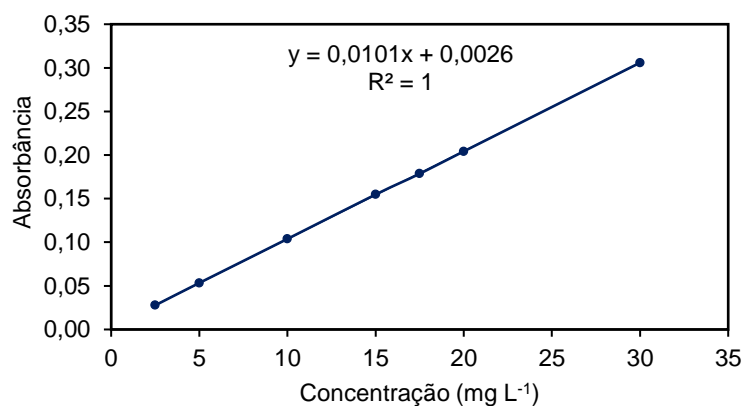


Gráfico 2 – Curva de calibração para o corante reativo Azul 5G
 $\lambda = 589 \text{ nm}$
Fonte: Autoria própria.

A curva apresentou uma boa linearidade de absorbância em relação a concentração, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 1. Ressalta-se que a faixa de R^2 obtida nas curvas de calibração utilizadas foi de 0,9989 a 1.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

Para caracterização da casca de soja e da serragem foram realizadas análises físico-químicas e estruturais do teor de umidade, densidade aparente, cinzas, matéria orgânica volátil, pH_{PCZ} , sítios ácidos e básicos e grupos funcionais.

5.2.1 Umidade, Densidade Aparente, Cinzas e Matéria Orgânica Volátil

Os resultados obtidos das análises físico-químicas dos bioissorvente produzidos a partir dos resíduos casca de soja e serragem são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Características físico-químicas dos biossorventes.

Parâmetro	Casca de soja (%)	Serragem (%)
Umidade	8,13	7,68
Densidade aparente	0,22	0,14
Cinzas	3,00	0,94
Matéria orgânica volátil	4,45	4,57

Fonte: Autoria própria.

A casca de soja e a serragem apresentaram baixo teor de umidade com resultados semelhantes, de 8,13 e 7,68%, respectivamente. As amostras também apresentaram baixo teor de cinzas, 3% para casca de soja e 0,94% para serragem, o que é um fator positivo visto que um alto teor de cinzas diminui as propriedades adsorptivas dos biossorventes. A matéria mineral causa um efeito dielétrico sobre o processo de adsorção, adsorvendo, preferencialmente, água devido ao caráter hidrofílico do material, permanecendo a molécula do corante em água. Assim, o conteúdo de matéria mineral é uma das características do adsorvente que influencia no processo de adsorção (MORENO-CASTILLA, 2004).

Gorgievski *et al.* (2013) analisaram o teor de umidade e cinzas do biossorvente produzido a partir de palha de trigo e os valores encontrados foram de 7,23 e 6,2%, respectivamente. Braz e Crnkovic (2014) caracterizaram difentes tipos de biomassas lignocelulosicas, sendo que para serragem de pinho o teor de umidade foi de 6,90% e de cinzas 4,71%. Costa *et al.* (2015) encontraram um teor de cinzas de 6,7% para o carvão ativado produzido a partir de casca de nozes sem tratamento químico. Como pode ser observado, em todos os casos o teor de umidade foi próximo ao dos biossorventes analisados neste estudo e o conteúdo de cinzas foi superior.

5.2.2 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} é o valor de pH que corresponde ao equilíbrio entre as cargas superficiais positivas e negativas do adsorvente, ou seja, é o valor no qual a carga superficial do adsorvente é neutra (MIMURA *et al.*, 2010). De acordo com Tagliaferro *et al.* (2011), em soluções com pH acima do pH_{PCZ} o adsorvente apresenta carga

superficial negativa, favorecendo a adsorção de cátions, enquanto que em pH abaixo do pH_{PCZ} , o adsorvente possui carga positiva, favorecendo a adsorção de ânions.

Os resultados obtidos para o pH_{PCZ} dos biossorventes são apresentados nos Gráficos 3 e 4. Para a a casca de soja o pH_{PCZ} foi de 2,7 para a biomassa pré-tratada e 5,4 para a biomassa in natura (Gráfico 3).

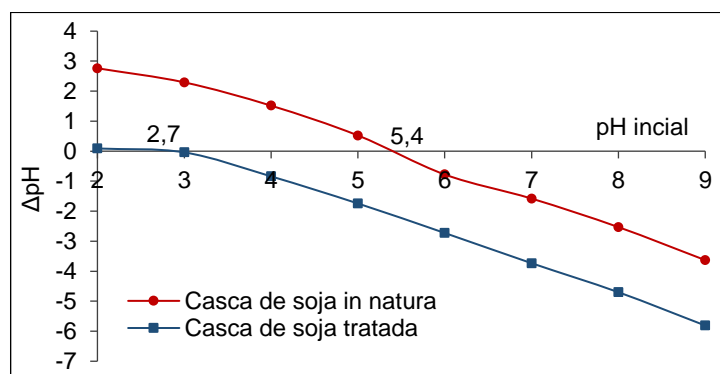


Gráfico 3 – Valor do pH_{PCZ} do biossorvente casca de soja
Fonte: Autoria própria.

A serragem de madeira apresentou um pH_{PCZ} de 4,06 para a biomassa tratada e 6,47 para a biomassa in natura, conforme o Gráfico 4.

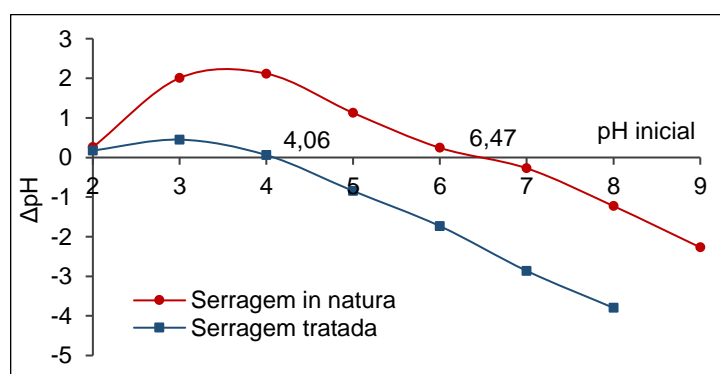


Gráfico 4 – Valor do pH_{PCZ} do biossorvente serragem
Fonte: Autoria própria.

Devido ao caráter aniônico do corante reativo Azul 5G, a adsorção será favorecida em valores de pH inferiores a 2,7 (biomassa tratada) e 5,4 (biomassa in

natura) para o bioissorvente casca de soja e valores de pH abaixo de 4,06 (biomassa tratada) e 6,47 (biomassa in natura) para serragem. Esses resultados mostram que a serragem apresenta uma maior faixa de pH que favorece a adsorção de corantes reativos, tanto para biomassa in natura quanto para biomassa tratada.

5.2.3 Determinação dos Sítios Ácidos e Básicos dos Bioissorventes

Os grupos básicos e ácidos, que incluem grupos como carboxilatos, lactânatos e fenólicos, presentes nas biomassas investigadas, foram determinados utilizando o método proposto por Boehm (2002) e os resultados são destacados na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização dos grupos superficiais ácidos e básicos dos bioissorventes pelo método de Boehm.

Grupos (mEq g ⁻¹)	Bioissorvente	
	Casca de soja	Serragem
Ácidos	4,5	4,9
Básicos	3,9	4

Fonte: Autoria própria.

Considerando os resultados da Tabela 2, verifica-se que as concentrações de grupos ácidos e básicos para os dois bioissorventes são semelhantes. A caracterização ácido-base confirmou o estudo do pH_{PCZ}, visto que, apesar da pequena diferença entre as concentrações de grupos ácidos e básicos, tanto para a casca de soja quanto para serragem, existem mais sítios ácidos disponíveis na superfície dos bioissorventes, sendo 4,5 mEq g⁻¹ para a casca de soja e 4,9 mEq g⁻¹ para a serragem.

Segundo Rodríguez-Estupiñan *et al.* (2013), a química superficial de um adsorvente é um fator importante no processo de adsorção de um contaminante em solução aquosa, pois determina o comportamento do adsorvente frente ao adsorvato. No caso deste estudo, a maior quantidade de grupos ácidos em relação aos básicos, na superfície dos bioissorventes, é uma característica positiva que favorece o processo de adsorção, considerando que o corante reativo Azul 5G é aniônico.

5.2.4 Espectroscopia de Infravermelho dos Biossorventes Casca de Soja e Serragem

Os espectros de infravermelho dos biossorventes casca de soja e serragem in natura foram determinados para identificar os grupos funcionais, presentes na superfície dos biossorventes, capazes de adsorver os íons de corante. O espectro de FT-IR da casca de soja in natura é apresentado no Gráfico 5, no qual pode-se observar a presença das seguintes bandas: 3287, 2924, 2854, 1635, 1537, 1404, 1234 e 1028 cm^{-1} .

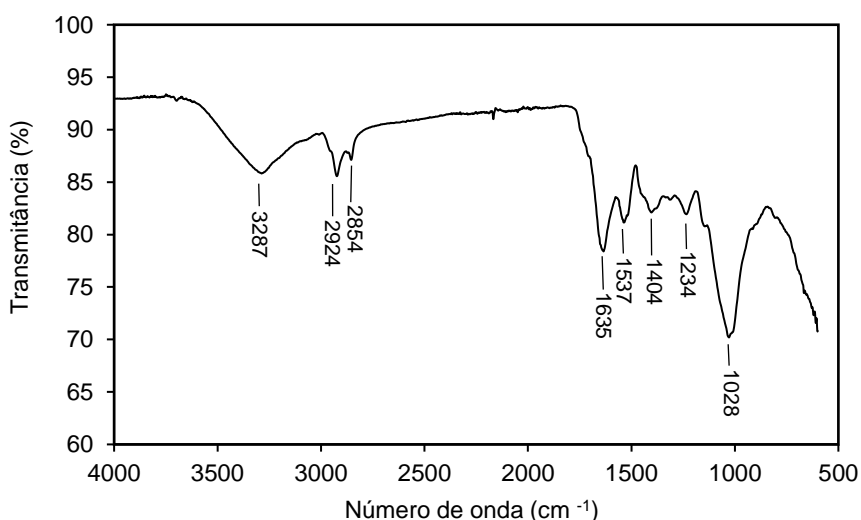


Gráfico 5 - Espectro no infravermelho do biossorvente casca de soja in natura
Fonte: Autoria própria.

No espectro FT-IR obtido para a serragem in natura (Gráfico 6) constatou-se a presença das seguintes bandas: 3330, 2891, 1635, 1506, 1454, 1420, 1370, 1318, 1231 e 1029 cm^{-1} .

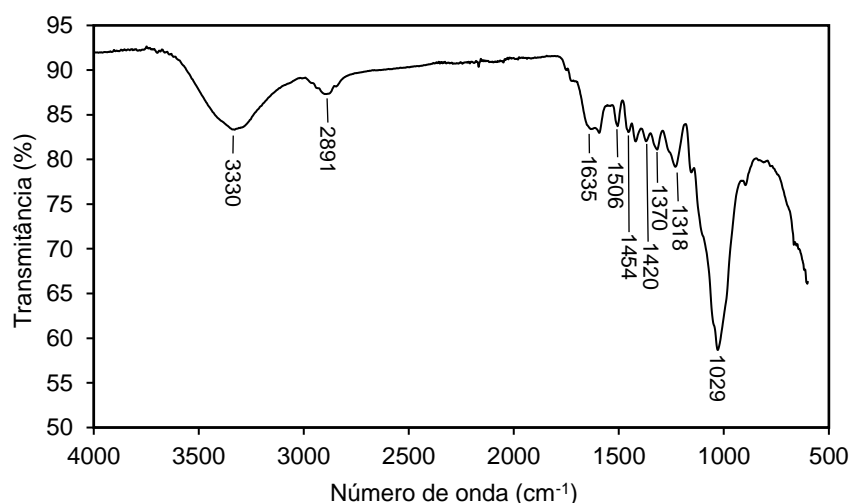


Gráfico 6 - Espectro no infravermelho do biossorbente serragem in natura
Fonte: Autoria própria.

