

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

BARBARA COSTA FORMICA
PATRICIA BALESTRIN BRUDZINSKI

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ADSORTIVAS DA CASCA DE LARANJA NA REMOÇÃO DO
CORANTE *DIRECT BLUE 86***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2015

BARBARA COSTA FORMICA
PATRICIA BALESTRIN BRUDZINSKI

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ADSORTIVAS DA CASCA DE LARANJA NA REMOÇÃO DO
CORANTE *DIRECT BLUE 86***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Bacharelado em Química, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Karina Querne de Carvalho Passig
Co-orientador: Prof. Dr. João Batista Floriano

CURITIBA
2015

BARBARA COSTA FORMICA
PATRICIA BALESTRIN BRUDZINSKI

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ADSORTIVAS DA CASCA DE LARANJA NA REMOÇÃO DO
CORANTE *DIRECT BLUE 86***

Trabalho de Conclusão de Curso **aprovado** como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), do Câmpus Curitiba, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR – CT)

Membro 2 – Prof. Dr. Marcus Vinícius de Liz
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR – CT)

Orientadora – Prof^ª. Dr^ª. Karina Querne de Carvalho Passig
Departamento Acadêmico de Construção Civil (UTFPR – CT)

Coordenadora de Curso – Prof^ª. Dr^ª. Danielle Caroline Schnitzler

Curitiba, 25 de setembro de 2015.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por nos ter dado saúde, fé, sabedoria e perseverança para conquistar nossos sonhos, objetivos e superar as dificuldades, sem Ele o caminho de se tornar Bacharel não seria possível. Sempre iluminou nossos passos e direcionou nossos caminhos.

Aos nossos pais e familiares, pelo apoio, incentivo e força nos momentos difíceis de luta e por não deixar que desistíssemos do caminho a percorrer. O carinho e amor que sempre nos deram tornaram nossa trajetória mais suave e cheia de esperança. Graças a vocês que nos fizeram batalhadoras que chegamos tão longe e ainda temos muitos sonhos a conquistar.

A nossa orientadora, Prof.^a Dr.^a Karina Querne de Carvalho Passig, por todo seu ensinamento, paciência e dedicação de seu tempo para auxiliar em nossos estudos e disponibilizar todos os recursos necessários.

Ao nosso co-orientador, Prof. Dr. João Batista Floriano por acreditar na nossa capacidade, conceder parte de seu conhecimento na redação deste trabalho e por todo tempo dedicado a nos auxiliar durante esta trajetória.

Ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), pelo seu corpo docente, pela formação que nos foi proporcionada, e que levou à redação deste trabalho com êxito.

Ao Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC), pelos equipamentos e laboratório de saneamento que nos foi disponibilizado.

Ao Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC), pela realização de análises em equipamentos.

Aos nossos amigos e aqueles que estiveram presentes, sempre nos incentivaram e nos fizeram acreditar em nosso potencial, dedicaram momentos de alegria e força para seguirmos em frente.

RESUMO

FORMICA, Barbara Costa; BRUDZINSKI, Patricia Balestrin. Caracterização e avaliação das propriedades adsorptivas da casca de laranja na remoção do corante *Direct Blue* 86. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

Corantes são compostos orgânicos utilizados para dar cor e/ou conferir brilho a diversos tipos de materiais, tais como papéis e tecidos. No entanto, o complexo aromático geralmente presente na estrutura química dos corantes faz com que estas moléculas se tornem altamente estáveis e, além disso, alguns tipos de corante são tóxicos e até mesmo carcinogênicos, o que exige tratamento de efluentes contendo estes compostos para atendimento da legislação vigente. Alguns processos de tratamento de efluentes têxteis não têm conseguido atender a legislação, o que estimula o estudo de processos de adsorção visando remoção de corantes, pelo fato destes apresentarem custos moderados, menor tempo de processamento e poucas variáveis a serem controladas. Neste contexto, tem se destacado a utilização de passivos ambientais como materiais adsorventes, em substituição ao carvão ativado, de maior custo. A casca de laranja, um exemplo de resíduo agroindustrial, tem potencial de adsorção que pode ser explorado na remoção de corantes. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção do corante *Direct Blue* 86, usado rotineiramente na indústria têxtil, usando pó de casca de laranja como adsorvente. A casca de laranja foi caracterizada através do teor de umidade, teor de cinzas, análise granulométrica, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. O estudo das propriedades adsorptivas da casca de laranja compreendeu índice de iodo, índice de azul de metileno, ponto de carga zero e tempo de contato para encontrar condições adequadas de adsorção do corante com o pó da casca de laranja. O pó de casca de laranja (PCL) apresentou ser eficiente como material adsorvente para corante têxtil, devido às propriedades físico-químicas indicarem estrutura porosa compatível com a adsorção de moléculas com dimensões de até 15 μm . O PCL atendeu a norma ABNT NBR 2133 apresentando teor de umidade abaixo de 8 %. O teor de cinzas indicou poucas impurezas no material, com valor de $(2,79 \pm 0,06)$ %. A metodologia empregada nos ensaios de adsorção não permitiu a quantificação do corante nas soluções, levando a uma investigação das possíveis causas. Os resultados apresentaram o D-Limoneno, componente da casca da laranja, como responsável pela inviabilização da metodologia empregada, portanto, não foi possível quantificar o estudo através da variação de tempo de contato (cinética de adsorção), pH, temperatura e isoterma de adsorção através deste método. Contudo, o PCL elaborado em laboratório apresentou propriedades de adsorção semelhantes às aquelas de materiais similares encontrados na literatura, o que sugere o desenvolvimento de trabalhos futuros com outros métodos de quantificação.

Palavras chave: Adsorção. Resíduo agroindustrial. Espectroscopia. Indústria Têxtil. Remoção de cor.

ABSTRACT

FORMICA, Barbara Costa; BRUDZINSKI, Patricia Balestrin. Characterization and evaluation of the orange peel adsorptive properties in dye *Direct Blue* 86 removal. Completion of coursework (BS in Chemistry). Federal Technological University of Paraná, Curitiba, 2015.

Dyes are organic compounds used to provide color and / or brightness to various types of materials such as papers and textile. However, the aromatic complex generally present in the chemical structure of the colorants turns the molecules highly stable and, moreover, some types of dyes are toxic and even carcinogenic, which requires wastewater treatment containing these compounds to comply with current legislation. Some textile effluents processes cannot meet legislation, which encourages the study of adsorption processes to remove dyes, as this technique presents moderate cost, shorter processing time and few variables to be controlled. In this context, the use of environmental liabilities as adsorbent materials has emerged, replacing the activated carbon, of higher cost. The orange peel, an example of agro-industrial waste, has the adsorption potential that can be exploited for the removal of dyes. The objective of this work was to evaluate the adsorption capacity of the *Direct Blue* 86 dye, routinely used in the textile industry, using powdered orange peel as an adsorbent. The orange peel was characterized by its humidity content, ash content, particle size analysis, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The study of the adsorptive properties of orange peel understands iodine index, methylene blue index, zero point of charge and contact time to find adequate conditions of dye adsorption with orange peel powder. The orange peel powder (OPP) showed to be effective as an adsorbent material for textile dye, due to the physicochemical properties indicate porous structure compatible with the adsorption of molecules with dimensions of up to 15 micrometers. The OPP answered the ABNT NBR 2133 norm showing lower humidity content of 8%. The ash content indicated few impurities in the material, with a value of $(2.79 \pm 0.06) \%$. The methodology used in adsorption experiments did not allow quantification of the dye in the solutions, leading to an investigation of the possible causes. The results showed the D-limonene, orange peel component, as responsible for the non-viability of the methodology employed, so it was not possible to quantify the study through the contact time of variation (adsorption kinetics), pH, temperature and adsorption isotherm by this method. Even so, laboratory-prepared OPP showed adsorption properties similar to those of materials found in literature, which suggests the development of future work with other methods of quantification.

Keywords: Adsorption. Agro-industrial waste. Spectroscopy. Textile Industry. Color removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Secção transversal da laranja, apresentando a estrutura morfológica do fruto.	16
Figura 2.	Estrutura química da molécula de ácido ascórbico.....	17
Figura 3.	Estrutura química da molécula de beta-caroteno.....	18
Figura 4.	Estrutura química da cadeia de pectina.....	19
Figura 5.	Estrutura química da molécula de R-(+)-limoneno.	20
Figura 6.	Estrutura química da molécula de celulose.....	21
Figura 7.	Estrutura química da molécula de sacarose.....	21
Figura 8.	Estrutura química da molécula do corante DB 86.....	23
Figura 9.	Curva granulométrica do PCL.....	45
Figura 10.	Espectro de infravermelho do PCL.....	46
Figura 11.	Espectro de infravermelho do corante DB 86.	47
Figura 12.	Espectro de infravermelho do PCL após adsorção do corante DB 86, com desaparecimento da banda em 1103 cm^{-1} no espectro de PCL com DB 86.....	47
Figura 13.	Fotomicrografias do PCL. As duas imagens são regiões, A e B, diferentes da mesma amostra com ampliações iguais.	48
Figura 14.	Fotomicrografias do PCL após adsorção do corante DB 86. As duas imagens são regiões, A e B, diferentes da mesma amostra com ampliações iguais.	49
Figura 15.	Isoterma de adsorção do iodo pelo PCL.	51
Figura 16.	Espectros de absorvância (Abs) das soluções de AM usadas na construção da curva de calibração.	52
Figura 17.	Curva de calibração, absorvância (Abs) em 665 nm em função da concentração de AM.	53
Figura 18.	Representação gráfica do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) do PCL.....	54
Figura 19.	Espectros de UV-visível de soluções aquosas em diferentes concentrações do corante DB 86, pH 6,51.	55
Figura 20.	Absorvância em 620 nm <i>versus</i> concentração de soluções aquosas do corante DB 86 filtradas e não filtradas.....	56
Figura 21.	Concentração da solução aquosa do corante DB 86 <i>versus</i> tempo, após o ensaio de adsorção (temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 200 minutos).	57
Figura 22.	Concentração da solução aquosa do corante DB 86 <i>versus</i> tempo, após o ensaio de adsorção (temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 dias e 12 horas).....	58