Analisando-se os espectros da casca de soja e da serragem, verificou-se que ambos os biossorbentes apresentaram praticamente o mesmo conjunto de bandas. A presença de uma banda larga, de forte intensidade, em 3287 (casca de soja) e 3330 cm^{-1} (serragem), é um indicativo da existência de grupos hidroxila ligados na superfície dos biossorbentes. Essas bandas caracterizam às vibrações de estiramento simétrico de grupos OH presentes em celulose, lignina e água adsorvida na superfície dos biossorbentes (HAN *et al.*, 2010). As bandas fracas entre em 2924 e 2854 cm^{-1} são características de vibrações de estiramento de ligações C-H de cadeias alifáticas. A banda em 1635 cm^{-1} , com maior intensidade para casca de soja, pode ser atribuída ao grupo carbonila das funções amidas. As bandas entre 1537 e 1404 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos. Também foram observadas outras bandas de forte intensidade entre 1000 e 1300 cm^{-1} , que são atribuídas principalmente às vibrações de estiramento da ligação C-O presente tanto em compostos lignínicos quanto em celulósicos.

Resultados semelhantes aos deste estudo foram encontrados por Couto *et al.* (2012) no espectro FT-IR da serragem. Foi verificado a presença de uma banda larga situada em 3400 cm^{-1} atribuída ao estiramento de grupos O-H; uma banda fraca em 2930 cm^{-1} que caracteriza o estiramento de ligações C-H de carbono alifático; uma banda próxima a 1600 cm^{-1} relacionada ao estiramento C=C de grupos aromáticos e bandas entre 1000 e 1050 cm^{-1} associadas ao estiramento C-O de lignina, celulose

ou hemiceluloses. Khattri e Singh (2012) também observaram a presença do mesmo conjunto de bandas no espectro de infravermelho da serragem, ou seja, em 3525, 2908, 1639, 1512 e 1033 cm^{-1} .

Em relação ao espectro da casca de soja, observações análogas foram descritas por Honório *et al.* (2016). Segundo os autores o conjunto de bandas mostrado no espectro indica a presença de grupos funcionais comuns às substâncias como celulose, hemicelulose e lignina, que são os constituintes majoritários da casca de soja.

5.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G

5.3.1 Efeito do pH da Solução de Corante no Processo Adsorativo

O efeito do pH da solução sintética de corante foi avaliado somente para os bioadsorventes in natura, haja vista que esses apresentaram uma maior faixa de pH que favorece o processo de adsorção do corante, conforme os resultados do pH_{PCZ} . Foram testados valores de pH abaixo do pH_{PCZ} encontrado para cada bioadsorvente.

No Gráfico 7 são apresentados os resultados da remoção de corante pelo bioadsorvente casca de soja em função do pH das soluções aquosas.

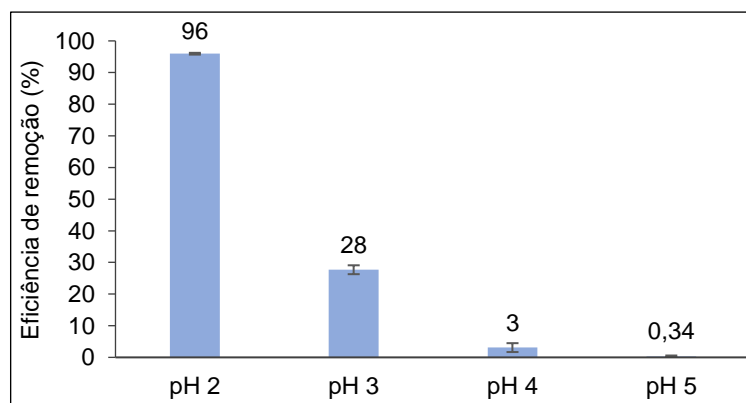


Gráfico 7 – Remoção do corante reativo Azul 5G pelo bioadsorvente casca de soja em função do pH da solução ($m = 0,5$ g, $V = 50$ mL, $C_0 = 20$ mg L^{-1} , $T = 30^\circ\text{C}$, 200 rpm, 2 h)

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado, a maior remoção de corante foi em condições de pH 2,0, com eficiência de 96%. A medida que o pH das soluções aumentou, conseqüentemente, houve uma diminuição na remoção do corante, sendo que no pH 3 a remoção foi de 28%, no pH 4 de 3% e no pH 5 praticamente não houve adsorção, apenas 0,34%.

Segundo Santhy e Selvapathy (2006), o pH da solução de adsorção influencia diretamente na remoção de corante, sendo que à medida que o pH é reduzido as cargas positivas da superfície do bioissorvente aumentam. Isso atrai as cargas negativas dos grupos funcionais presentes na estrutura molecular dos corantes reativos. De acordo com Oguntimein (2015), o pH inicial da solução de corante é um parâmetro que controla o processo de adsorção, pois afeta a carga superficial e o grau de dissociação dos grupos funcionais do adsorvente, além da estabilidade estrutural das moléculas de corante.

Honorio *et al.* (2016) verificaram o efeito do pH (1 a 12) da solução sintética de corante reativo Azul 5G (50 mL e 400 mg L⁻¹) na adsorção por casca de soja não processada (0,3 g) em temperatura de 30°C. Os autores observaram forte influência do pH no processo, já que as maiores remoções do corante foram em condições de baixo valor de pH (1 e 2), com quantidades adsorvidas de 58,716 e 60,440 mg g⁻¹, respectivamente. Para pH maior que 2 houve uma diminuição acentuada na remoção, alcançando um q_e de aproximadamente 5 mg g⁻¹, assim os autores concluíram que o pH 2 é o mais adequado para o processo de bioissorção do corante reativo Azul 5G.

Santhy e Selvapathy (2006) avaliaram o efeito do pH (1 a 10) na remoção dos corantes reativos laranja, vermelho e azul, utilizando carvão ativado produzido a partir do mesocarpo de coco. As maiores remoções dos três corantes foram em condições de pH 1 a 3, com eficiências de aproximadamente 90%. Com o aumento do pH para 4, as eficiências de remoção diminuíram para 70% e em pH 10 ficaram em torno de 60%. Por isso, os autores optaram por utilizar o pH 3 nos testes de adsorção. Esses resultados demonstram novamente a forte influência dos baixos valores de pH no processo de adsorção de corantes reativos por bioissorventes produzidos a partir de biomassas vegetais.

No Gráfico 8 são apresentados os resultados da remoção de corante pelo bioissorvente serragem de madeira. Novamente percebe-se que houve uma redução considerável na remoção de corante com o aumento do pH de 2 para 6. Os valores

de remoção foram de 83% em condições de pH 2, 75% em pH 3, 30% em pH 4 e 23% em pH 6.

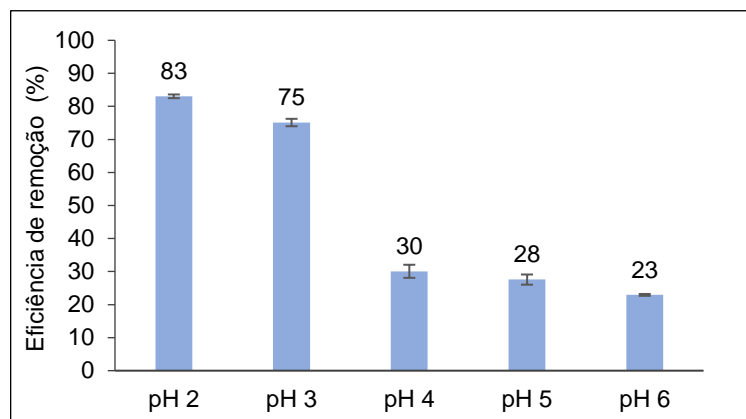


Gráfico 8 – Remoção do corante reativo Azul 5G pelo bioissorvente serragem em função do pH da solução ($m = 0,5$ g, $V = 50$ mL, $C_0 = 20$ mg L⁻¹, $T = 30^\circ\text{C}$, 200 rpm, 2 h)
Fonte: Autoria própria.

Os resultados também indicaram que em condições de pH 3, 4 e 5 a remoção de corante pelo bioissorvente serragem foi bem superior à encontrada pela casca de soja. Em pH 3 a serragem apresentou uma remoção de corante de 75% e a casca de soja 28%, no pH 4 as remoções foram de 30% para a serragem e 3% para a casca de soja e no pH 5 a remoção pela serragem foi de 28% enquanto para casca de soja foi 0,34%. Embora a serragem tenha apresentado uma boa remoção em ambos os valores de pH, 2 e 3, o pH escolhido para os testes posteriores de adsorção foi 2.

Resultados semelhantes aos encontrados neste estudo foram obtidos por Cardoso *et al.* (2011) ao analisarem a remoção dos corantes Reativo Vermelho 194 e Direto Azul 53, utilizando casca de cupuaçu como bioissorvente. Os autores avaliaram o efeito do pH (2 a 9) na porcentagem de remoção dos corantes em soluções com concentração inicial de 50 mg L⁻¹, temperatura de 25°C e tempo de contato de 48 h. Para ambos os corantes a porcentagem de remoção foi notavelmente diminuída com o aumento do pH, pois em pH 2 as eficiências foram superiores a 50% e em pH 4 inferiores a 15%, atingindo praticamente menos de 1% de remoção em pH de 6,5.

Oguntimein (2015) avaliou o efeito do pH (1,9 a 10) na bioissorção de corantes diretos em efluentes têxteis, a partir da casca de sementes de girassol tratada com NaOH. Foram testados 0,1 g de bioissorvente em 20 mL de solução de corante têxtil

com concentração de 7330 mg L^{-1} , por 120 minutos a 25°C . A máxima capacidade de adsorção, aproximadamente 180 mg g^{-1} , e eficiência de remoção (aproximadamente 70%) foram encontradas em pH 2,2. O autor verificou que em pH acima de 4 as eficiências de remoção foram inferiores a 20%.

5.3.2 Efeito do Pré-Tratamento dos Biossorventes na Capacidade Adsorativa

Como o pH_{PCZ} dos biossorventes pré-tratados foi 2,7 (casca de soja) e 4,06 (serragem), e considerando que a avaliação do efeito do pH para os biossorventes in natura mostrou uma maior remoção de corante em condições de pH 2, adotou-se esse valor de pH para a comparação da remoção de corante pelos biossorventes in natura e pré-tratados quimicamente.

A remoção de corante para os biossorventes in natura e pré-tratados está apresentada no Gráfico 9.

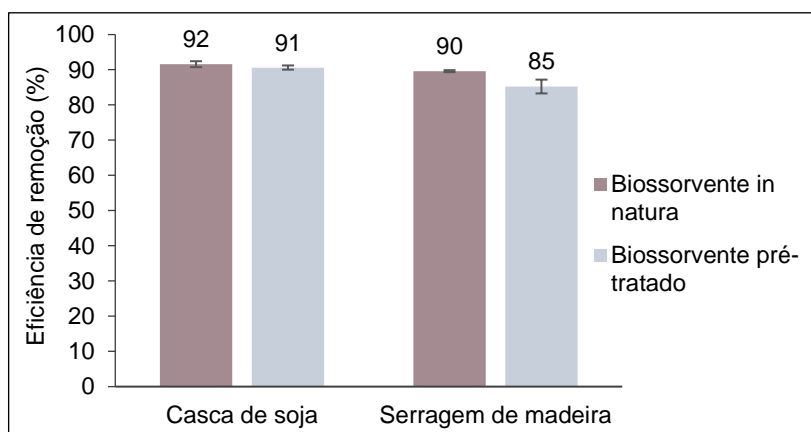


Gráfico 9 – Remoção de corante pelas biomassas de casca de soja e serragem em função do pré-tratamento do biossorvente ($m = 0,5 \text{ g}$, $V = 50 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH } 2$, 200 rpm , 2 h)
Fonte: Autoria própria.

Conforme o Gráfico 9, o comportamento de adsorção do corante Reativo Azul 5G pelos biossorventes in natura e pré-tratados foi semelhante. Contudo, as maiores

remoções de corante foram observadas pelas biomassas in natura, com 92% para a casca de soja e 90% para serragem.

Como o pré-tratamento avaliado não aumentou a capacidade de remoção do corante pelos bio sorventes, não há justificativa para efetuação desse procedimento. Portanto, pela facilidade, eficiência e viabilidade, visando à aplicação dos bio sorventes em escala real, os experimentos foram realizados utilizando a biomassa in natura.

5.3.3 Efeito da Granulometria dos Bio sorventes na Capacidade Adsorviva

Considerando que a adsorção é um fenômeno superficial, o tamanho das partículas do adsorvente pode alterar a capacidade de adsorção, pois quanto maior a área de contato do sólido maior é a taxa de remoção do adsorvato.

Os resultados de remoção de corante em função da granulometria da biomassa moída encontram-se no Gráfico 10.

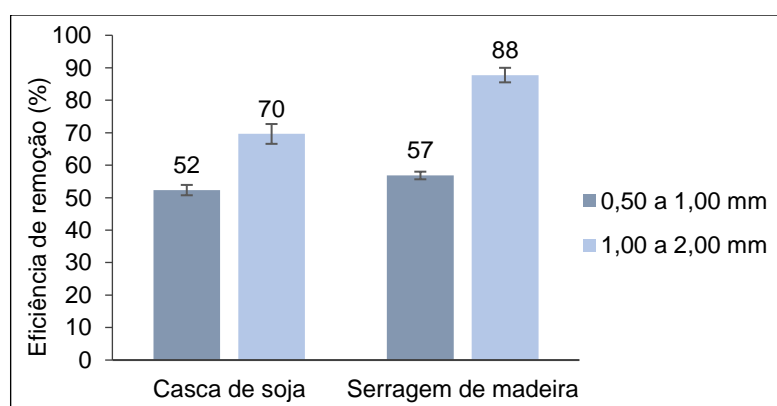


Gráfico 10 – Remoção de corante pelas biomassas de casca de soja e serragem em função da granulometria das partículas ($m = 0,5 \text{ g}$, $V = 50 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH } 2$, 200 rpm , 2 h)
Fonte: Autoria própria.

As diferenças entre as granulometrias avaliadas (0,50 a 1,00 e 1,00 a 2,00 mm) provocaram alterações na capacidade de adsorção. Contudo, tanto para a casca de soja quanto para a serragem, a maior área superficial das partículas com diâmetro

de 0,50 a 1,00 mm não foi suficiente para favorecer o processo de adsorção do corante, uma vez que as partículas com diâmetro de 1,00 a 2,00 mm apresentaram maiores taxas de remoção, sendo 70% para a casca de soja e 88% para serragem.

Segundo Ferrari (2009), a diminuição da partícula leva a um aumento na taxa de remoção do corante, entretanto, em alguns casos este aumento pode ser considerado insignificante. Ao avaliar a influência da granulometria, do pH da solução e da temperatura, o autor constatou que, em condições de pH 2 e concentração de corante de 70 mg L⁻¹, a remoção de corante foi semelhante para partículas com diâmetro de 0,17, 0,30 e 4,70 mm, com eficiências entre 75 e 78%.

Após a análise do efeito dos parâmetros granulometria do biossorvente, pH da solução e pré-tratamento da biomassa, foram definidas que as condições ideais para a maior remoção do corante reativo Azul 5G são: biomassas in natura, com partículas de 1 a 2 mm e pH da solução ajustado em 2.

5.3.4 Cinética de Adsorção do Corante Reativo Azul 5G

O efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção e eficiência de remoção do corante reativo Azul 5G pelos adsorventes casca de soja, serragem e carvão ativado granular (CAG) está apresentado no Gráfico 11 (a-b).

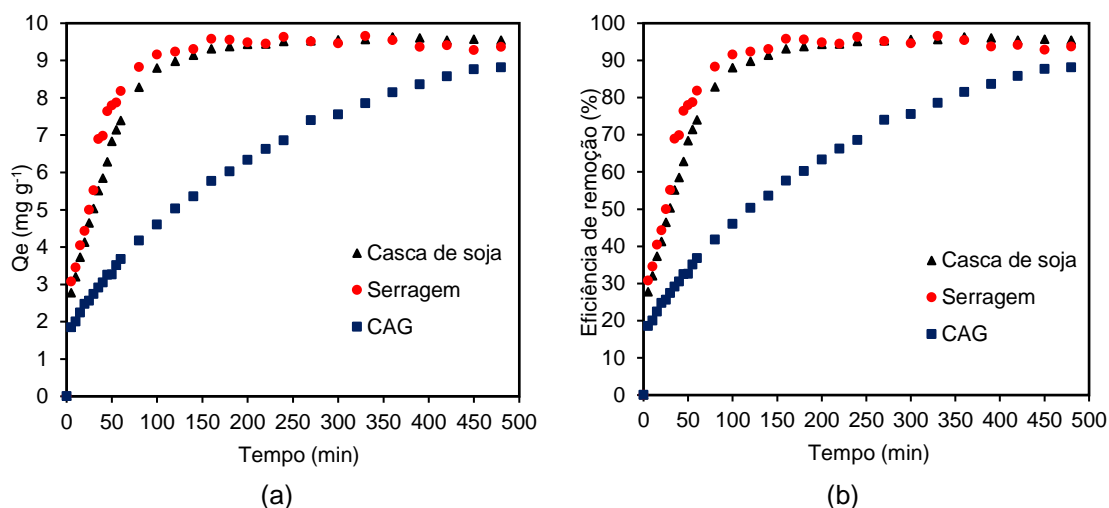


Gráfico 11 – Dados cinéticos de adsorção do corante reativo Azul 5G pelos adsorventes casca de soja, serragem e CAG ($m = 10$ g, $V = 1$ L, $C_0 = 100$ mg L⁻¹, $T = 30^\circ\text{C}$, pH 2, 200 rpm, 480 min)

Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados do Gráfico 11 (a, b), pode-se verificar que a adsorção do corante Reativo Azul 5G pelos biossorventes casca de soja e serragem tem um aumento relativamente rápido nos estágios iniciais seguido de uma etapa mais lenta até que a saturação seja atingida. Embora os biossorventes apresentaram resultados similares no início do processo de adsorção, a quantidade de corante adsorvida por grama de biossorvente foi maior para serragem em praticamente todos os tempos analisados. Em relação ao CAG as maiores diferenças de remoção foram constatadas nos tempos de 35 a 240 min.

É possível perceber ainda uma semelhança no comportamento dos biossorventes em relação a adsorção do corante, pois em ambos os casos verificou-se que no início do processo (5 min) a remoção de corante foi de aproximadamente 30% e partir de 100 min ocorreu pouca variação na quantidade adsorvida, indicando que o equilíbrio é atingido. Portanto, esse foi o tempo de equilíbrio estabelecido para a cinética de adsorção da casca de soja e da serragem, correspondendo a um q_e de 8,8 e 9,16 mg g⁻¹, respectivamente.

Além disso, os valores máximos de capacidade de adsorção e eficiência de remoção foram praticamente iguais e constatados em tempos muito próximos, em 360 min para casca de soja (9,63 mg g⁻¹ e 96% de eficiência) e 330 min para serragem (9,65 mg g⁻¹ e eficiência de 97%). Ainda, foi possível verificar que a forma contínua

das curvas de adsorção até a saturação sugere a formação de uma cobertura por monocamada do corante nas superfícies desses materiais (Hebeish *et al.*, 2011).

Ahmed e Dhedan (2012) estudaram a cinética de adsorção do corante Azul de Metileno, utilizando solução sintética de corante (50 mg L^{-1} e pH 7) e carvão ativado produzido a partir de resíduos da agricultura como adsorvente ($0,5 \text{ g L}^{-1}$). Os resultados encontrados foram semelhantes aos deste estudo, uma vez que foram observadas maiores taxas remoção de corante com o aumento do tempo de contato, com máxima adsorção (80 mg g^{-1}) em 4,5 h, correspondendo ao tempo de equilíbrio do processo. Também foi verificado um rápido aumento da quantidade adsorvida de corante na primeira hora do processo, sendo que essa adsorção rápida na fase inicial ocorre devido a maior força motriz que faz a transferência rápida de íons de corante para a superfície do adsorvente e ao fato que a maioria dos sítios ativos do adsorvente encontram-se inicialmente disponíveis.

O CAG apresentou um comportamento de remoção diferente dos biossorventes, pois a quantidade de corante adsorvido aumentou ao longo do tempo, alcançando valores máximos de adsorção no final do processo (480 min). Possivelmente, o tempo avaliado na cinética de adsorção deste estudo não foi suficiente para a saturação dos sítios ativos do adsorvente. Assim, o tempo de equilíbrio foi estabelecido em 480 min, quando apresentou uma remoção de 88% e capacidade de adsorção de $8,81 \text{ mg g}^{-1}$.

Esse fato favorece a aplicação da casca de soja e serragem como adsorventes alternativos na adsorção do corante, uma vez que, segundo Khattri *et al.* (2012), a remoção rápida do adsorvato e o alcance de equilíbrio em um curto período de tempo, como observado para os biossorventes, são indicações da eficiência do adsorvente. Além disso, possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico.

A partir da análise da cinética de adsorção do corante reativo Azul 5G pode-se constatar que, nas condições experimentais utilizadas neste estudo, a casca de soja e a serragem apresentaram maior capacidade de adsorção e eficiência de remoção do corante quando comparados ao adsorvente comercial CAG.

Para melhor compreensão da cinética de adsorção do corante reativo Azul 5G, os dados experimentais foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Os

resultados obtidos mediante a aplicação desses modelos são apresentados no Gráficos 12 (a-d) e na Tabela 3.

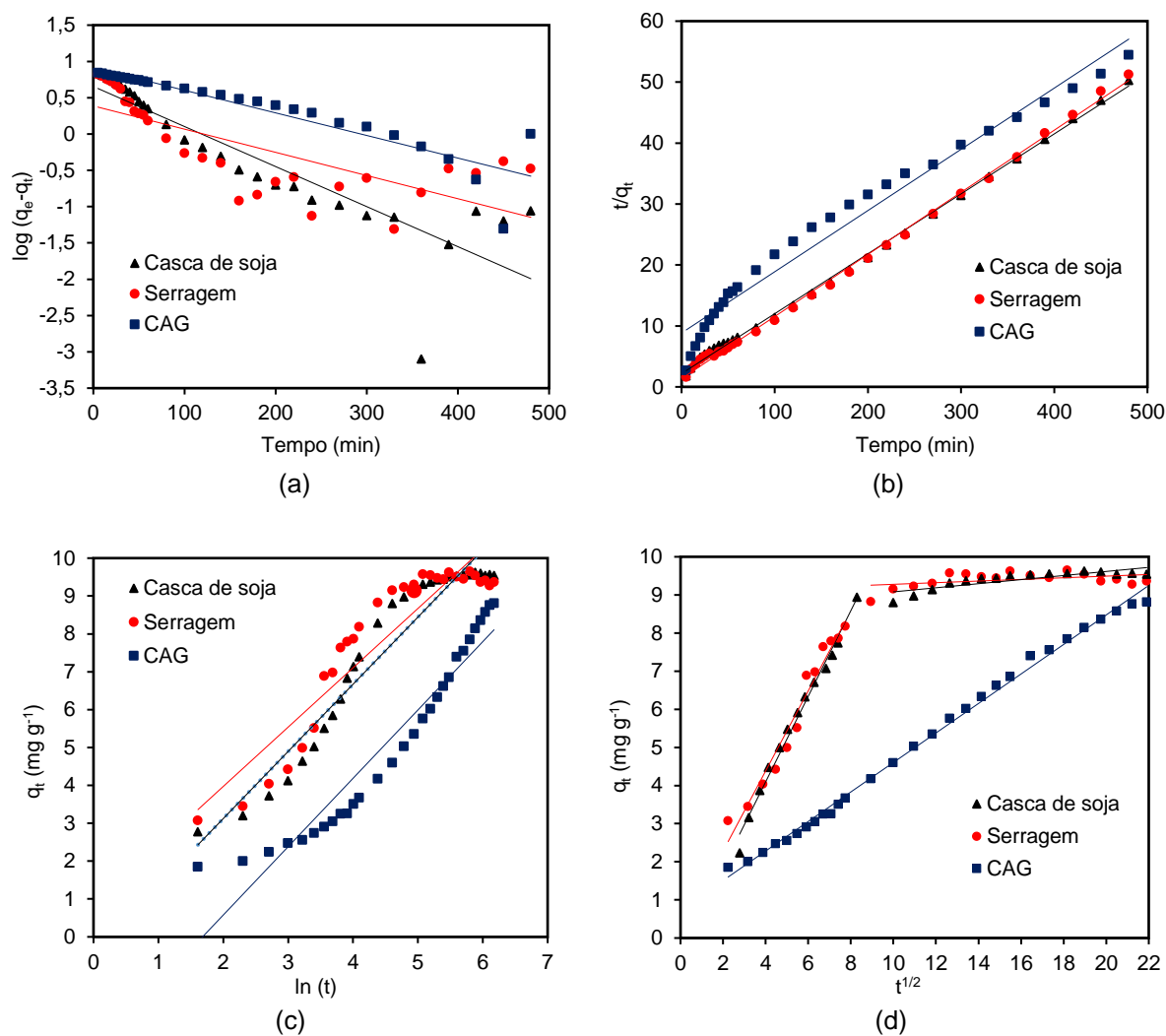


Gráfico 12- Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) do corante reativo Azul 5G para os adsorventes casca de soja, serragem e CAG
Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, obtidos pelo ajuste linear dos dados.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos de adsorção do corante reativo Azul 5G usando casca de soja, serragem e CAG como adsorventes.