Figura 23. Espectros de UV-visível das soluções aquosas contendo o corante DB 86 após o ensaio de adsorção (temperatura de 30 ° C durante 6 dias e 12 horas).....	58
Figura 24. Absorbância em 678 nm versus concentração de soluções aquosas do corante DB 86.....	59
Figura 25. Concentração da solução aquosa do corante DB 86 <i>versus</i> tempo, após o ensaio de adsorção (temperatura de 30 °C durante 6 dias e 12 horas).....	60
Figura 26. Espectros de UV-Visível da releitura após 46 dias das soluções aquosas do corante DB 86 após o ensaio de adsorção (temperatura de 30 °C durante 6 dias e 12 horas).....	61
Figura 27. Releitura após 46 dias da concentração da solução aquosa do corante DB 86 <i>versus</i> tempo, após o ensaio de adsorção (temperatura de 30 °C durante 6 dias e 12 horas).....	61
Figura 28. Espectros de UV-visível da solução de DB 86 com pHs ajustados em diferentes valores.....	62
Figura 29. Espectros de UV-visível de água destilada com PCL após 4 dias à temperatura de 30 °C.....	63
Figura 30. Espectros de UV-visível. (A) Ácido Ascórbico; (B) Beta-Caroteno; (C) Pectina; (D) D-Limoneno; (E) Celulose; (F) Sacarose.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AM	Azul de Metileno
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
CI	<i>Colour Index</i>
DACOC	Departamento Acadêmico de Construção Civil (Campus Curitiba)
DAMEC	Departamento Acadêmico de Mecânica (Campus Curitiba)
DAQBI	Departamento Acadêmico de Química e Biologia (Campus Curitiba)
DB 86	<i>Direct Blue 86</i>
FISPQ	Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IV	Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mod.	Modelo
NBR	Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)
NM	Norma MERCOSUL (Mercado Comum do Sul)
OPP	<i>Orange peel powder</i>
PCL	Pó de casca de laranja
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
UI	Unidade Internacional da OMS (Organização Mundial da Saúde)
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Abs	Absorbância
C-1	Carbono 1 (numeração da cadeia)
C-4	Carbono 4 (numeração da cadeia)
TU	Teor de umidade
TC	Teor de cinzas
v/v	Porcentagem em volume
C_{AMR}	Concentração de azul de metileno residual
m_{AMR}	Massa de azul de metileno residual
C_f	Concentração final da solução de azul de metileno
m_{AMA}	Massa de azul de metileno adsorvida
I_{AM}	Índice de Azul de Metileno
m_{PCL}	Massa de PCL utilizada
X/M	Quantidade de iodo adsorvida por grama de amostra
C_R	Concentração residual de iodo no filtrado
C	Concentração
R^2	Quadrado do coeficiente de correlação de Pearson
λ	Comprimento de onda
$\lambda_{m\acute{a}x}$	Comprimento de onda máximo
N_1	Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio
N_2	Fator de correção da solução de iodo
FD	Fator de diluição

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 JUSTIFICATIVA	14
3 OBJETIVOS	15
3.1 OBJETIVO GERAL	15
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
4.1 LARANJA	16
4.1.1 Ácido Ascórbico	17
4.1.2 Beta-Caroteno	18
4.1.3 Pectina	18
4.1.4 Limoneno	19
4.1.5 Celulose	20
4.1.6 Sacarose	21
4.2 CORANTE <i>DIRECT BLUE</i> 86.....	22
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	23
4.3.1 Teor de umidade.....	24
4.3.2 Teor de cinzas	24
4.3.3 Análise granulométrica.....	24
4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho.....	25
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
4.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE ADSORÇÃO	26
4.4.1 Índice de iodo.....	26
4.4.2 Índice de Azul de Metileno.....	26
4.4.3 Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	27
4.4.4 Concentração do corante	27
4.4.5 Tamanho da partícula do adsorvente.....	28
4.4.6 Agitação.....	28
4.4.7 Massa de adsorvente.....	29
4.4.8 Efeito do tempo de contato	29
4.4.9 Efeito da temperatura	30
4.4.10 Efeito do pH.....	30
4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	30
4.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	31
5 METODOLOGIA	33
5.1 COLETA E PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	33
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	33
5.2.1 Teor de umidade.....	33
5.2.2 Teor de cinzas	34
5.2.3 Análise granulométrica.....	35
5.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	35
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
5.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO	36
5.3.1 Índice de iodo.....	37
5.3.2 Índice de Azul de Metileno.....	38
5.3.3 Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	39
5.3.4 Curva de calibração para análise quantitativa do corante <i>Direct Blue</i> 86.....	40

5.3.5	Análise quantitativa de corante adsorvido sobre pó de casca de laranja	40
5.3.6	Influência do pH na análise quantitativa do ensaio de adsorção	41
5.3.7	Influência dos componentes da casca de laranja na análise quantitativa do ensaio de adsorção.....	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	43
6.1.1	Teor de umidade.....	43
6.1.2	Teor de cinzas	43
6.1.3	Análise granulométrica.....	44
6.1.4	Estrutura molecular	45
6.1.5	Análise superficial.....	48
6.2	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	50
6.2.1	Índice de iodo.....	50
6.2.2	Índice de Azul de Metileno.....	52
6.2.3	Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	54
6.2.4	Curva de calibração para análise quantitativa do corante <i>Direct Blue 86</i>	55
6.2.5	Análise quantitativa de corante adsorvido sobre pó de casca de laranja	56
6.2.6	Influência do pH na análise quantitativa do ensaio de adsorção	62
6.2.7	Influência dos componentes da casca de laranja na análise quantitativa do ensaio de adsorção.....	62
7	CONCLUSÃO	66
	REFERÊNCIAS	68
	ANEXO A – CÁLCULO DO ÍNDICE DE IODO	76

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do ar, da água, dos sedimentos e do solo com uma vasta gama de poluentes é um problema ambiental. A água residuária das indústrias contém diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos. Para exemplo, a indústria têxtil utiliza grandes volumes de água em operações de processamento úmido (KHALED *et al.*, 2009); de acordo com dados do Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE, 2011), o Estado do Paraná é o quarto maior produtor têxtil do país e, com isso, gera quantidades de águas residuárias contendo corantes dissolvidos e outros produtos. É estimado que anualmente sejam produzidos 10^9 kg de corantes para emprego na indústria têxtil (SANTOS *et al.*, 2005) e que 30 a 60 dm³ de água são consumidos por quilograma de tecido tingido (SHIVARAJ *et al.*, 2001).

Os efluentes provenientes das etapas de tingimento e acabamento na indústria têxtil são conhecidos por conter espécies coloridas com quantidades de surfactantes, sólidos dissolvidos e de metais pesados tais como cromo, níquel e cobre. Resíduos altamente coloridos não são apenas esteticamente desagradáveis, mas também dificultam a penetração da luz e podem dificultar processos biológicos em corpos de água. Além disso, estes são tóxicos para alguns organismos e, portanto, perturbam ecossistemas.

A maior parte dos corantes utilizados é estável à foto-degradação, biodegradação e agentes oxidantes (EL NEMR *et al.*, 2009). Assim, esforços tem sido feitos por pesquisadores para otimizar sistemas de tratamento para remoção de poluentes de efluentes industriais, em particular, da indústria têxtil. Processos físicos e químicos, incluindo degradação fotocatalítica, filtração por membranas, coagulação, ultrafiltração, eletroquímica, técnicas de adsorção, dentre outros, têm sido utilizados ao longo do tempo (ARDEJANI *et al.*, 2007).

A adsorção provou ser um processo eficaz e econômico na remoção da cor das águas residuárias contendo corantes (KUMAR; PORKODI, 2007). Apesar de trabalhos experimentais serem realizados para avaliar a capacidade e o desempenho de vários adsorventes na remoção de corantes da indústria têxtil, pouca investigação tem sido feita para modelar o processo e para avaliar a significância do efeito dos principais parâmetros sobre a porcentagem de remoção de corante (ARDEJANI *et al.*, 2007).

Materiais adsorventes são normalmente utilizados por seu comportamento favorável ao ambiente, pela disponibilidade na natureza e por seu custo-efetivo. O carvão ativado (em pó ou granular) é o adsorvente mais usado porque tem excelente eficiência de adsorção de

compostos orgânicos e metais pesados, mas seu uso é limitado devido aos custos de produção e regeneração. Assim, uma gama de adsorventes está sendo estudada, utilizando resíduos agrícolas (EL NEMR *et al.*, 2009).

Dentre estes, merece destaque a acumulação de resíduos nas indústrias de laranja, que acarreta na ocupação de terrenos e conseqüentemente na poluição por compostos fenólicos devido ao despejo de resíduos. Uma vez que a casca de laranja está disponível nas indústrias de processamento, a reciclagem destes resíduos sólidos para tratamento de águas residuárias não só é econômica, mas, também ajuda a minimizar problemas de disposição deste resíduo (EL NEMR *et al.*, 2009).

Casca de laranja é em grande parte composta de pectina de celulose, hemi-celulose, lignina e outros compostos de baixa massa molecular, incluindo calcário. Ela pode ser utilizada como um bioadsorvente eficiente e de baixo custo para remoção de corantes orgânicos e metais poluentes do efluente industrial. Além disso, a casca de laranja é uma alternativa de adsorvente por sua abundância na natureza e por ser biodegradável (ABDURRAHMAN *et al.*, 2013).

2 JUSTIFICATIVA

Os corantes atualmente empregados pela indústria têxtil são compostos orgânicos sintéticos complexos, muitos dos quais tóxicos e não biodegradáveis, o que exige aplicação de técnicas eficientes para tratamento deste tipo de efluente.

A baixa (ou quase nula) biodegradabilidade de alguns corantes impede o uso de técnicas convencionais de tratamento biológico, sendo dada preferência para métodos físicos e/ou químicos (GARG *et al.*, 2003), dentre os quais se destaca a adsorção, por ser um processo eficiente e econômico (COOPER, 1995). Pollard *et al.* (1992) destacaram o uso de materiais adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes industriais.

A laranja (*Citrus sinensis*) é uma das frutas subtropicais mais consumidas no mundo, e o Brasil destaca-se como o maior produtor e exportador mundial, com produção anual estimada de 17,8 milhões de toneladas (safra 2013/2014) (UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE, 2014).

No estado do Paraná, a produção de laranja é um setor importante na economia, tendo registrado o valor de aproximadamente 760 mil toneladas em 2013 (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2013).

A casca de laranja é um subproduto da agroindústria, podendo ser considerada um passivo ambiental. Como grande parte da massa da fruta corresponde à casca e ao bagaço, tem-se uma quantidade considerável de resíduos a ser descartada ao final do processo.

Optou-se por utilizar a casca de laranja para remoção de cor por se tratar de um material de baixo custo, encontrado em abundância em estabelecimentos comerciais e industriais de gêneros alimentícios, biodegradável e com características físico-químicas que podem torná-lo apto à adsorção.

Estudos de adsorção de corantes e metais em casca de laranja têm sido reportados na literatura, utilizando o material seco e pulverizado (SHIVARAJ *et al.*, 2001), ou carbonizado e quimicamente ativado (FOO; HAMEED, 2012).

O corante escolhido para realização dos ensaios de adsorção, *Direct Blue 86*, pertence à classe de corante diretos, utilizados nas indústrias têxtil e papelreira, e que apresentam afinidade por fibras celulósicas (como o algodão, por exemplo), com capacidade de fixação na faixa de 70 a 95 %, e contendo grupos aniônicos em sua estrutura (BASTIAN *et al.*, 2009), o que lhes confere alta solubilidade em água, que é um solvente polar prótico.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de adsorção do pó da casca de laranja para o corante *Direct Blue 86* presente em solução aquosa.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para cumprimento do objetivo geral foram propostos os objetivos específicos:

- Coletar e preparar a casca de laranja para obter aspecto em pó;
- Determinar características físico-químicas do adsorvente através do teor de umidade, teor de cinzas, análise granulométrica, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar as propriedades adsorptivas: índice de iodo, índice de azul de metileno, ponto de carga zero, influência do tempo de contato e do pH;
- Buscar as melhores condições para adsorção do corante com o pó da casca de laranja.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 LARANJA

A laranja pode ser classificada em três partes morfológicas básicas: epicarpo, mesocarpo e endocarpo (TING; ROUSEFF, 1986). A casca da laranja (pericarpo) é formada por duas porções, denominadas flavedo (epicarpo) e albedo (mesocarpo), indicados na Figura 1. O flavedo representa a parte mais externa da casca, onde se encontram carotenóides, responsáveis pela coloração, flavonóides e glândulas que possuem os óleos essenciais aromáticos (ORTIZ, 2002 *apud* ZANELLA, 2013).

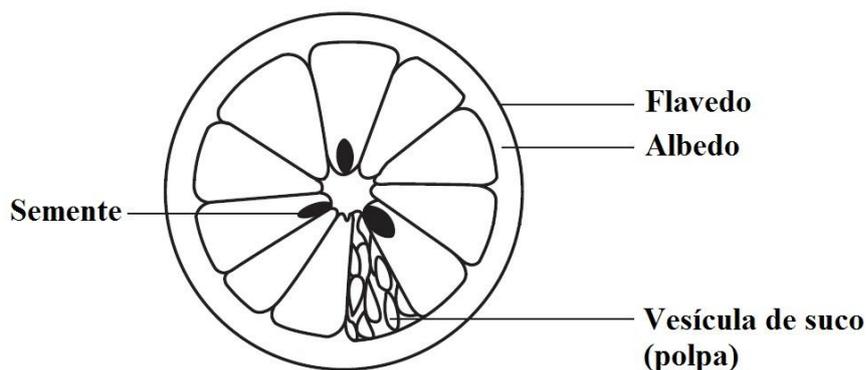


Figura 1. Seção transversal da laranja, apresentando a estrutura morfológica do fruto.
Fonte: adaptado de Ladaniya (2008).

Imediatamente sob o flavedo está o albedo, geralmente composto de uma camada branca, esponjosa e espessa, formada por células parenquimatosas, ricas em lignina, substâncias pécnicas, celulósicas e hemicelulósicas (LADANIYA, 2008). A espessura e consistência do albedo variam de espécie para espécie, e as laranjas possuem uma camada ligeiramente mais espessa que os demais cítricos, variando de 2 a 5 mm (ZANELLA, 2013). O albedo envolve completamente a porção comestível da fruta (polpa ou endocarpo).

Após o processamento para produção do suco, cerca de 40 a 60% da massa de uma laranja é considerado como resíduo (LICANDRO; ODIO, 2002), ou seja, há quantidade de

resíduos sólidos a ser destinada pelas agroindústrias e sua transformação em subprodutos é uma alternativa de grande interesse.

Vários componentes estão presentes na casca de laranja, em destaque para ácido ascórbico, beta-caroteno, pectina, limoneno, celulose e sacarose (LADANIYA, 2008).

4.1.1 Ácido Ascórbico

A principal contribuição de frutas cítricas na nutrição humana é, sem dúvida, o seu fornecimento de vitaminas, especialmente o ácido ascórbico (vitamina C), que varia consideravelmente no suco de diferentes frutas cítricas. A ingestão de uma laranja por dia corresponde à quantidade necessária por pessoa, que é de 30 a 60 mg por dia de vitamina C, visto que laranjas contêm geralmente 40 a 70 mg de vitamina C/100 mL de suco. A casca da laranja também é rica em ácido ascórbico, sendo que a concentração de ácido ascórbico em suco de laranja é de um quinto a mais do que do flavedo e um terço a mais do que do albedo (LADANIYA, 2008).

O ácido ascórbico é um composto relacionado com carboidratos ácidos e outras propriedades redutoras, devido ao 2,3-enediol, que é um composto muito polar e, por consequência, solúvel em soluções aquosas e insolúveis em solventes não polares. A estrutura química é apresentada na Figura 2 (FENNEMA, 2000).

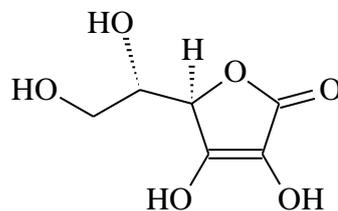


Figura 2. Estrutura química da molécula de ácido ascórbico.
Fonte: adaptado de Fennema (2000).

4.1.2 Beta-Caroteno

A vitamina A não está presente em frutos cítricos, como a laranja. Os precursores da vitamina A são os α - e β -caroteno presentes no suco e casca da fruta. A vitamina A é normalmente reportada em unidades internacionais (UIs), equivalendo a 0,3 μg . Considerando-se que cada molécula de β -caroteno (Figura 3) proporciona uma molécula de vitamina A (cerca de metade da sua massa molecular), 0,6 μg de β -caroteno é equivalente a 1 UI. A casca da laranja possui aproximadamente 0,02 mg/100 g de β -caroteno, representando aproximadamente 0,3% (LADANIYA, 2008).

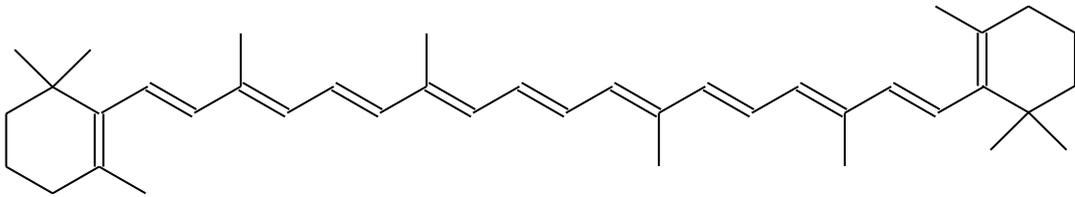


Figura 3. Estrutura química da molécula de beta-caroteno.
Fonte: adaptado de Fennema (2000).