Modelo cinético de adsorção	Adsorvente		
	Casca de soja	Serragem	CAG
Pseudo-primeira ordem			
q_e (cal.) (mg g ⁻¹)	4,479	2,437	8,207
K_1 (min ⁻¹)	0,0127	0,0074	0,0071
R^2	0,778	0,563	0,839
Pseudo-segunda ordem			
q_e (cal.) (mg g ⁻¹)	10,173	9,814	9,96
K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0044	0,0076	0,00114
R^2	0,999	0,998	0,972
Elovich			
A (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	-0,423	0,839	-3,032
B (g mg ⁻¹)	1,773	1,566	1,804
R^2	0,93	0,862	0,923
Difusão intrapartícula			
K_{id1} (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	1,122	1,050	0,387
C_{i1} (mg g ⁻¹)	-0,392	0,181	0,735
R^2_1	0,988	0,963	0,996
K_{id2} (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,053	0,022	
C_{i2} (mg g ⁻¹)	8,545	9,063	
R^2_2	0,713	0,183	

K_1 : constante de velocidade de pseudo-primeira ordem; q_e : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K_2 : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; A: constante que indica a velocidade de adsorção inicial; B: número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da adsorção; R^2 : coeficiente de determinação; K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite.
Fonte: Autoria própria

Conforme os resultados da Tabela 3, pode-se verificar para todos os adsorventes que o coeficiente de determinação dos modelos cinéticos para o corante reativo Azul 5G diferem em grande parte. O modelo de pseudo-primeira ordem, que sugere uma adsorção física, não se aplica aos dados experimentais de nenhum adsorvente, uma vez que para a casca de soja, serragem e CAG os valores de R^2 (0,778; 0,563 e 0,839) não representaram o melhor ajuste, além disso não há proximidade entre os valores de q_e calculado e q_e previsto pelo modelo.

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais da cinética de adsorção para os biossorventes, pois dentre os quatro modelos avaliados esse foi o que apresentou um R^2 de 0,999 e 0,998, além da maior proximidade entre os valores de q_e calculado (10,173 e 9,814 mg g⁻¹) e q_e experimental

(9,629 e 9,651 mg g⁻¹), indicando que o processo de adsorção do corante sobre a casca de soja e a serragem é regido por quimiossorção.

Comparando as constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante reativo Azul 5G sobre a superfície dos biossorventes, nota-se que o valor da referida constante para serragem (0,0076 g mg⁻¹ min⁻¹) é praticamente o dobro do valor para casca de soja (0,0044 g mg⁻¹ min⁻¹), o que sugere uma maior afinidade do corante com a serragem.

Outros sistemas cinéticos registrados na literatura também seguiram o modelo de pseudo-segunda ordem. Ratnamala *et al.* (2016) estudaram a cinética de adsorção do corante reativo azul sobre a serragem ativada com H₂SO₄ e obtiveram um R² de 0,99, q_e de 83,3 mg g⁻¹ e K₂ de 0,0025 g mg⁻¹ min⁻¹, em condições experimentais de pH 2, C₀ 90 mg L⁻¹, 30°C e tempo de contato de 70 min. Honorio *et al.* (2016) avaliaram a cinética de adsorção do corante reativo azul 5G em casca de soja não processada, em pH 2, C₀ 400 mg L⁻¹, 30°C, tempo de contato de 24 h, e obtiveram um R² de 0,989, q_e 55,43 mg g⁻¹ e K₂ 0,00076 min g⁻¹ mg⁻¹.

Oguntimein (2015) estudou a cinética de adsorção de corantes diretos em efluente têxtil real (C₀ = 967 mg L⁻¹ e tempo de contato de 180 min), utilizando casca de semente de girassol tratada com álcali, e encontrou um R² de 0,996 e q_e 48,31 mg g⁻¹. Ramaraju *et al.* (2014) obtiveram um R² de 0,998, q_e de 15,38 mg g⁻¹ e K₂ de 0,011 g mg⁻¹ min⁻¹ para a cinética de adsorção do corante verde malaquita sobre a casca de arroz. As condições testadas foram: solução sintética com C₀= 30 mg L⁻¹, V=100 mL, massa de adsorvente de 200 mg, tempo de contanto de 15 min e temperatura de 30°C.

Em relação ao modelo de difusão intrapartícula para adsorção do corante pelos biossorventes, observa-se no Gráfico 12 (d) a presença de dois segmentos lineares, sugerindo que o mecanismo cinético do processo de adsorção ocorre em duas etapas: a primeira fase corresponde a difusão das moléculas de corante através da solução para a superfície externa do adsorvente, enquanto a segunda parte (linear) é a fase de adsorção gradual, que pode ser atribuído a difusão de moléculas de corante através dos poros do adsorvente (RAMARAJU *et al.*, 2014).

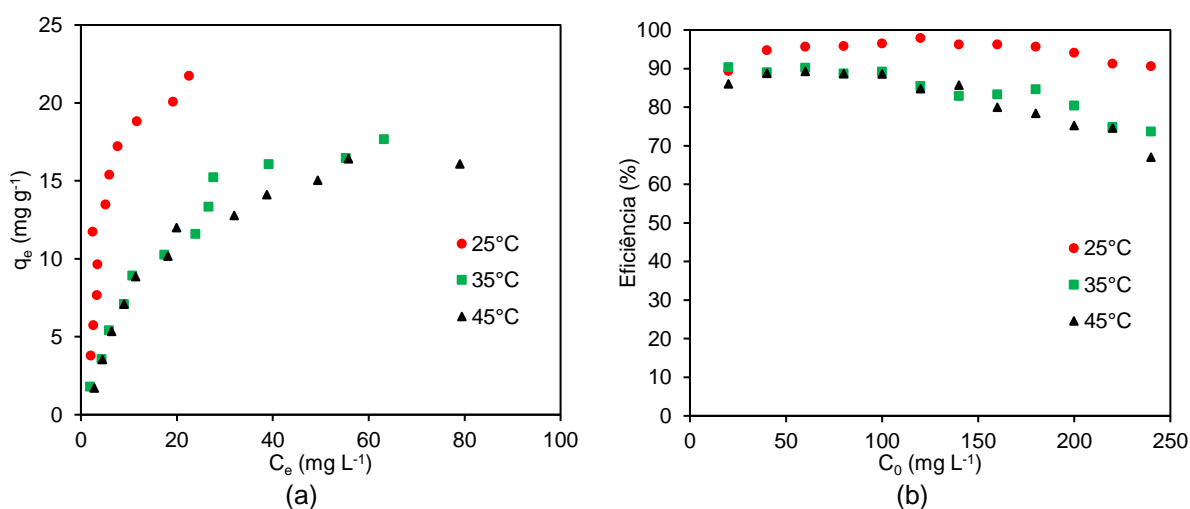
Os valores de K_{id1} foram superiores aos valores de K_{id2}, o que indica que a taxa de difusão é mais baixa na fase posterior, principalmente pela redução dos sítios ativos disponíveis para asorção. Ainda, os valores de C_i para ambas as retas foram diferentes de zero, logo, considera-se que tais retas não passam pela origem dos eixos, assim o processo de difusão intrapartícula não é o único mecanismo limitante

na biossorção do corante e outros mecanismos de interação devem estar atuando simultaneamente (AHMAD; RAHMAN, 2011; OGUNTOMEIN, 2015).

Ao contrário do que foi observado para os biossorbentes, o modelo de difusão intrapartícula foi o que melhor se aplicou aos dados experimentais de adsorção para o CAG, com R^2 de 0,996. Conforme o Gráfico 12 (d), o CAG apresentou somente um segmento linear ao longo de todo intervalo de tempo. No entanto, como o valor de C_i (0,735) também foi diferente de zero, a difusão intrapartícula não foi a única etapa limitante do processo. Possivelmente, esse comportamento está associado a disponibilidade de sítios ativos para adsorção dentro do intervalo de tempo analisado.

5.3.5 Isotermas de Adsorção

A avaliação da relação de equilíbrio entre a quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente e a concentração da solução a diferentes temperaturas (25, 35 e 45°C), foi explicada por meio da utilização das isotermas de adsorção. Os dados de equilíbrio experimentais e as porcentagens de remoção em função das concentrações iniciais de corante para os adsorbentes casca de soja, serragem e CAG são apresentados no Gráfico 13 (a-f).



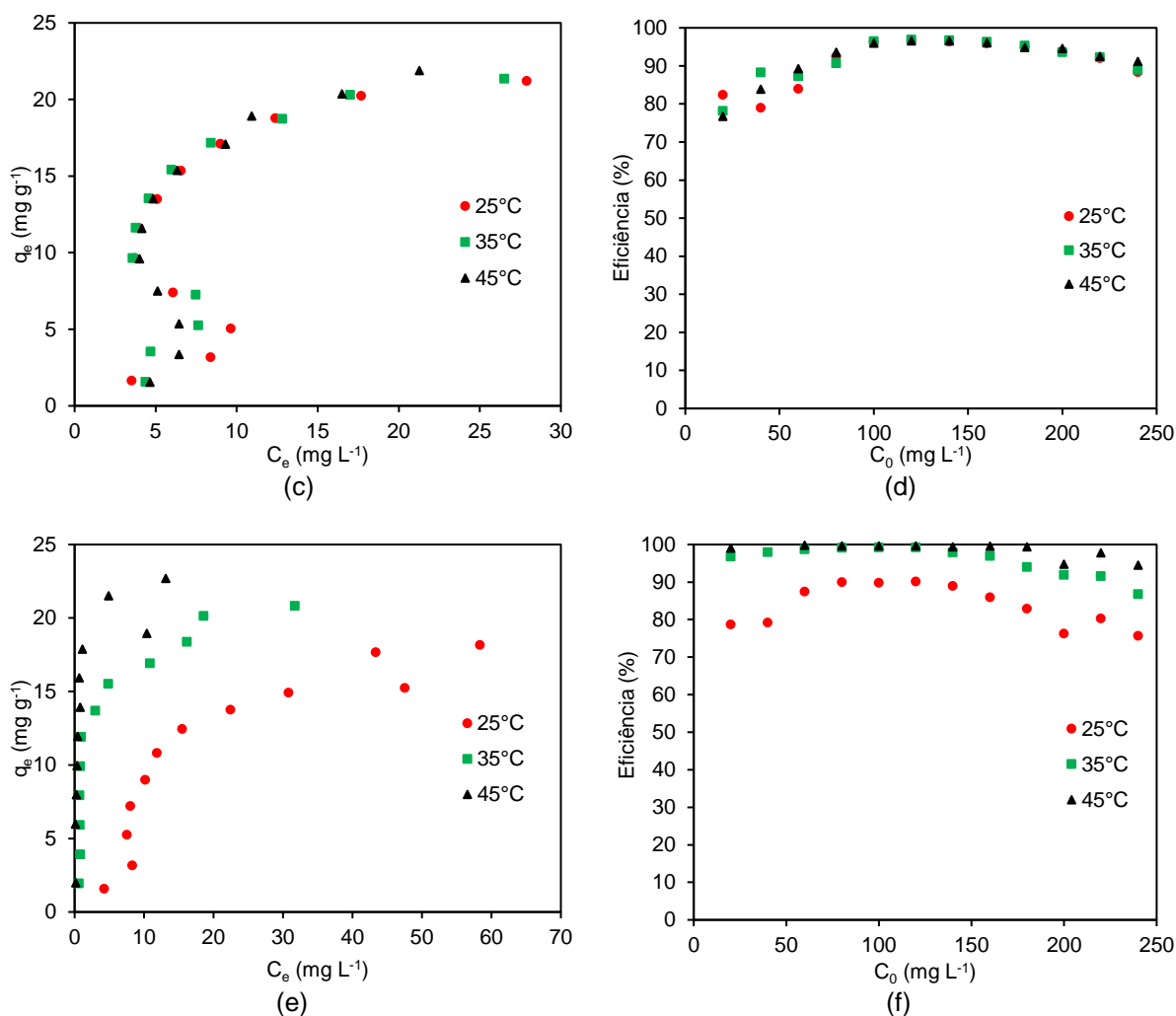


Gráfico 13 – Dados experimentais de equilíbrio do corante reativo Azul 5G pelos adsorventes casca de soja (a, b), serragem (c, d) e CAG (e, f) nas temperaturas 25, 35 e 45°C (1- 2mm, 0,5 g, $C_0=20\text{-}220 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2, 200 rpm, 24 h.)
Fonte: Autoria própria.

Os dados de equilíbrio apresentados no Gráfico 13 mostram que o processo de adsorção do corante reativo Azul 5G pelos adsorventes casca de soja (a, b) e CAG (e, f) apresentou uma variação devido a temperatura. As maiores quantidades adsorvidas e eficiências de remoção para a casca de soja foram em 25°C, principalmente em concentrações iniciais intermediárias, como por exemplo, 100 e 120 mg L^{-1} , com 97 e 98%, respectivamente. O CAG apresentou as maiores eficiências de remoção em 45°C para toda a faixa de concentração analisada, com 100% de remoção nas concentrações iniciais de 40 a 120 mg L^{-1} .