4.1.3 Pectina

A pectina constitui aproximadamente a terceira parte, em base seca, da parede celular de cascas de frutas diversas, sendo maçã e cítricos sua principal fonte comercial (CASAS-OROZCO *et al.*, 2015). A casca compõe cerca de metade da massa de uma laranja e é o principal subproduto do processamento industrial deste fruto. Resíduos gerados do processamento industrial a partir de cítricos são referidos como sendo rica fonte de pectina (MARAN *et al.*, 2013). A casca da laranja possui 42,5% de pectina como o componente mais importante (REZZADORI; BENEDETTI, 2009). A pectina é um hidrato de carbono complexo, que é um componente significativo da parede celular primária de plantas. A pectina é um polímero do ácido galacturônico- α com um número variável de grupos éster de metilo (MARAN *et al.*, 2013), como mostrado na Figura 4.

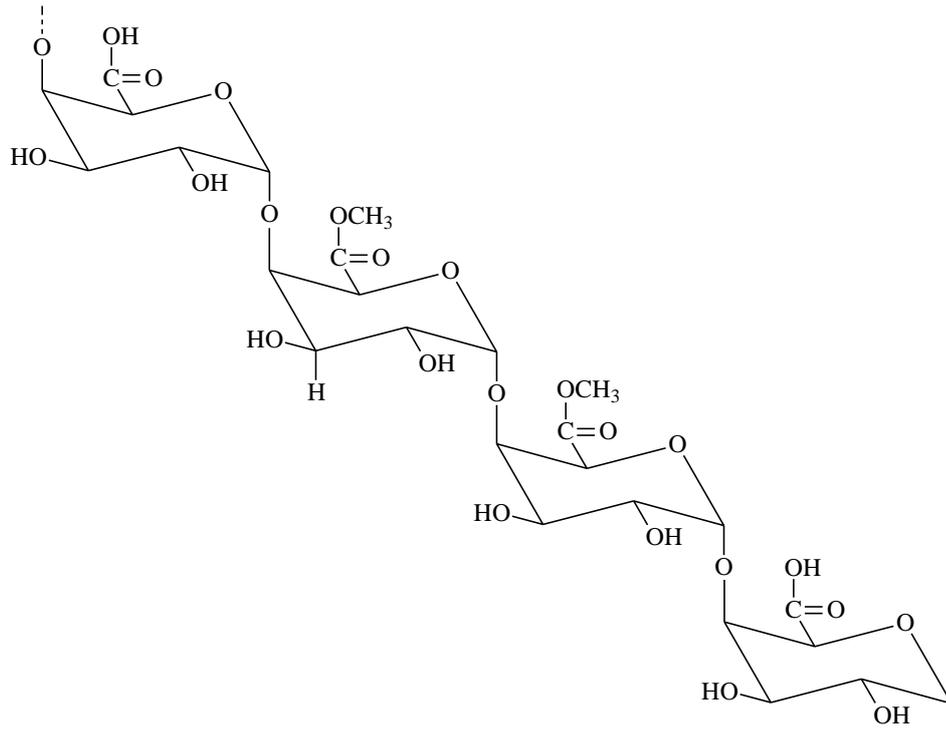


Figura 4. Estrutura química da cadeia de pectina.
 Fonte: adaptado de Sriamornsak (2003).

4.1.4 Limoneno

O limoneno, 4-isoprenil-1-metil-ciclo-hexeno (Figura 5), faz parte da estrutura de diversos vegetais. Por possuir um centro quiral e um carbono assimétrico, o limoneno apresenta isomeria óptica, dois enantiômeros, sendo o *S*-(-)-limoneno presente em plantas e ervas, e o *R*-(+)-limoneno que é o componente principal dos óleos das cascas de diversos cítricos (limão, laranja, tangerina e toranja), um mono-terpeno monocíclico listado no Código de Regulamento Federal como agente aromatizante (MARÓSTICA JÚNIOR, 2007; LOPRESTO, 2014).

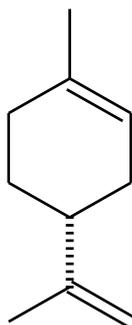


Figura 5. Estrutura química da molécula de R-(+)-limoneno.
Fonte: adaptado de Maróstica Júnior; Pastore (2007).

O *R*-(+)-limoneno é um componente que se destaca na casca de laranja, representando aproximadamente 95 % (m/m) do óleo total, e é responsável pelo odor liberado da fruta *in natura*. Além disso, é usado pela indústria farmacêutica e alimentícia como componente aromático e para dar sabor, sendo utilizado na obtenção de sabores artificiais (BENEILLI, 2010). Existem diversas aplicações para o limoneno, como solvente para resinas, síntese de outros compostos químicos, aplicações em borracha, tintas e agente dispersante para óleo (MARÓSTICA JÚNIOR; PASTORE, 2007).

Aproximadamente 50 mil toneladas de *R*-(+)-limoneno são recuperadas ao ano como subproduto da indústria cítrica mundial. Pela baixa solubilidade em água, geralmente o óleo essencial é obtido no suco da laranja (MARÓSTICA JÚNIOR; PASTORE, 2007).

4.1.5 Celulose

A celulose é um polímero de cadeia longa com unidades de D-glucose, um açúcar simples de repetição, como mostrado na Figura 6. Na cadeia da celulose, as unidades de glucose estão em anéis de 6 membros, chamados de piranoses. Estes anéis são ligados por átomos de oxigênio simples (ligações acetal) entre o C-1 do anel de piranose e um C-4 do anel seguinte. A celulose é o componente estrutural mais importante das paredes das células da planta (YASAR *et al.*, 2007). A casca da laranja contém 9,21% de celulose (REZZADORI; BENEDETTI, 2009).

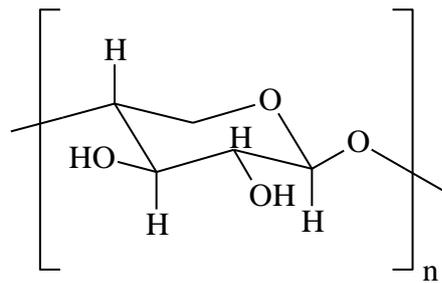


Figura 6. Estrutura química da molécula de celulose.
 Fonte: adaptado de Mohan *et al.* (2006).

4.1.6 Sacarose

A sacarose é composta por frutose e glicose unidas pelos extremos redutores, α -D-glicopiranosose e β -D-frutofuranosil, sendo considerado um poliálcool (Figura 7). Uma vez que não têm extremidade redutora livre, a sacarose é um açúcar não redutor (FENNEMA, 2000).

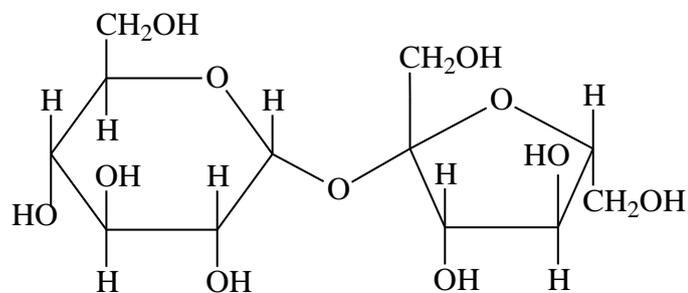


Figura 7. Estrutura química da molécula de sacarose.
 Fonte: adaptado de Fennema (2000).

Os açúcares livres em sucos cítricos são predominantemente glicose, frutose, sacarose e xilose (em quantidades residuais). Os açúcares são distribuídos nas frutas cítricas na proporção de 2:1:1 de sacarose, glicose e frutose, respectivamente (LADANIYA, 2008). A casca da laranja possui 16,9% de açúcares solúveis, sendo de frutose, glicose e sacarose (REZZADORI; BENEDETTI, 2009).

4.2 CORANTE *DIRECT BLUE* 86

O corante *Direct Blue* 86 (DB 86) pertence ao grupo dos corantes diretos, que foram originalmente criados para uso no tingimento de algodão. No Índice Internacional de Cores (*Colour Index*), banco de dados para fabricantes e para o setor químico, este pigmento corresponde ao código CI 74180. Corantes diretos são definidos como corantes aniônicos, com grande afinidade pela celulose, à qual se ligam a partir de aplicação em banho neutro ou levemente alcalino, próximo ou no ponto de ebulição, com adições de cloreto ou sulfato de sódio (BASTIAN *et al.*, 2009).

No Brasil, o DB 86 é comercializado com o nome Azul Turquesa GLL 160%. A letra G sugere presença de pigmento amarelo (do alemão *gelb*), a letra L indica resistência ao desbotamento (*lightfastness*), ou seja, à ação da luz, e a porcentagem refere-se à força do pigmento com menos diluentes em relação ao pigmento puro (CHOUDURY, 2006).

Segundo informações contidas na Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), fornecida pela empresa Coratex (2013), o DB 86 tem solubilidade de 90 a 100 g/L a 80 °C e biodegradabilidade inferior a 10%.

A fórmula química do DB 86 é $C_{32}H_{14}CuN_8Na_2O_6S_2$ e sua estrutura compreende um grupo cobre ftalocianina, como mostrado na Figura 8.

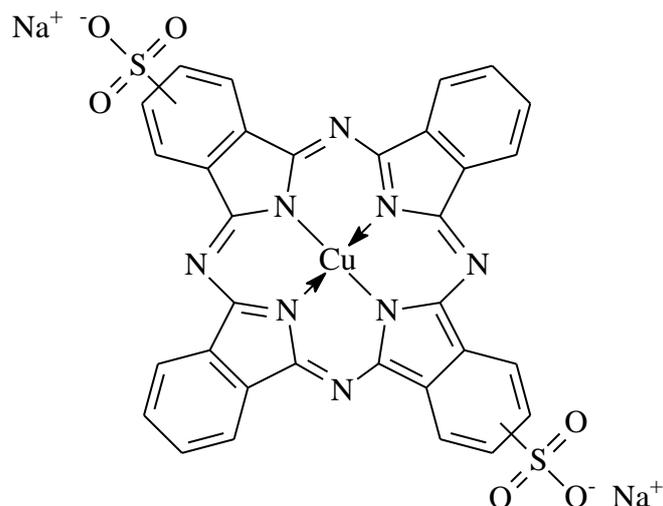


Figura 8. Estrutura química da molécula do corante DB 86.
Fonte: adaptado de El Nemr *et al.* (2009).

As ftalocianinas são formadas por quatro moléculas de isoindol conectadas através de átomos de nitrogênio. No DB 86, a ftalocianina se coordena a um átomo de cobre, o que lhe confere cor azul característica. Os grupos sulfônicos presentes na estrutura propiciam a solubilidade em água e podem ser encontrados em diferentes posições dos anéis aromáticos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

A caracterização físico-química do pó de casca de laranja (PCL) compreende as análises de determinação de teor de umidade, teor de cinzas, granulometria e espectroscopia no infravermelho, com o intuito de avaliar as propriedades do PCL e seu desempenho como material adsorvente.

4.3.1 Teor de umidade

O teor de umidade, expresso em porcentagem em massa, é um indicativo da porosidade do material na saturação. A quantidade total de água presente em uma amostra é a combinação das umidades superficial e inerente ao material. A absorção de água na amostra ocorre de forma cumulativa durante todas as etapas do processamento do material, desde a fabricação e transporte até o armazenamento (PIZA, 2008 *apud* LOUREIRO, 2012). Cascas de laranja secas em pó apresentam índices de umidade abaixo de 10%, como observado por Gonçalves *et al.* (2001).

4.3.2 Teor de cinzas

As cinzas podem ser definidas como impurezas minerais presentes no material analisado, provenientes da combinação entre materiais orgânicos e inorgânicos, que se formam quando a amostra é calcinada. O teor de cinzas varia de acordo com a matéria-prima e com o tipo de processamento (LOUREIRO, 2012), e é um indicador da qualidade de carvões ativados (JAGUARIBE *et al.*, 2005) e, por conseguinte, de materiais adsorventes em geral.

4.3.3 Análise granulométrica

A caracterização granulométrica tem por finalidade conhecer a dimensão das partículas que compõem o material. A área de contato é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, logo, as frações de menor granulometria tendem a favorecer a adsorção (WORCH, 2012).

O diâmetro das partículas também influi no dimensionamento de filtros para tratamento de água, definindo, em função da porosidade do material, qual será a espessura de camada filtrante. Quanto menor a dimensão do grão, menor será a espessura da camada; no

entanto, a porosidade será reduzida, o que irá aumentar a perda de carga do filtro (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho

Com a espectroscopia no infravermelho é possível obter informações sobre estrutura molecular do material em análise. Pois, as ligações químicas das substâncias que constituem o material possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia vibracionais da molécula (PAVIA *et al.*, 2009). Com isto, a espectroscopia no infravermelho permite identificar os grupos funcionais presentes nas moléculas da amostra de um material.

Amostras sólidas podem ser preparadas pela técnica da prensagem em pastilha de brometo de potássio (KBr), suspensão em óleo mineral ou refletância total atenuada (*Attenuated Total Reflection – ATR*) (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). O método de preparação de pastilha de KBr requer equipamento específico para o preparo da pastilha (prensa), enquanto a suspensão em óleo mineral é vantajosa pela rapidez de preparação da amostra (COLTHUP *et al.*, 1990); a técnica de ATR, por sua vez, requer pouco ou nenhum preparo da amostra, e permite análises mais rápidas.

O equipamento a ser utilizado para esta análise é operado pela técnica de transformada de Fourier (FT-IR), na qual não é utilizado monocromador, o que reduz o tempo de análise, e fornece espectros de alta resolução a partir de um interferograma de um sinal da amostra (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura permitem visualizar a topografia e morfologia da superfície do adsorvente (ALBRIGHT, 2009). O microscópio eletrônico fornece imagens tridimensionais, onde o contraste entre áreas claras e escuras auxilia na avaliação da estrutura superficial e do tamanho das partículas do material analisado.

4.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Além das características do adsorvente, as condições experimentais podem afetar diretamente no processo de adsorção. A influência do fator é estudada através da variação deste durante o processo, enquanto as demais propriedades permanecem constantes. Fatores como: índice de iodo, índice de metileno, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), concentração do corante, tamanho da partícula do adsorvente, agitação, quantidade de adsorvente, efeito do tempo de contato, temperatura e pH devem ser analisados juntamente com sua influência no processo de adsorção.

4.4.1 Índice de iodo

O índice de iodo (ou número de iodo) é definido como a quantidade de iodo, em massa, adsorvida por unidade de massa de adsorvente, quando o material adsorvente é colocado em equilíbrio com uma solução de iodo de $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Este fornece, portanto, um índice de porosidade referente a microporos, e é um dos métodos mais simples de determinação da capacidade de adsorção (ASTM, 2006; CAVALCANTI, 2009).

A adsorção de iodo requer poros com diâmetro inferior a 1 nm; pode interpretar-se também que o índice de iodo está relacionado à adsorção de moléculas de baixa massa molecular (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). O índice de iodo pode ser adotado como parâmetro de caracterização da área específica interna, para fins de comparação com outros materiais adsorventes (WORCH, 2012).

4.4.2 Índice de Azul de Metileno

Com o índice de Azul de Metileno (AM) é avaliada a capacidade de um material adsorver moléculas de tamanho próximo ao da molécula de AM ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) (MUCCIACITO, 2006), o que pode ser observado pela diminuição da concentração de uma solução padrão de AM. Este índice está relacionado à mesoporosidade do material adsorvente,

uma vez que a adsorção da molécula de AM requer poros com abertura de aproximadamente 2,0 nm (WARHURST *et al.*, 2007, DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

4.4.3 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Nos processos de adsorção, a variação do pH tem a capacidade de afetar a carga superficial do adsorvente, e o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) ou ponto isoelétrico corresponde ao pH em que a carga superficial do adsorvente é igual a zero (AL-DEGS *et al.*, 2000). A determinação do pH_{PCZ} , portanto, é fundamental para verificar se a superfície do adsorvente tem maior propensão para se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH do meio reacional. A mudança de pH pode afetar sensivelmente a capacidade de adsorção: quando o pH estiver abaixo do valor do pH_{PCZ} , a adsorção de ânions será favorecida, enquanto valores de pH superiores ao pH_{PCZ} irão favorecer a adsorção de cátions (COUTO JUNIOR, 2012; YANG, 2003).

4.4.4 Concentração do corante

A concentração do corante no efluente é importante uma vez que uma dada massa de material adsorvente adsorve até a saturação de corante (BENAISSA, 2008). A massa de corante adsorvido sobre o adsorvente em uma concentração inicial baixa de corante é menor do que os valores correspondentes a concentrações iniciais maiores. Por outro lado, a porcentagem de remoção de corante é maior em baixas concentrações iniciais de corante e menor em concentrações iniciais mais elevadas, o que claramente indica que a adsorção de um corante a partir da solução aquosa é dependente da sua concentração inicial (KHALED *et al.*, 2009).

O efeito da concentração inicial de corante depende da relação direta entre a concentração do corante e os sítios disponíveis na superfície do adsorvente. Em geral, a porcentagem de remoção de corante diminui com um aumento na concentração inicial do corante, o que pode ser devido à saturação da adsorção nos locais na superfície do adsorvente (KHALED *et al.*, 2009).

4.4.5 Tamanho da partícula do adsorvente

Uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, o tamanho das partículas do adsorvente é considerado um dos fatores mais importantes no processo. A superfície específica para partículas pequenas é maior, devido a maior disponibilidade de sítios para adsorção das moléculas do adsorvato, ou seja, quanto mais fino estiver o material adsorvente, maior a área de contato, maior será a capacidade de adsorção. Para partículas maiores, a resistência ao transporte de massa por difusão é maior e uma porção da parte interna da partícula pode não estar disponível para a adsorção (SEKAR *et al.*, 2004).

Grandes moléculas de corante não são capazes de penetrar em alguns dos poros internos das partículas do material adsorvente quando seu tamanho é elevado. O acesso aos poros é facilitado com partículas menores, o que resulta na maior adsorção (BHATNAGAR; JAIN, 2005).

O tamanho de partícula do adsorvente tem influência significativa sobre a cinética de adsorção. A capacidade de adsorção é diretamente proporcional à área total exposta e inversamente proporcional ao diâmetro da partícula do adsorvente. A presença de um grande número de partículas pequenas proporciona para o sistema de adsorção maior área de superfície disponível para remoção do corante (KHATTRI; SINGH, 2009).

4.4.6 Agitação

Baldissarelli (2006) identifica que o aumento no grau de agitação ou velocidade de agitação de um sistema de adsorção sólido-líquido reduz a resistência da camada periférica que cerca a partícula do adsorvente e aumenta a mobilidade do sistema, ocasionando aumento da taxa de remoção.

O grau de agitação das partículas no sistema pode aumentar a velocidade de adsorção se esta é controlada por difusão. Em velocidades de agitação baixas, a película em torno da partícula é mais espessa. Se a cinética de adsorção é influenciada pelo transporte de massa adsorvida à superfície da partícula, é provável que, em maior velocidade de agitação, a velocidade de adsorção aumenta e o equilíbrio é atingido em um tempo menor (KHATTRI; SINGH, 2009).