Segundo Dotto *et al.* (2012), a solubilidade dos corantes aumenta em função do aumento da temperatura, assim as forças de interação entre a água e as moléculas

de corante tornam-se maior do que às forças de atração entre o corante e o adsorvente, o que conseqüentemente diminui a capacidade de bioadsorção. Ainda, em temperaturas acima de 45°C os sítios de adsorção da superfície da biomassa podem ser danificados e a capacidade adsorviva é diminuída.

Para a serragem o processo de adsorção praticamente não apresentou variação em função da temperatura, principalmente em concentrações intermediárias e altas, dado que existe uma sobreposição dos pontos experimentais a partir de um C_0 de $\approx 100 \text{ mg L}^{-1}$. Nas três temperaturas analisadas observou-se que, em concentrações iniciais de 40, 60 e 80 mg L^{-1} a concentração de corante remanescente na solução foi maior do que em concentrações iniciais mais elevadas (100 a 140 mg L^{-1}), sugerindo que esse bioadsorvente possui maior potencial de remoção para concentração superior a 80 mg L^{-1} . Esse fato é confirmado pelo valor da eficiência máxima de remoção (97%) obtido nas concentrações iniciais de 120 e 140 mg L^{-1} , para as três temperaturas analisadas (25, 35 e 45°C).

Na Tabela 4 são apresentados os valores das quantidades máximas de corante adsorvidas nas respectivas temperaturas estudadas, correspondendo a concentração inicial de 240 mg L^{-1} .

Tabela 4 - Quantidade máxima de corante adsorvida experimentalmente pela casca de soja, serragem e CAG nas temperaturas de 25, 35 e 45°C em diferentes concentrações iniciais (20 a 240 mg L^{-1}).

Temperatura (°C)	Adsorvente (mg g^{-1})		
	Casca de soja	Serragem	CAG
25	21,742	21,210	18,163
35	17,682	21,349	20,828
45	16,096	21,873	22,688

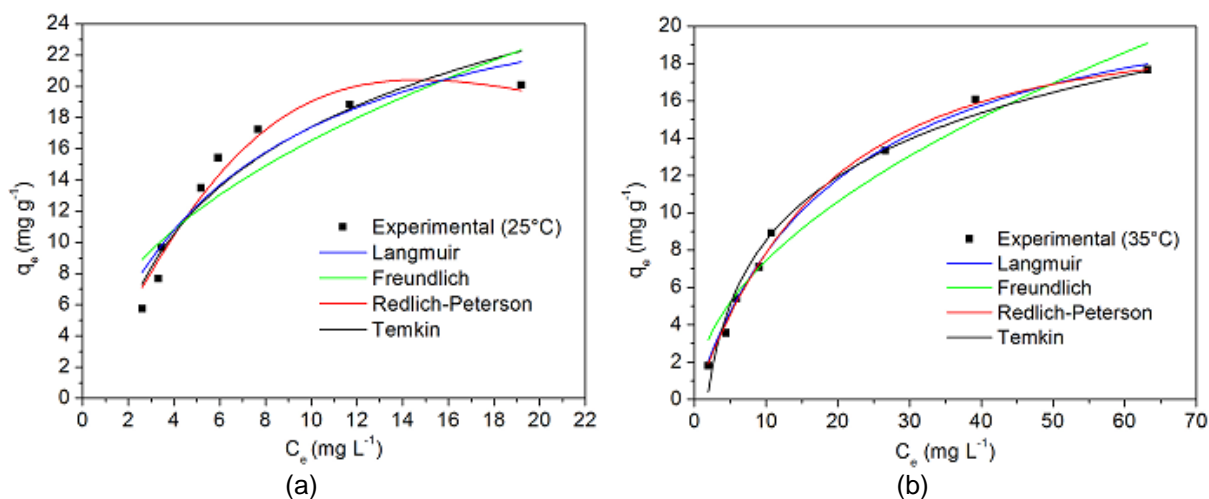
Fonte: Autoria própria.

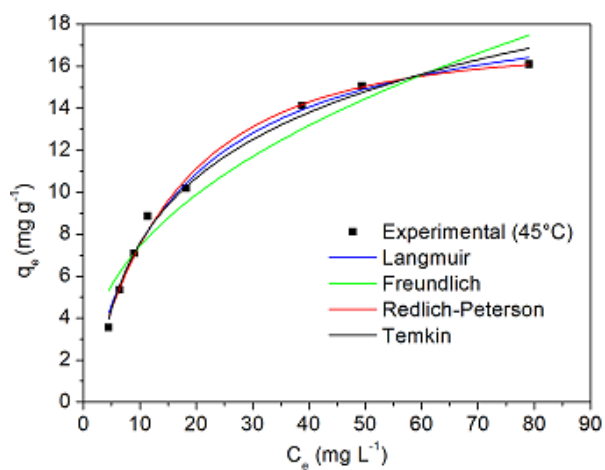
Em termos comparativos, o CAG foi o adsorvente que apresentou a maior capacidade adsorviva (22,688 mg g^{-1}) e a maior eficiência de remoção (100%), seguido pela serragem, q_e de 21,87 mg g^{-1} e eficiência máxima de 97%, e a casca de soja, com 21,742 mg g^{-1} e 98% de eficiência. No entanto, nota-se que o comportamento dos bioadsorventes em relação a temperatura apresentou vantagens sobre o CAG, uma vez que para a serragem houve pouca variação na quantidade adsorvida nas três

temperaturas e para a casca de soja a melhor condição foi em 25°C, diferentemente do CAG que foi em 45°C.

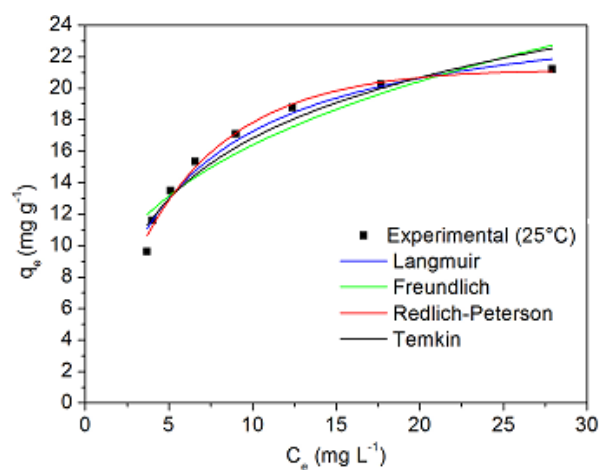
Esses resultados indicam que não é necessário ajustar a temperatura para obter a melhor eficiência do sistema, podendo a adsorção ocorrer na temperatura do efluente, como no caso da serragem, ou na temperatura ambiente, como para a casca de soja. Além disso, a utilização desses biossorventes contribui com o aproveitamento de resíduos industriais, que se constituem de material natural, de alta disponibilidade e baixo custo, quando comparado com o carvão ativado, resultante de modificações químicas que acarretam em um alto custo de produção do mesmo.

Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os dados de equilíbrio experimentais para o corante reativo Azul 5G, utilizando os adsorventes casca de soja, serragem e CAG, nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin, conforme o Gráfico 14 (a-i), e Dubinin-Radushkevich (Apêndice A).

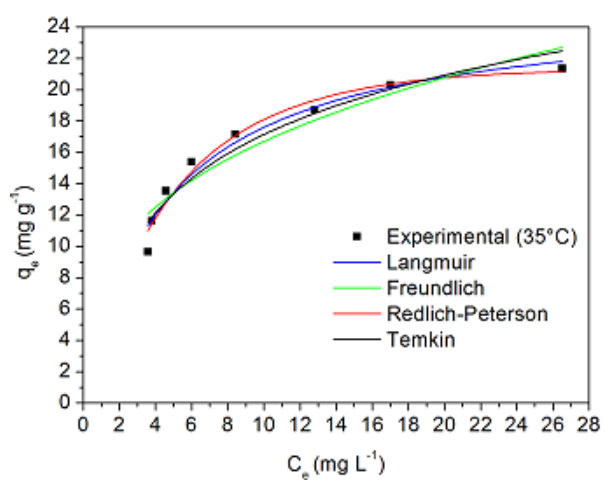




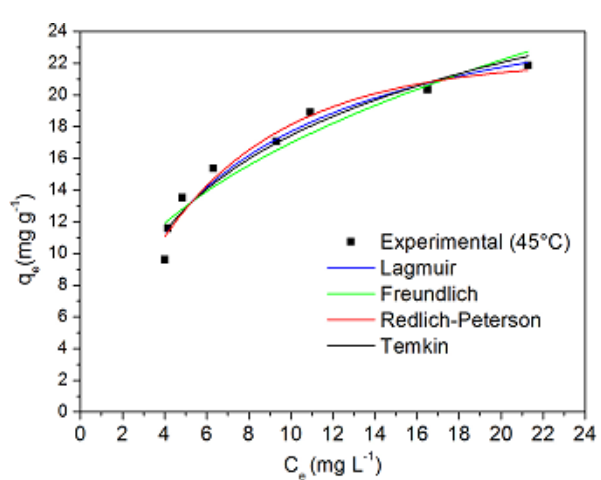
(c)



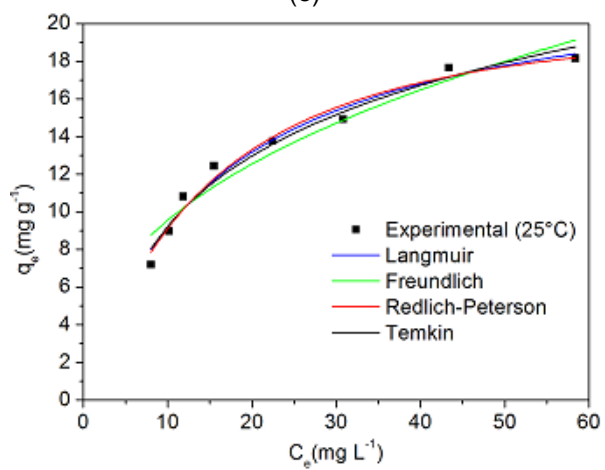
(d)



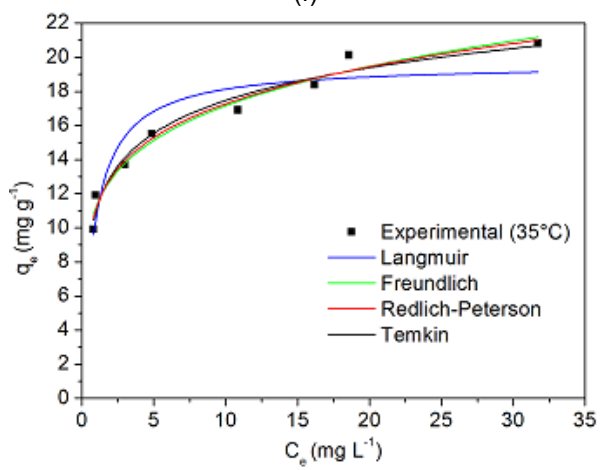
(e)



(f)



(g)



(h)

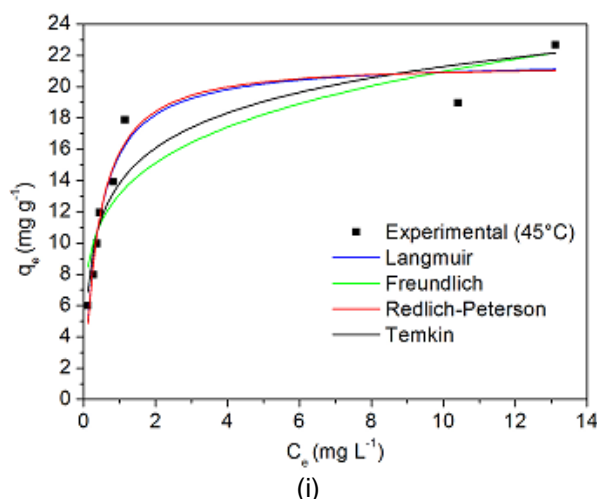


Gráfico 14 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio nas isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para adsorção do corante reativo Azul 5G sobre a casca de soja (a,b,c), serragem (d,e,f) e CAG (g,h,i) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C
Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste para os modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson e Temkin, nas diferentes temperaturas para o corante reativo Azul 5G são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros dos modelos matemáticos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson e Temkin para a adsorção do corante reativo Azul 5G usando os adsorventes casca de soja, serragem e CAG.

(Continua)

Parâmetros	Casca de soja			Serragem			CAG		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir									
q_m (mg g ⁻¹)	29,272	23,729	19,811	25,673	25,463	28,241	23,200	19,635	21,742
K_L (L mg ⁻¹)	0,146	0,050	0,061	0,205	0,224	0,168	0,066	1,205	2,581
R_L	$2,8 \times 10^{-2}$	$7,8 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-3}$
R^2	0,891	0,994	0,990	0,968	0,957	0,953	0,973	0,857	0,940
Freundlich									
K_F (mg g ⁻¹)	5,694	2,294	2,858	7,874	8,086	6,944	3,855	11,284	13,140
n	2,162	1,956	2,413	3,140	3,176	2,577	2,539	5,492	4,923
R^2	0,790	0,954	0,932	0,879	0,881	0,907	0,933	0,968	0,814
Dubinin-Radushkevich									
q_s (mol g ⁻¹)	$2,4 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-5}$	$6,2 \times 10^{-5}$
K_{ad} (mol ² KJ ⁻²)	$3,2 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-4}$
E (KJ mol ⁻¹)	12,539	12,217	13,762	14,649	15,285	14,286	12,721	17,623	22,601
R^2	0,876	0,970	0,957	0,895	0,895	0,916	0,943	0,941	0,755

Tabela 5 – Parâmetros dos modelos matemáticos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson e Temkin para a adsorção do corante reativo Azul 5G usando os adsorventes casca de soja, serragem e CAG.

Parâmetros	Casca de soja			Serragem			CAG		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
(Conclusão)									
Redlich-Peterson									
K_R (L mg ⁻¹)	2,818	1,053	1,059	3,865	4,362	3,670	1,346	171,209	53,460
a_R (L mg ⁻¹) ^β	0,005	0,025	0,032	0,069	0,093	0,059	0,038	14,300	2,381
β	1,970	1,138	1,118	1,227	1,183	1,243	1,098	0,836	1,014
R^2	0,954	0,994	0,991	0,982	0,962	0,953	0,970	0,963	0,928
Temkin									
B (J mol ⁻¹)	7,479	4,928	4,495	5,561	5,460	6,638	5,414	2,773	3,230
K_T (L mg ⁻¹)	1,022	0,565	0,539	2,059	2,308	1,384	0,549	54,499	72,763
R^2	0,896	0,978	0,988	0,934	0,929	0,944	0,969	0,966	0,881

q_m : capacidade máxima de adsorção; K_L : constante de Langmuir relacionada com as forças de interação; R_L : fator de separação; R^2 : coeficiente de determinação; K_F : constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção; n : constante da isoterma de Freundlich relacionada a intensidade de adsorção; q_s : capacidade máxima de adsorção; K_{ad} : relacionada a energia de adsorção; E : energia média de adsorção; K_R e a_R : constantes de Redlich-Peterson; β : expoente do modelo de Redlich-Peterson; B : constante de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios; K_T : constante de equilíbrio de ligação.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com Ahmad e Rahman (2011), a escolha do modelo da isoterma que representa melhor o processo de adsorção é realizada por julgamento dos coeficientes de determinação (R^2). Assim, conforme os resultados da Tabela 5, os dados de equilíbrio experimentais da adsorção do corante reativo Azul 5G sobre a casca de soja, serragem e CAG se ajustaram melhor aos modelos de Langmuir e Redlich-Peterson. Sendo que, para os biossorventes, o modelo de Redlich-Peterson foi o que apresentou o melhor ajuste em todas as temperaturas analisadas, evidenciado pelo maior valor de R^2 .

Para a casca de soja os coeficientes de determinação foram de 0,954, 0,994 e 0,991, nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, respectivamente. Contudo, o modelo de Langmuir também representou bem o processo de adsorção nas temperaturas de 35 e 45°C, uma vez que em 35°C o R^2 foi igual ao de Redlich-Peterson (0,994) e em 45°C foi de 0,990. Para a serragem, os valores de R^2 do modelo de Redlich-Peterson foram 0,982, 0,962 e 0,953 nas três temperaturas, respectivamente. Em 45°C os dados de equilíbrio experimentais da serragem também se ajustaram a isoterma de Langmuir, com o mesmo valor de R^2 da isoterma de Redlich-Peterson (0,953). Para o CAG os

resultados, nas temperaturas de 25 e 45°C, também se adequaram ao modelo de Langmuir, com R^2 de 0,973 e 0,94.

O mecanismo proposto por Langmuir considera que a adsorção ocorre em sítios uniformes, com a mesma energia, ou seja, a superfície do adsorvente é homogênea e a adsorção se limita a uma monocamada de corante sobre o adsorvente. Esse modelo considera a não interação entre as moléculas adsorvidas e caracteriza as interações entre o adsorvato e o adsorvente como de natureza química (DADA *et al.*, 2012).

Em relação aos parâmetros da isoterma de Langmuir, verificou-se que a quantidade de corante adsorvido pela casca de soja diminuiu com o aumento da temperatura de 25 para 45°C, sendo que a capacidade máxima de adsorção foi em 25°C com 29,272 mg g⁻¹. Para a serragem o q_m foi de 28,241 mg g⁻¹ e para o CAG foi 23,200 mg g⁻¹, sugerindo uma maior remoção de corante pelos biossorventes.

Para a constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato (K_L), os valores foram superiores, na temperatura de 25°C, para a casca de soja e a serragem (0,146 e 0,205 L mg⁻¹) em relação ao CAG (0,066 L mg⁻¹). Dessa forma, pode-se concluir que nessa temperatura a afinidade entre os biossorventes e o corante é maior se comparada a do CAG. O fator de separação R_L variou de 0,018 a 0,460, mostrando que nas condições em que foram desenvolvidos os testes o processo de adsorção do corante foi favorável para os três adsorventes, uma vez que tais valores ficaram entre 0 e 1.

Outra consideração a cerca da natureza do processo pode ser feita utilizando a isoterma de Redlich-Peterson. Os valores do parâmetro β dessa isoterma, tanto para a casca de soja (1,970, 1,138 e 1,118) quanto para a serragem (1,227, 1,183 e 1,243), confirmam a quimiossorção do processo em todas as temperaturas, pois quando β é próximo a 1 os dados experimentais tendem a ajustar-se bem ao modelo de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010).

A partir do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich também é possível determinar o caráter físico ou químico do processo, já que valores de energia média de adsorção (E) entre 1 e 8 KJ mol⁻¹ indicam adsorção física, enquanto que valores acima de 8 KJ mol⁻¹ indicam a quimiossorção (FÁVERE *et al.*, 2010). Assim, analisando-se os valores de E (Tabela 4), que variaram de 11,736 a 22,601 KJ mol⁻¹, pode-se concluir que o processo adsorptivo do corante reativo Azul 5G pelos três adsorventes estudados é de natureza química.

Em relação a isoterma de Freundlich, observou-se que os valores do parâmetro “n” (1,956 a 5,492) são maiores do que 1, indicando assim uma favorável interação entre os adsorventes e o corante (FÁVERE, 2010). Porém, somente os dados experimentais do CAG em 35°C se ajustaram a esse modelo ($R^2 = 0,968$), que sugere a adsorção sobre multicamadas em superfícies heterogêneas.

Honorio *et al.* (2016) estudaram os dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G sobre a casca de soja não processada, variando a concentração inicial das soluções (25 a 1000 mg L⁻¹), pH 2, dosagem de 6 g L⁻¹, 24 horas de contato e temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C. O modelo que descreveu corretamente os dados experimentais das isotermas de adsorção foi o de Langmuir, corroborando com os resultados obtidos no presente estudo, com capacidade máxima de adsorção, em 30°C, de 72,427 mg g⁻¹. Os autores comentam que para baixas concentrações remanescentes de equilíbrio (8,3 mg L⁻¹), a casca de soja apresentou uma quantidade adsorvida de 2,6 mg g⁻¹, enquanto que, com o equilíbrio a uma concentração mais elevada, superior a 100 mg L⁻¹, a quantidade adsorvida aumentou consideravelmente, atingindo valores entre 60 e 70 mg g⁻¹.

Ratnamala *et al.* (2016) utilizaram as isotermas de Langmuir e Freundlich para investigar a capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G por serragem ativada (H₂SO₄), utilizando soluções sintéticas com concentração inicial de 50 a 130 mg L⁻¹, pH 2, tempo de contato de 70 min, dosagem de adsorvente de 1 g L⁻¹ e temperatura de 30°C. Novamente, o modelo da isoterma de Langmuir foi o mais adequado para representar o processo de adsorção, com uma quantidade máxima adsorvida de 111, 11 mg g⁻¹.

5.3.6 Termodinâmica de Adsorção

O comportamento termodinâmico do processo de adsorção do corante reativo Azul 5G sobre os biossorventes casca de soja e serragem foi estudado por meio da energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS). Os valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° foram estimados a partir do parâmetro (K_L) do modelo da isoterma de Langmuir, visto que foi o mais adequado para representar os dados experimentais, levando em

consideração a massa molar do corante (DOTTO *et al.*, 2012), e do Gráfico de Van't Hoff (Apêndice B).

Na Tabela 6 são apresentados os valores desses parâmetros para o processo de adsorção.

Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante reativo Azul 5G pelos bioissorventes casca de soja e serragem nas temperaturas de 298, 308 e 318 K.

Bioissorvente	Temperatura (K)	Parâmetros termodinâmicos		
		ΔG° (KJ mol ⁻¹)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Casca de soja	298	-28,952		
	308	-27,159	-34,910	-0,022
	318	-28,592		
Serragem	298	-29,795		
	308	-31,020	-7,778	0,074
	318	-31,262		

Fonte: Autoria própria.

Os valores negativos de ΔG° (-27,159 a -31,262 KJ mol⁻¹) apresentados na Tabela 6 mostram que a bioissorção do corante pela casca de soja e serragem foi espontânea e favorável, desta forma nenhuma energia externa é necessária para que a adsorção ocorra. Além disso, quanto mais negativo forem esses valores, mais energeticamente favorável é o processo, sendo que ainda, o aumento de ΔG° em função do aumento da temperatura indica que a adsorção ocorre mais facilmente em baixas temperaturas (PICCIN *et al.*, 2011).

A natureza exotérmica do processo de bioissorção do corante pode ser verificada pelos valores negativos de ΔH° , sendo -7,778 KJ mol⁻¹ para a serragem e -34,910 KJ mol⁻¹ para a casca de soja. O valor de ΔS° negativo para a casca de soja (-0,0022 KJ mol⁻¹) indica que a desordem na interface sólido-líquido diminui durante a adsorção, enquanto que o valor positivo de ΔS° para a serragem (0,074 KJ mol⁻¹) sugere um aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido, o qual pode ocorrer devido à alterações estruturais do adsorvato e do adsorvente durante o processo de adsorção, como a substituição de moléculas de água previamente adsorvidas pelas moléculas de corante, refletindo assim a afinidade do bioissorvente com o corante (AHMAD; RAHMAN, 2011; SHAHRYARI *et al.*, 2010).

A magnitude do valor ΔH° indica o tipo de adsorção que ocorre no processo, podendo ser física ou química. Para ΔH° variando de 2,09 a 20,9 KJ mol⁻¹ pode-se considerar uma adsorção física e para ΔH° entre 20,9 e 418,4 KJ mol⁻¹ a adsorção é química (SMITH, 1981). Assim, os valores de ΔH° indicaram uma adsorção química para a casca de soja (-34,910 KJ mol⁻¹) e física para a serragem (-7,778 KJ mol⁻¹). Contudo, apesar do valor da entalpia para a serragem caracterizar o processo como adsorção física, o melhor ajuste obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem, pelo modelo de Langmuir e os valores do parâmetro energia média de adsorção (E), obtidos para esse biossorvente, indicam a predominância da natureza química no processo de adsorção.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de complementar esta pesquisa, sugere-se para trabalhos futuros:

- Testar os biossorventes com ativação química, empregando outros tratamentos químicos;
- Complementar a caracterização dos biossorventes por meio da determinação morfológica e textural;
- Utilizar um planejamento experimental completo, a fim de selecionar as variáveis que influenciam no processo e estabelecer as faixas de estudo, visando a otimização do processo de adsorção;
- Ampliar as condições de temperatura no estudo da termodinâmica de adsorção;
- Avaliar a capacidade de adsorção dos biossorventes em escala piloto, utilizando uma coluna de leito fixo, bem como em escala real com efluentes têxteis, caracterizando o efluente in natura e pós-tratamento quanto aos sólidos totais, DBO, DQO, cor, turbidez e pH.

7 CONCLUSÃO

A caracterização físico-química e estrutural dos bioadsorventes casca de soja e serragem indicou um baixo teor de umidade, cinzas e matéria orgânica volátil, além da maior quantidade de grupos ácidos, evidenciados pelos resultados do pH_{PCZ} , do método de Boehm e do espectro FTIR, que indicou a presença de grupos funcionais comuns às substâncias de celulose, hemicelulose e lignina. Tais características influenciam positivamente o processo de adsorção, contribuindo com o aumento da capacidade adsorptiva dos bioadsorventes.