4.4.7 Massa de adsorvente

A massa de adsorvente é um parâmetro importante para determinar a capacidade de um adsorvente para uma dada massa de adsorvato em condições de funcionamento. Em geral, a porcentagem de remoção de corante aumenta com o aumento da dosagem de adsorvente, onde a quantidade de locais de adsorção na superfície do adsorvente vai aumentar pelo aumento da quantidade de adsorvente. (YAGUB *et al.*, 2014).

Quando se mantém a concentração inicial do adsorvato e as outras variáveis do sistema permanecem constantes, o aumento da massa de adsorvente aumenta a taxa de adsorção, o que pode ser atribuído ao aumento da área de superfície adsorvente e disponibilidade de mais sítios de adsorção (EL NEMR *et al.*, 2009). O equilíbrio é atingido em um tempo menor quando há um aumento da massa do adsorvente (KHALED *et al.*, 2009).

4.4.8 Efeito do tempo de contato

Em sistemas de adsorção a taxa de remoção do adsorvato na solução aquosa é principalmente controlada pelo transporte das moléculas dos sítios externos para o interior das partículas do adsorvente (KANNAN; SUNDARAM, 2001). Sendo assim, a quantidade do corante adsorvido aumenta com o tempo e, em algum ponto no tempo atinge valor constante. Neste ponto, a quantidade de corante a ser adsorvido no adsorvente está em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de corante, além de não ser mais removido a partir da solução. O tempo requerido para atingir este estado de equilíbrio é denominado tempo de equilíbrio e, a quantidade de corante adsorvido no tempo de equilíbrio reflete na capacidade de adsorção do adsorvente sob aquela condição de funcionamento (ÖZACAR; SENGIL, 2003).

O aumento no tempo de contato entre adsorvato e adsorvente pode ser atribuído ao fato de quanto mais tempo disponível para o corante fazer um complexo de atração com o adsorvente, maior será a remoção de corante. A remoção inicial ocorre rapidamente, logo que o adsorvente e o adsorvato entram em contato. Após este período, o corante precisa de mais tempo para descobrir locais ativos para adsorção. Assim, a porcentagem de remoção aumenta ao longo do tempo até atingir o equilíbrio (ABDURRAHMAN *et al.*, 2013).

4.4.9 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura é outro parâmetro físico-químico significativo, pois altera a capacidade de adsorção do adsorvente. Se a quantidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, a adsorção é um processo endotérmico. Isto pode ser devido ao aumento da mobilidade das moléculas de corante, este aumento pode diminuir o tempo para o sistema atingir o equilíbrio, mas não a quantidade adsorvida. Considerando a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, indica que a adsorção é um processo exotérmico. Isto pode ser devido ao aumento da temperatura diminuir as forças de adsorção entre as espécies de corantes e os sítios ativos sobre a superfície do adsorvente, como resultado da diminuição da quantidade de adsorção (YAGUB *et al.*, 2014).

4.4.10 Efeito do pH

Um dos fatores mais importantes que afetam a capacidade do adsorvente no tratamento de águas residuárias é o pH do meio. A eficiência de adsorção é dependente do pH do meio, uma vez que a variação do pH leva à variação do grau de ionização de determinadas substâncias que irão adsorver e das propriedades da superfície do adsorvente (YAGUB, 2014).

A remoção de corantes por adsorção pode ser influenciada pelo pH da solução, afetando a natureza da carga de superfície do adsorvente, bem como o grau de ionização e especiação das espécies da solução aquosa e conseqüentemente, a capacidade de adsorção. Uma vez que o pH influencia o processo de adsorção, ele afeta a dissociação de grupos funcionais sobre o adsorvato e adsorvente (KHATTRI; SINGH, 2009).

4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A principal questão na pesquisa de mecanismo de adsorção é selecionar um modelo matemático que não só se ajusta aos dados com precisão, mas também está de acordo com um

mecanismo de adsorção razoável (LAZARIDIS *et al.*, 2003). Várias etapas podem ser usadas para analisar o controle do mecanismo no processo de adsorção, como reação química, transporte de massa, dentre outras.

Modelos, equações de velocidade, são usados para ajustar dados experimentais da cinética de adsorção de corante sobre um adsorvente (EL NEMR *et al.*, 2009). A cinética de adsorção do corante em material adsorvente é um pré-requisito para escolha das melhores condições de funcionamento para processos em lote de grande escala (YAGUB, 2014). Os parâmetros cinéticos são úteis para previsão da velocidade de adsorção e fornecimento de informações importantes para concepção e modelagem (EL NEMR *et al.*, 2009).

Análises cinéticas, não só permitem estimar velocidades de adsorção, mas também conduzem a expressões de velocidades características de mecanismos de reação. A equação da velocidade não oferece informação suficiente para estabelecer o mecanismo de reação, mas quando determinada experimentalmente pode ser de grande importância no que se refere ao tempo e quantidade de materiais consumidos durante o experimento (LAZARIDIS *et al.*, 2003).

4.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A relação entre a quantidade de uma substância adsorvida por unidade de massa de adsorvente a temperatura constante e sua concentração na fase líquida ou gasosa no equilíbrio é chamada de isotérmica de adsorção. A isoterma de adsorção é importante tanto no ponto de vista prático, como teórico. A fim de otimizar o projeto de um sistema de adsorção para remover o corante, é importante estabelecer as correlações mais apropriadas, os dados de equilíbrio de cada sistema (EL NEMR *et al.*, 2009).

Os parâmetros obtidos a partir dos diferentes modelos de isotermas de adsorção fornecem informações importantes sobre as propriedades de adsorção, da superfície do adsorvente e afinidades com o adsorvato (EL NEMR *et al.*, 2009). A isoterma de adsorção é significativa para a explicação de como o adsorvente interage com o adsorvato, eles desempenham um papel importante na compreensão do mecanismo de adsorção (YAGUB *et al.*, 2014).

Relações de equilíbrio entre adsorvente e adsorvato são descritas por isotermas de adsorção, geralmente a razão entre a quantidade adsorvida e a que permanece na solução a

uma temperatura fixa, no equilíbrio (ARAMI *et al.*, 2005). Existem várias equações isotérmicas disponíveis para análise experimental dos dados de equilíbrio de adsorção (MAFRA *et al.*, 2013).

5 METODOLOGIA

5.1 COLETA E PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE

Inicialmente, cascas de laranja foram obtidas em restaurantes da região de Curitiba que produzem suco diariamente. O material descartado consiste majoritariamente do epicarpo (flavedo) e mesocarpo (albedo), que compõem a casca do fruto, com resíduos de endocarpo (polpa). Uma vez coletadas, as cascas foram colocadas em bandejas metálicas e levadas à estufa para secagem a 45 °C por 36 h para remoção da umidade e de algumas substâncias voláteis. Após a secagem, as cascas foram trituradas em liquidificador industrial até obtenção de um pó fino. Posteriormente, o pó foi acondicionado em freezer (temperatura aproximada de -4 °C), dentro de recipientes plásticos tampados, com o intuito de retardar a degradação do material. Antes de cada ensaio, a quantidade de pó necessária foi transferida para um dessecador, onde permaneceu por um período mínimo de 24 h, a fim de remover a umidade residual decorrente do congelamento.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

O pó de casca de laranja (PCL) foi submetido a diferentes ensaios físico-químicos, com o intuito de verificar suas propriedades e justificar suas propriedades de adsorção. A caracterização deste material compreendeu as análises de determinação do teor de umidade, teor de cinzas, índice de iodo, índice de azul de metileno, granulometria, espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.2.1 Teor de umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada conforme a norma ASTM D2867 (2004), com análises em triplicata. Em três béqueres de 50 cm³ foram colocados, em cada um,

2,0 g de PCL, previamente peneirado em peneira nº 50 (abertura de 300 µm). Em seguida, os béqueres foram colocados em estufa (MedClave, mod. 2) a 150 °C por 3 h. Após resfriarem em dessecador, as massas foram medidas novamente. O teor de umidade foi calculado a partir da Equação 1:

$$TU (\%) = \frac{(C - D)}{(C - B)} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que:

TU = teor de umidade

B = massa do recipiente

C = massa do recipiente contendo a amostra original

D = massa do recipiente contendo a amostra seca.

5.2.2 Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada seguindo as instruções contidas na norma ASTM D2866-94 (1999), com ensaios em triplicata. Cadinhos de porcelana foram colocados em mufla (Zezimaq, mod. FHMP DigiMec) a 650 °C por um período de uma hora. Após a calcinação, os cadinhos foram resfriados em dessecador e as suas massas determinadas em balança analítica (Precisa, mod. Mark 210A). Após, os cadinhos foram embalados com papel filme e armazenados em dessecador. Amostras de aproximadamente 9 g de PCL foram secos em estufa (MedClave, mod. 2) a 150 °C por 3 h e em seguida transferidas para o dessecador. Aproximadamente 5 g de PCL seco foram colocados nos cadinhos e levados à mufla a 650 °C por 6 h. Após esse tempo, foram levados ao dessecador e, depois do resfriamento, suas massas foram determinadas em balança analítica. O teor de cinzas foi determinado a partir da Equação 2:

$$TC (\%) = \frac{(D - B)}{(C - B)} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que:

TC = teor de cinzas

B = massa do cadinho calcinado

C = massa do cadinho calcinado contendo a amostra seca

D = massa do cadinho contendo cinzas.