Os testes preliminares mostraram que o processo adsorptivo do corante reativo Azul 5G é fortemente influenciado pelo pH do meio, sendo que a eficiência da adsorção aumenta com a diminuição do pH. Os melhores resultados para ambos os bioadsorventes foram obtidos em pH 2, correspondendo a uma eficiência de 96% para casca de soja e 83% para a serragem. Em relação ao tratamento químico e a granulometria dos bioadsorventes, constatou-se que as maiores remoções de corante foram alcançadas utilizando a biomassa in natura (92% para a casca de soja e 90% para a serragem) e que a redução do tamanho das partículas não favoreceu o processo de adsorção. Essas características viabilizam a utilização desses materiais como adsorventes, tendo em vista a simplicidade de processamento para obtê-los.

O estudo da cinética de adsorção mostrou que o tempo de equilíbrio do processo para os bioadsorventes (100 min) foi relativamente curto, considerando que o CAG não atingiu o equilíbrio dentro do intervalo de tempo analisado (480 min). As quantidades adsorvidas no equilíbrio foram de 8,8, 9,16 e 8,81 mg g^{-1} para a casca de soja, serragem e CAG, respectivamente. Ainda, os bioadsorventes apresentaram uma ótima eficiência de remoção, 96% para casca de soja e 97% para serragem, superior à do CAG (88%). Por meio dos parâmetros cinéticos avaliados, constatou-se que a adsorção do corante pelos bioadsorventes estudados segue o comportamento descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem, o qual indica a quimiossorção do processo.

Com base na avaliação do comportamento das isotermas de adsorção, observou-se que o aumento da temperatura causou uma diminuição na capacidade de adsorção da casca de soja, diferentemente do CAG em que esse aumento favoreceu o processo. Já para a serragem, os resultados apresentaram pouca variação nas três temperaturas estudadas. Essa é outra característica que favorece a

utilização desses biossorventes, uma vez que os recursos despendidos com o ajuste da temperatura do efluente serão menores.

Os modelos matemáticos das isotermas de Langmuir e Redlich-Peterson representaram melhor os dados de equilíbrio experimentais, indicando novamente uma adsorção de natureza química, que ocorre em monocamada na superfície dos adsorventes. Nas condições deste estudo, as capacidades máximas de adsorção foram de 29,272, 28,241 e 23,200 mg g⁻¹ para a casca de soja, serragem e CAG, respectivamente.

Os parâmetros termodinâmicos demonstraram, por meio dos valores negativos de ΔG° e ΔH° , que o processo de biossorção é espontâneo, favorável e exotérmico, liberando calor durante a reação de adsorção.

De forma geral, a serragem apresentou as condições mais favoráveis para aplicação em escala real, na adsorção do corante reativo Azul 5G, em relação a casca de soja. Esse biossorvente apresentou mais grupos ácidos em sua estrutura, maior faixa de pH que favorece a adsorção, maior eficiência de remoção, maior afinidade com o corante, além da maior estabilidade do processo em relação a variação da temperatura.

Ainda, pode-se dizer que o desempenho dos biossorventes na adsorção do corante foi melhor quando comparado ao adsorvente comercial CAG, considerando que o equilíbrio e a eficiência máxima de remoção foram alcançados em um tempo menor. Além disso, a quantidade máxima adsorvida, obtida pelo ajuste ao modelo de Langmuir, foi maior para a casca de soja e para a serragem.

Assim, os resultados desta pesquisa demonstraram que os biossorventes casca de soja e serragem possuem um bom potencial de adsorção do corante reativo Azul 5G e são uma alternativa válida para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis, uma vez que são materiais de fonte natural, de alta disponibilidade e baixo custo. A utilização desses materiais como biossorventes permite o aproveitamento de resíduos gerados nos processos industriais, proporcionando benefícios ambientais e econômicos.

REFERÊNCIAS

AHMAD, Mohd A.; RAHMAN, Nazira K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 154-161, mai. 2011.

AHMED, Muthanna J.; DHEDAN, Samar K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 317, p. 9-14, mar. 2012.

AKAR, S. T.; AKAR, T.; ÇABUK, A. Decolorization of a textile dye, reactive red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. São Paulo, v. 26, n. 2, p. 399-405 abr/jun. 2009.

AKSU, Zümriye. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochem**, Ankara, v. 40, p. 997-1026, mar. 2005.

AKSU, Zümriye.; TEZER, Sevilay. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochem**, Ankara, v. 40, p. 1347-1361, mar. 2005

ARAÚJO, Fabiana V. F.; YOKOYAMA, Lídia; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, jan./fev. 2006.

ARORA, Sucharita. Textile dyes: It's impact on environment and its treatment. **Bioremediation & Biodegradation**, v. 5, n. 3, p. 6199, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT). **Perfil do setor**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 02 jul. 2016.

BABU, B. R *et al.* Cotton Textile processing: waste generation and effluent treatment. **The Journal of Cotton Science**, v. 11, n. 3, p. 141-153, 2007.

BASTIAN, Elza Y. O. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**, São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.

BOAS, Naiza V. *et al.* Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 12, dez. 2012.

BOEHM, H P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p.145–149, 2002.

BRANCO, Cláudia M. *et al.* Aproveitamento de resíduo florestal para humus. **Remade: Revista da Madeira**, v. 89, abr. 2005.

BRAZ, Carlos E. M; CRNKOVIC, Paula M. Physical – Chemical characterization of biomass samples for application in pyrolysis process. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 523-528, 2014.

CALVETE, Tatiana *et al.* Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 627-636, dez. 2009.

CARDOSO, Natali F *et al.* Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1237-1247, abr. 2011.

CARDOSO, Natali F *et al.* Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dyes Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from Aqueous Solution. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 1857-1868, 2011.

CASTELLAN, Gilbert W. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

COLOMBO, Andréia *et al.* Biossorção do íon Cádmio pela casca de soja. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2014, Florianópolis. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0830-23483-150392.pdf>>. Acesso em: 02 nov. 2016.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de Azul de Metileno. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, jul/ago. 2015.

COUTO, Susana R. Dye removal by immobilised fungi: Review. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 227-235, 2009.

COUTO, Gabriela M. *et al.* Use of Sawdust *Eucalyptus* sp. in the Preparation of Activated Carbons. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 36, n. 1, p. 69-77, jan/fev. 2012.

CRINI, Gregório. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on a cyclodextrin polymer, **Dyes and Pigment**, v. 77, n. 2, p. 415-426, 2008.

DADA, A. O. *et al.* Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38-45, nov/dez. 2012.

DEY, Shuchismita; ISLAM, Ashraful. A review on textile wastewater characterization in Bangladesh. **Resources and Environment**, v. 5, n.1, p. 15-44, 2015.

DOS SANTOS, V. C. G. *et al.* Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 2, p. 457-465, 2010.

DOTTO, G. L; LIMA, E. C; PINTO, L. A. A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 123-130, jan. 2012.

EL-SADAAWY, Manal; ABDELWAHAB, Ola. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, n. 2, p. 399-408, jun. 2014.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Embrapa Soja**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1>>. Acesso em: 15 jul. 2016.

FARIA, Flávia P.; PACHECO, Elen B. A. V. Experiências com Produção Mais Limpa no Setor Têxtil. **Redige**, v. 02, n. 01, 2011.

FÁVERE, Valfredo T.; RIELLA, Humberto G; ROSA, Sirlei. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476–1481, 2010.

FERRARI, Leila D. F. **Remoção de corante de efluentes da Indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja**. 2009. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

FOO, K.Y; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, jan. 2010.

FORSS, Jorgen; WELANDER, Ulrika. Biodegradation of azo and anthraquinone dyes in continuous systems. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 1, p. 227-237, jan. 2011.

FOUST, Alan S. *et al.* **Princípio das operações unitárias**. 2. ed. Tradução: Horacio Macedo. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GALINARI Rangel. A competitividade da indústria de móveis do Brasil: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 37, p. 227-272, mar. 2013.

GEANKOPLIS, Christie J. **Transport Processes & Separation Process Principles (includes Unit Operations)**. 4. ed. Pearson Education Limited, 2013.

GHALY, A. E *et al.* Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Chemical Engineering & Process Technology**, v. 5, n. 1, 2014.

GORGIEVSKI, Milan *et al.* Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions biosorption using wheat straw. **Ecological Engineering**, v. 58, p. 113-122, set. 2013.

GRATUITO, M. K. B. *et al.* Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4887-4895, jul. 2008.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, jan/fev. 2000.

GUPTA, Susmita S; BHATTACHARYYA, Krishna G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1-2, p. 39-58, fev. 2011.

HAI, Faisal. I.; YAMAMOTO, Kazuo; FUKUSHI, Kensuke. Hybrid treatment system for dye wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 315-377, 2007.

HAN, Runping *et al.* Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1140-1149, mar. 2010.

HEBEISH, A. *et al.* An effective adsorbent based on sawdust for removal of direct dye from aqueous solutions. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 13, n. 5, p. 713-718, out. 2011.

HO, Y. S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, jul. 1999.

HO, Yuh-Shan. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, ago. 2006.

HONORIO, Jacqueline F. *et al.* Adsorption of reactive blue BF-5G dye by soybean hulls: kinetics, equilibrium and influencing factors. **Water Science & Technology**, v. 73, n. 5, p. 1166-1174, 2016.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. IV ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

KANT, Rita. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 04, n. 1, p. 22-26, 2012.

KARUPPUCHAMY, Veeramani; MUTHUKUMARAPPAN, Kasiviswanathan. Extrusion pretreatment and enzymatic hydrolysis of soybean hulls. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v.11-14, 2009.

KHATAEE, A. R.; VAFAEI, F.; JANNATKHAN, M. Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 83, p. 33-40, set. 2013.

KHATRI, Awais *et al.* A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p.50-57, jan. 2015.

KHATTRI, S. D; SINGH, M. K. Use of Sagaun Sawdust as an Adsorbent for the Removal of Crystal Violet Dye from Simulated Wastewater. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 31, n. 3, p. 435-442, out. 2012.

KLOCK, Umberto *et al.* **Química da madeira**. Curitiba, 3. ed. 2005.

KLEN, Márcia R. F. *et al.* Adsorption kinetics of Blue 5G dye from aqueous solution on dead floating aquatic macrophyte: effect of pH, temperature, and pretreatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 7, p. 4369-4381, set. 2012.

KOPRIVANAC, N. *et al.* Influence of iron on degradation of organic dyes in corona. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, p. 113-119, 2005.

KUYUCAK, N; VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. **Biotechnol Left**, v.10, n. 2, p.137-142, 1988.

LAU, Woei-Jye; ISMAIL, A. F. Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review. **Desalination**, v. 245, n. 1-3, p. 321-348, set. 2009.

LI, Jia *et al.* Biosorption of Pb²⁺ with modified soybean hulls as absorbent. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 19, n. 2, p. 334-339, abr., 2011.

LIMA, Ari C. A. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

LIMA, Isabel; MARSHALL, Wayne E. Utilization of turkey manure as granular activated carbon: physical, chemical and adsorptive properties. **Waste Management**, v. 25, n. 7, p. 726-732, 2005.

LIMOUSIN, G. *et al.* Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, fev. 2007.

LOPES, Camila S. D. Análise ambiental da fase de acabamento do jeans. **InterfacEHS**, São Paulo, v. 6, n. 3, 2011.

McCABE, Warren L. *et al.* **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2005.

MIMURA, A. M. S. *et al.* Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 06, p. 1279-1284, jun. 2010.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Levantamento sobre a geração de resíduos provenientes da atividade madeireira e proposição de diretrizes para políticas, normas e condutas técnicas para promover o seu uso adequado. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/164/_publicacao/164_publicacao10012011032535.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2016.

MOREIRA, Ivan *et al.* Effects of different grinding levels (particle size) of soybean hull on starting pigs performance and digestibility. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 52, n. 5, set/out. 2009.

MOREIRA, Albina S. **Biossorção utilizando alga marinha (*Sargassum sp.*) aplicada em meio orgânico**. 2007. 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MORI, Fábio A.; COVEZZI, Murilo M.; MORI, Cláudia L. S. O. Utilização da serragem de *Eucalyptus spp.* para a produção de tijolo maciço cerâmico. **Revista Floresta**, Curitiba, v. 41, n. 3, p. 641-654, jul/set. 2011.

MOVERGS. Relatório setorial 2015 polo moveleiro do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.movergs.com.br/img/arquivos/movergs/dados-movergs_147.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2016.

NASCIMENTO, Ronaldo F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OGUNTINMEIN, Gbemeloluwa B. Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2647-2661, dez. 2015.

OZTURK, Emrah *et al.* Sustainable textile production: cleaner production assessment/eco-efficiency analysis study in a textile mil. **Journal of Cleaner Production**, v. 138, p. 248-263, dez. 2016.

PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

PEIXOTO, F.; MARINHO, Gloria; RODRIGUES, Kelly. Corantes Têxteis: uma revisão. **Holos**, 20, v. 5, p. 98-106, 2013.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by Chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 2, abr/jun. 2011.

RAFATULLAH, Mohd *et al.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 70-80, mai. 2010.

RAMAN, Chandra D.; KANMANI, S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 177, p. 341-355, jul. 2016.

RAMARAJU, Bendi *et al.* Low cost adsorbents from agricultural waste for removal of dyes. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 33, n. 1, p. 38-46, abr. 2014.

RAO, K. S *et al.* Review on cadmium removal from aqueous solutions. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, n. 7, p. 81–103, 2010.

RATNAMALA, G. M *et al.* Adsorption of Reactive Blue dye from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: optimization, kinetic, and equilibrium studies. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 41, n. 2, p. 333-344, fev. 2016.

RECH, Angela L. **Bisorção de íons metálicos utilizando caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como adsorvente alternativo**. 2014. 129 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Programa de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.

RESENDE, Leticia P.; Reuso na indústria têxtil e lavanderias. **Hydro**, São Paulo, v. 6, n. 66, p. 14-19, abr. 2012.

RODRÍGUEZ-ESTUPIÑAN, Paola; GIRALDO, Liliana; MORENO-PIRAJÁN, Juan C. Energetic changes in the surface of activated carbons and relationship with Ni(II) adsorption from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 286, p. 351–357, dez. 2013.

SAFA, Yusra; BHATTI, Haq N. Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: Application of factorial design analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 35-41, fev. 2011.

SANTHY, K.; SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 11, p. 1329-1336, jul. 2006.

SANTOS, Lidia B. *et al.* Simultaneous determination of textile dyes by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. **Acta Scientiarum Technology**, v. 35, n. 2, p. 387-392, abr/jun. 2013.

SILVEIRA, Dalila M. *et al.* Avaliação da capacidade de adsorção de vermiculita hidrofóbica em contato direto com óleo. **Escola de Minas**, São Paulo, v. 59, n. 3, jul./set. 2006.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems - with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.

SHAHRYARI, Zohre; GOHARRIZI, Ataallah S.; AZADI, Mehdi. Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. **International Journal of Water Resources and Environmental Engineering**, v. 2, n. 2, p. 016-028, mar. 2010.

SHARMA, Y. C.; UPADHYAY, S. N. An economically viable removal of Methylene Blue by adsorption on active carbon prepared from rice husk. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, p. 377-383, abr. 2011.

SMITH, J.M. **Chemical Engineering Kinetics**, 3. ed., McGraw-Hill, New York, 1981

SOMASIRI, Wijetunga *et al.* Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3692-3699, jun. 2008.

TAGLIAFERRO, Gerônimo V. *et al.* Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**. São Paulo, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TASHIMA, Mauro M. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 12, n. 2, abr/jun. 2012.

TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA. Boletim técnico do corante Azul Reativo BF 5G. Valinhos, SP, 2005.

TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA. Ficha de informação de segurança de produtos químicos – FISPQ Revisão A. 2008.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266-291, mai/jun. 2008.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p.1168–1176, 2008.

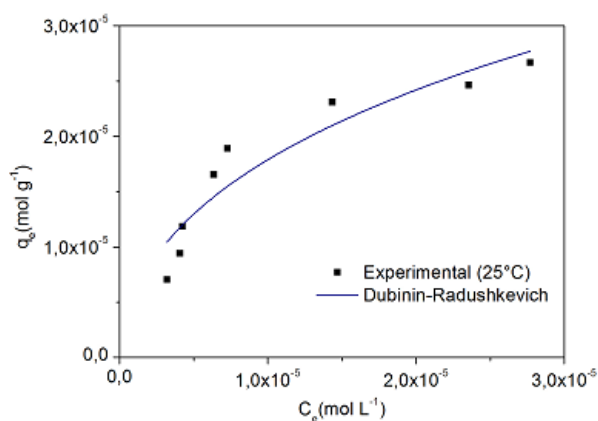
WITEK- KROWIAK, Anna; SZAFRAN, Roman G; MODELSKI, Szymon. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n.1-3, p. 126-134, jan. 2011.

YANG, Xiaoyan; AL-DURI, Bushra. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25-34, p. 25-34.

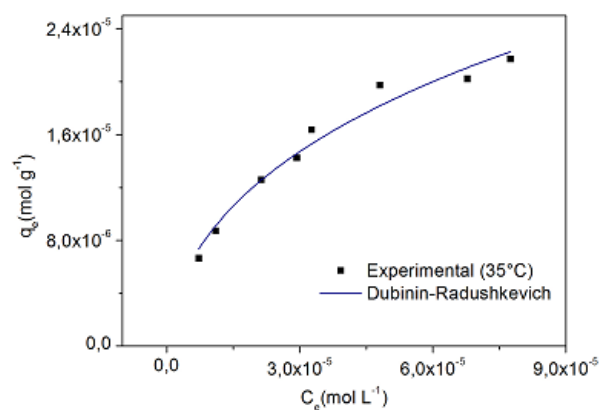
YENER, Julide *et al.* Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, n. 2, p. 255-264, fev. 2006.

APÊNDICES

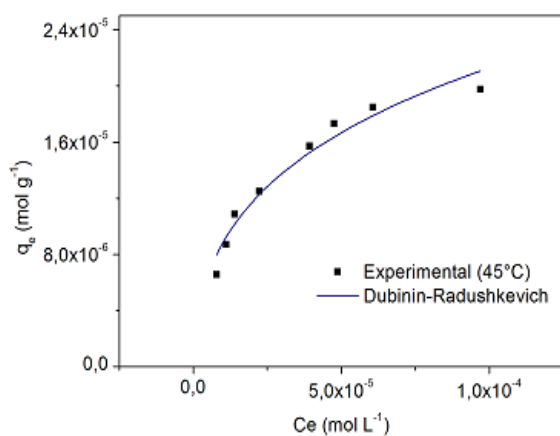
APÊNDICE A – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio ao modelo matemático da isoterma de Dubinin-Radushkevich para adsorção do corante reativo Azul 5G sobre a Casca de Soja (a,b,c), Serragem (d,e,f) e CAG (g,h,i) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.



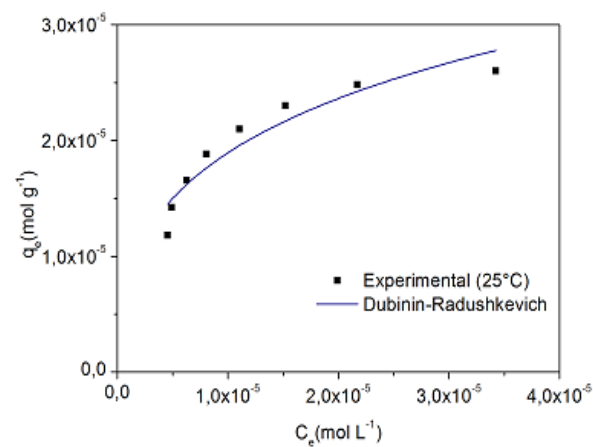
(a)



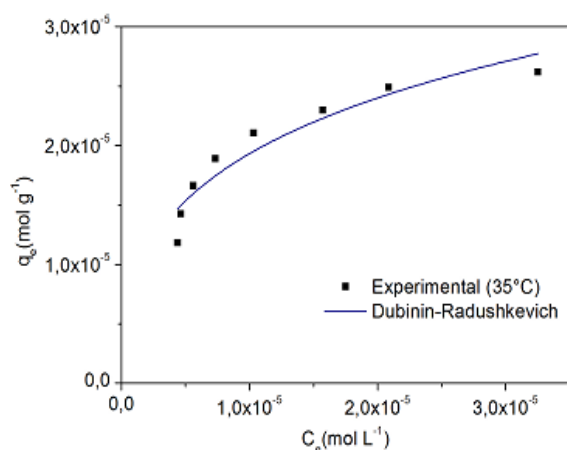
(b)



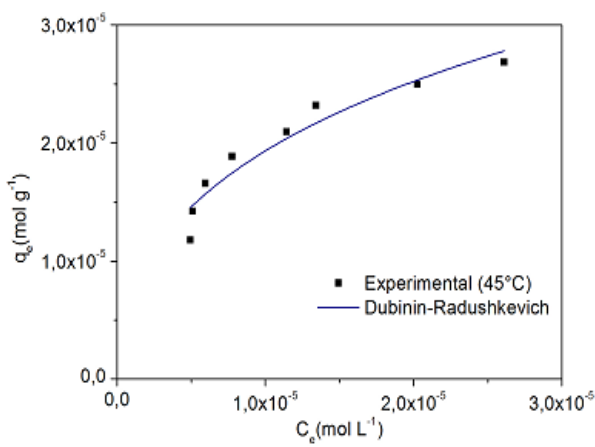
(c)



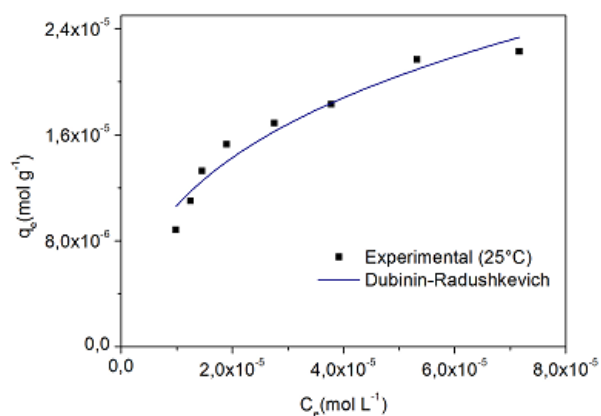
(d)



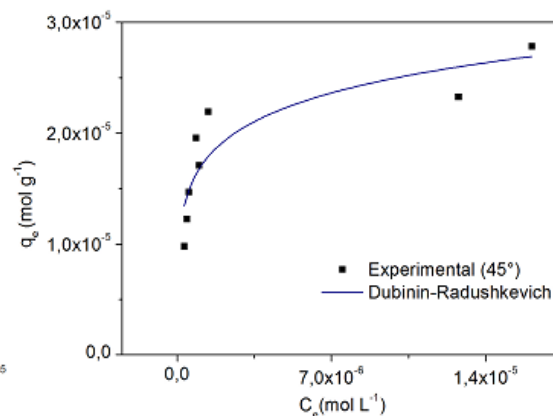
(e)



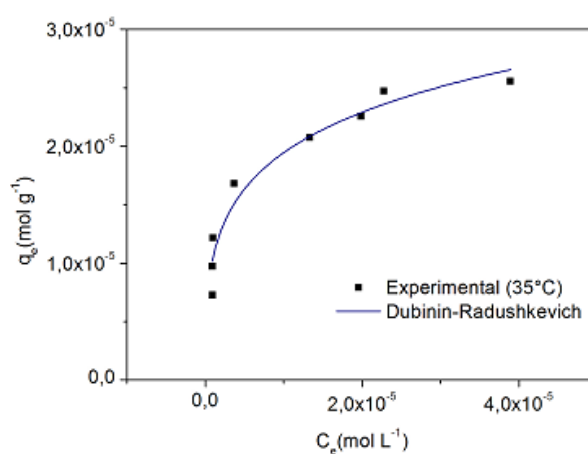
(f)



(g)

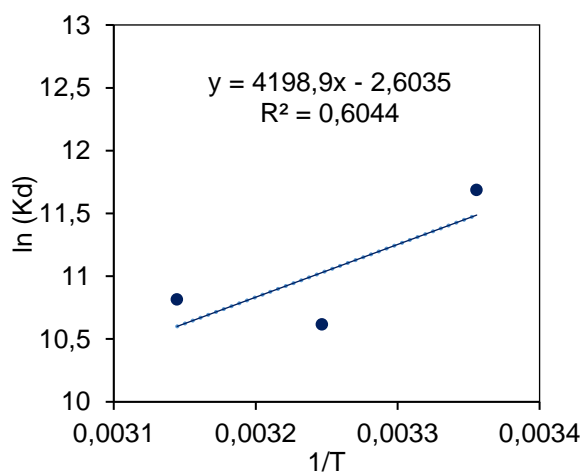


(h)

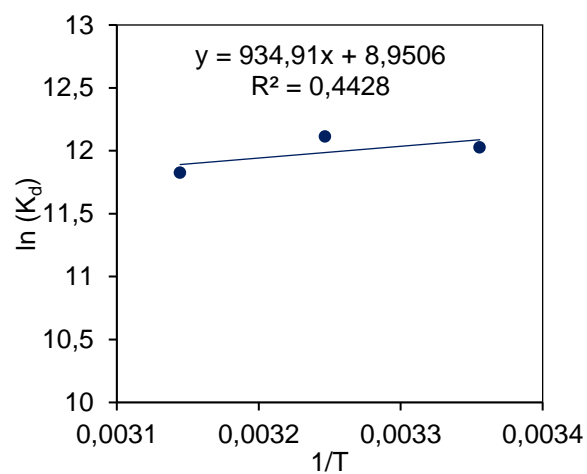


(i)

APÊNDICE B – Gráfico de Van't Hoff do corante Reativo Azul 5G para os Biossorventes Casca de Soja (a) e Serragem (b).



(a)



(b)