5.2.3 Análise granulométrica

A composição granulométrica foi determinada segundo procedimentos descritos na norma ABNT NBR NM 248 (2001). A massa mínima de amostra necessária para o ensaio, de 300 g (de acordo com a norma), foi previamente seca em estufa (MedClave, mod. 2) a 110 °C e resfriada à temperatura ambiente em dessecador. Foi montado um conjunto de 5 peneiras com abertura de malha em ordem crescente da base para o topo, de 0,075 mm, 0,149 mm, 0,3 mm, 0,6 mm e 1,18 mm.

Após a colocação da amostra sobre o conjunto de peneiras, este foi tampado e submetido à agitação durante 8 minutos em agitador mecânico. Depois do tempo de agitação, cada peneira foi retirada do conjunto, começando pela peneira de maior abertura, e o material nela contido foi transferido para um cadinho previamente tarado, para então determinar a massa da fração retida naquela peneira.

Com base nos resultados obtidos da fração em massa de amostra retida em cada peneira, foi possível construir o gráfico da curva granulométrica.

5.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Dentre os métodos de análise por espectroscopia no infravermelho aplicáveis a amostras sólidas, optou-se pela técnica de refletância total atenuada (ATR), por não exigir preparo específico da amostra.

Por se tratar de um material particulado, o PCL necessita ser previamente seco em estufa para reduzir a umidade, que causa interferências no espectro. A amostra foi submetida à secagem a 45 °C por 36 h (estufa MedClave, mod. 2), mesma condição adotada para o PCL que foi posteriormente utilizado nos ensaios de adsorção.

A análise de infravermelho do PCL foi realizada em um espectrômetro Shimadzu – FTIR, modelo 8300, com o acessório de ATR com cristal de seleneto de zinco, utilizando a amostra pulverizada.

Antes da análise da amostra, o equipamento executou um espectro de fundo (*background*), que tem a finalidade de subtrair a influência dos componentes do ar. Em seguida, uma pequena quantidade de amostra foi posicionada sobre o acessório de ATR, e os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , usando 32 varreduras acumuladas para formar o espectro final.

Depois de atravessar a interface entre o cristal e a amostra, o sinal proveniente do feixe de IV foi medido e transformado em um interferograma, no qual é fornecida a potência do feixe de referência e da amostra em função da posição do espelho óptico fixo e móvel. Através de transformadas de Fourier, são calculados ponto a ponto os valores de transmitância em relação ao espectro de absorção, através do *software* do equipamento. Deste modo, obteve-se o espectrograma com o nível de potência do feixe de referência e da amostra em função do comprimento de onda.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por se tratar de um material poroso, o PCL necessita de secagem por no mínimo 24 h antes da análise de MEV. Uma vez seca, a amostra particulada foi fixada a um suporte metálico (*stub*) com fita dupla-face para posteriormente ser metalizada e ser feita a varredura. A metalização é necessária pelo fato do PCL não ser um material condutor de eletricidade.

A estrutura do PCL foi observada através de imagens obtidas pelo microscópio de varredura eletrônica (MEV) Zeiss, modelo EVO MA15, com tensão de 20,00 kV e diâmetro do feixe 10,0 mm.

5.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Para explorar a viabilidade da utilização do pó de casca de laranja (PCL) como adsorvente, foram realizados estudos de adsorção que compreenderam análises de índice de

iodo, índice de azul de metileno, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), curva de calibração para análise quantitativa do corante *Direct Blue 86*, análise quantitativa de corante adsorvido sobre pó de casca de laranja, influência do pH e dos componentes da casca de laranja na análise quantitativa do ensaio de adsorção.

5.3.1 Índice de iodo

O índice de iodo foi determinado de acordo com procedimentos descritos nas normas NBR 12073 (1991a) e ASTM D4607 (2014), e apresentação dos resultados foi feita de acordo com a ASTM D4607 (2014), em triplicata. Primeiramente, foram preparadas soluções de dicromato de potássio $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, solução de ácido clorídrico (HCl) 1:5 (v/v), solução indicadora de amido 0,5% (m/v), solução de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e solução de iodo $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, de acordo com a metodologia descrita no Anexo B da NBR 12073 (1991a).

Massas de $(2,0000 \pm 0,0001) \text{ g}$, $(3,0000 \pm 0,0001) \text{ g}$ e $(4,0000 \pm 0,0001) \text{ g}$ do PCL (medidas em balança analítica Precisa, mod. Mark 210A), previamente seco em estufa (MedClave, mod. 2) a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h, foram transferidas para béqueres de 250 cm^3 e acrescidas de 10 cm^3 da solução de HCl. Os béqueres foram aquecidos até a ebulição da solução, e então resfriados a temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 100 cm^3 da solução de iodo em cada béquer, que foi agitado durante 30 s.

Os conteúdos dos béqueres foram filtrados em papel de filtro qualitativo, descartando os primeiros 30 cm^3 filtrados e recolhendo os 50 cm^3 seguintes para serem posteriormente titulados com a solução de tiosulfato de sódio, até obtenção de coloração amarelada. Então, 2 cm^3 da solução indicadora de amido foram adicionados em cada béquer e prosseguiu-se com a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Por fim, foi determinada a quantidade de iodo adsorvida pela diferença entre a quantidade inicial e final (no filtrado).

Os cálculos dos fatores de correção das soluções e a obtenção do índice de iodo encontram-se descritos de forma mais detalhada no Anexo A.

5.3.2 Índice de Azul de Metileno

O índice de Azul de Metileno foi determinado de acordo com metodologia descrita por Xavier (2007), baseada na norma JIS 1474/1991, em triplicata.

Foram preparadas três soluções, sendo ácido etanóico 5% (v/v), ácido etanóico 0,25% (v/v) e azul de metileno (solução estoque). Para a solução de azul de metileno, avalia-se inicialmente a umidade da substância por secagem de uma amostra de 1,2 g até massa constante; após, pesa-se 0,1200 g de AM, descontado o teor de umidade, e faz-se a dissolução em volume de ácido etanóico 5% (v/v) suficiente para aferir um balão volumétrico de 1,00 dm³.

Em seguida, preparou-se curva de calibração a partir de alíquotas de 1 cm³, 2 cm³, 3 cm³, 4 cm³, 5 cm³ e 6 cm³ retiradas da solução estoque de AM diluídas em solução de ácido etanóico 0,25% (v/v), aferidas em balão volumétrico de 100 cm³. Cada diluição foi analisada no UV-visível com espectrofotômetro Hach (mod. DR 5000), de modo a registrar os respectivos valores de absorbância. Por regressão linear, obteve-se a equação da reta que relaciona absorbância e concentração residual de AM.

Cada amostra do PCL foi seca em estufa (MedClave, mod. 2) por 2 h a 150 ± 5 °C e resfriada em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Três erlenmeyers de 250 cm³ receberam 0,0200 g de amostra e 50 cm³ da solução estoque de AM (cada), e foram mantidos sob agitação a 143 rpm, à temperatura de 26 °C, por 30 minutos. Passado este tempo, cada solução foi filtrada em papel filtro, desprezando os primeiros 20 cm³. Uma alíquota de 1,00 cm³ da solução restante foi transferida para um balão volumétrico de 100 cm³, que foi aferido com solução de ácido etanóico 0,25% (v/v).

Por fim, cada amostra foi analisada no espectrofotômetro UV-visível, na faixa de 400 a 800 nm. Com base na curva de calibração, foi possível obter as concentrações de AM das amostras a partir dos valores da absorbância medidos no comprimento de onda 665 nm.

Com a concentração do AM residual na amostra (C_{AMR}), calculada através da equação da reta, foi obtida a massa de AM não adsorvida pela amostra (residual), de acordo com a Equação 3:

$$m_{AMR} = C_f \cdot 2,00 \quad (3)$$

Em que:

m_{AMR} = massa de azul de metileno residual

C_f = concentração final da solução de azul de metileno

2,00 = fator de multiplicação devido à diluição 1:100 da alíquota de 50 cm³ de solução.

A massa do AM adsorvida pelo PCL é dada pela diferença entre a massa do AM presente na alíquota de 50 cm³ de solução usada para cada amostra (6,0x10⁻³ g) e a massa do AM em solução ao final do ensaio, como mostrado na Equação 4:

$$m_{AMA} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ g} - m_{AMR} \quad (4)$$

Em que:

m_{AMA} = massa de azul de metileno adsorvida.

O índice de azul de metileno (I_{AM}) corresponde à massa de AM adsorvida por grama de adsorvente, em mg·g⁻¹, como mostrado na Equação 5:

$$I_{AM} = \frac{m_{AMA}}{m_{PCL}} \quad (5)$$

Em que:

m_{PCL} = massa de PCL utilizada.

5.3.3 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado através de adaptação da metodologia descrita por Couto Junior (2012). Inicialmente, 11 erlenmeyers de 125 cm³ foram preenchidos com 100 cm³ de água destilada. Em cada um destes erlenmeyers, o pH foi ajustado para os valores 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, utilizando soluções de H₂SO₄ 0,005 mol·dm⁻³ e NaOH 0,005 mol·dm⁻³.

Após o ajuste de pH das soluções, foram acrescentados a cada erlenmeyer 0,10 g de PCL. Em seguida, os erlenmeyers foram mantidos em mesa agitadora, a 120 rpm e à temperatura de 25 °C durante uma hora. Ao fim deste período, o conteúdo de cada erlenmeyer

foi filtrado em papel filtro qualitativo, e foi feita a medição do pH de cada solução. O procedimento experimental foi realizado em duplicata. Por fim, o pH_{PCZ} foi obtido pela análise do gráfico pH final *versus* pH inicial das soluções.

5.3.4 Curva de calibração para análise quantitativa do corante *Direct Blue 86*

Uma solução estoque do corante $0,15 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ foi preparada por dissolução de 0,15 g do corante DB 86 (Corasol Turquesa/Azul Turquesa GLL 160%, cedido pela Siebert Química Ltda, Coratex, Gaspar, SC) em 1 dm^3 de água destilada. Com um pHmetro de bancada PHTEK, previamente calibrado, foi medido o pH da solução.

A partir da solução estoque, diferentes soluções de concentrações 0,00375; 0,00750; 0,01500; 0,02250; 0,03000; 0,03750 e $0,04500 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ foram preparadas e obtidos os respectivos espectros de UV-visível. Para tal medida foi empregado um espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000.

A partir das diferentes soluções preparadas, os espectros foram obtidos, e construiu-se um gráfico da absorbância no comprimento de onda 620 nm (comprimento de onda de absorbância máximo) *versus* concentração, obtendo-se assim a curva de calibração.

Como nos ensaios de adsorção o adsorvente é separado da solução por filtração, através do papel filtro qualitativo, diâmetro 18,5 cm, marca Qualy, a curva de calibração foi feita com a solução de corante filtrada e não filtrada para comparação de resultados. Este procedimento foi feito em duplicata.

5.3.5 Análise quantitativa de corante adsorvido sobre pó de casca de laranja

Para o primeiro ensaio de adsorção, foram adicionados 100 cm^3 da solução estoque em 20 erlenmeyers de 125 cm^3 contendo massas de 1,0 g do PCL. Os erlenmeyers foram colocados em mesa agitadora Shaker, modelo SL222, e mantidos sob agitação constante de 120 rpm a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Alíquotas de 10 cm^3 foram retiradas dos erlenmeyers em intervalos de tempo de 10 minutos, durante 200 minutos. Após o intervalo de tempo

de 10 minutos, foram retirados 10 cm³ de um erlenmeyer e o mesmo era descartado, após mais 10 minutos, foram retirados 10 cm³ de outro erlenmeyer e assim sucessivamente.

O adsorvente foi separado da solução por filtração em papel filtro qualitativo com diâmetro de 18,5 cm da marca Qualy. A concentração residual do adsorvato foi determinada através das medidas de absorvância e da curva de calibração, sendo construído o gráfico concentração *versus* tempo.

Foi feito um segundo ensaio de adsorção, semelhante ao primeiro, para testar tempos longos de adsorção. As alíquotas de 10 cm³ foram retiradas dos erlenmeyers em intervalos de tempo de aproximadamente 12 horas, durante 6 dias e 12 horas. Além da construção do gráfico concentração *versus* tempo, foram obtidos espectros de UV-visível para cada retirada de alíquota.

5.3.6 Influência do pH na análise quantitativa do ensaio de adsorção

Para saber se o pH interfere na análise quantitativa no ensaio de adsorção, foi preparado, a partir da solução estoque de 0,15 g·dm⁻³, uma solução de concentração de 1,5x10⁻² g·dm⁻³ e através desta foram ajustados os valores de pH para 2,06; 4,40; 6,00; 8,89; 10,51; 12,48 com solução de ácido sulfúrico 0,005 mol·dm⁻³ e de hidróxido de sódio 0,005 mol·dm⁻³ em pHmetro de bancada PHTEK, previamente calibrado. Foram obtidos espectros de UV-visível para cada ajuste de pH.

5.3.7 Influência dos componentes da casca de laranja na análise quantitativa do ensaio de adsorção

Para ver se houve interferência dos componentes da casca no ensaio de adsorção, foi feito um terceiro ensaio, no qual foram adicionados 100 cm³ de água destilada em 8 erlenmeyers de 125 cm³ contendo massas de 1,0 g do PCL. Os erlenmeyers foram mantidos na mesa agitadora Shaker, modelo SL222, sob agitação constante de 120 rpm a temperatura de 30 °C. Alíquotas de 10 cm³ foram retiradas dos erlenmeyers em intervalos de tempo de

aproximadamente 12 horas, durante 4 dias para obtenção de espectros de UV-visível para cada retirada de alíquota.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

As características físico-químicas do PCL foram avaliadas através dos resultados das análises de teor de umidade, teor de cinzas, índice de iodo, índice de azul de metileno, granulometria, espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

6.1.1 Teor de umidade

O teor de umidade encontrado para a amostra de PCL foi $(6,86 \pm 0,21)$ %, similar ao valor encontrado por Khalfaoui *et al.* (2014), de 5,25%, para cascas de laranjas calcinadas, e inferior aos valores obtidos por Miranda *et al.* (2009) e Kamsonlian *et al.* (2011), 9,2% e 10,32%, respectivamente, para cascas de laranja secas em estufa.

Na norma ABNT NBR 2133 (1991b) é determinado que carvões ativados não devem apresentar teor de umidade superior a 8%, logo, o PCL atende a esta especificação. Teores de umidade altos em carvões ativados não são desejáveis, pois sugerem a presença de grande quantidade de grupos oxidados em sua superfície (LAGORSSE *et al.*, 2005).

6.1.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas encontrado para o PCL foi $(2,79 \pm 0,06)$ %, e é similar aos valores indicados por Nassar *et al.* (2008), de 2,61%, Miranda *et al.* (2009), de 2,94%, e Kamsonlian *et al.* (2011), de 3,10%, para cascas de laranja secas em estufa. Um valor próximo, 2,986%, também foi observado por Khalfaoui *et al.* (2014) para o teor de cinzas de cascas de laranja calcinadas.

Dado que o teor de cinzas é um indicativo da qualidade de carvões ativados, o baixo teor de cinzas do PCL sugere presença de poucas impurezas no material. De acordo com Jaguaribe *et al.* (2005), carvões ativados comerciais apresentam teor de cinzas máximo de 15%.

6.1.3 Análise granulométrica

Através do ensaio granulométrico, foi possível classificar o PCL de acordo com a massa retida, porcentagem retida de porcentagem retida acumulada em cada peneira (Tabela 1).

Tabela 1. Composição granulométrica do PCL.

Abertura da peneira / mm	Massa retida / g	Porcentagem retida / %	Porcentagem retida acumulada / %
1,18 ± 0,01	0,0687 ± 0,0001	0,0200	0,02
0,600 ± 0,001	14,123 ± 0,0001	4,730	4,76
0,300 ± 0,001	191,92 ± 0,0001	64,34	69,09
0,149 ± 0,001	82,850 ± 0,0001	27,77	96,87
0,075 ± 0,001	9,2651 ± 0,0001	3,110	99,97
Fundo	0,0860 ± 0,0001	0,03	100,00
Total	298,31 ± 0,01	100,0	

Pela Tabela 1 pode-se observar que a distribuição das partículas de PCL concentra-se na faixa de (0,3 ± 0,1) mm, sendo que a maior porcentagem das partículas da amostra, 63,34%, foi retida nesta peneira. Partículas superiores a (1,18 ± 0,01) mm e inferiores a (0,075 ± 0,001) mm representam 0,02% e 0,03% do total, respectivamente.

Na Figura 9 é apresentada a curva granulométrica na qual é destacada a variação do tamanho das partículas em função da porcentagem retida em cada peneira.

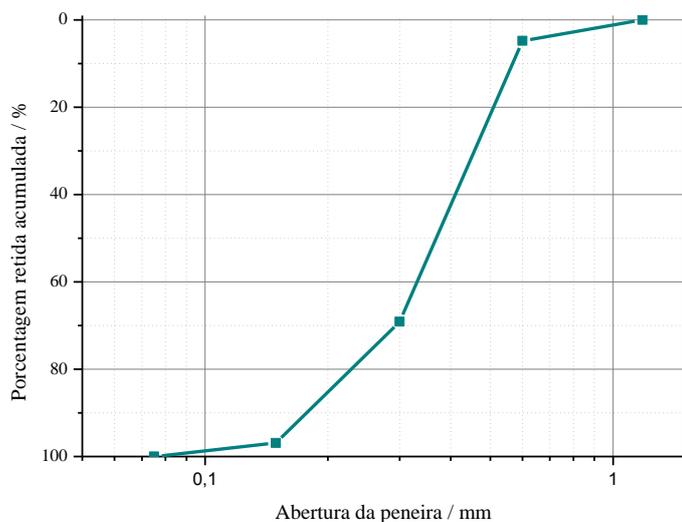


Figura 9. Curva granulométrica do PCL.

Apenas 0,02 % do material possuem dimensões iguais ou superiores a $(1,18 \pm 0,01)$ mm. El Nembr *et al.* (2009) e Ströher *et al.* (2012) utilizaram PCL em dimensões iguais ou inferiores a 0,5 mm para fins de adsorção, e por este motivo optou-se por utilizar o PCL sem distinção de granulometria para os ensaios subsequentes, tanto de caracterização quanto de adsorção.

6.1.4 Estrutura molecular

Os grupos funcionais encontrados na superfície do PCL desempenham importante função na interação entre adsorvente e adsorvato; grupos carbonila e hidroxila podem acomodar compostos polares, e corantes metálicos podem se ligar a grupos amina (BRADY; MCKAY, 1996). O espectro de infravermelho do PCL é apresentado na Figura 10.

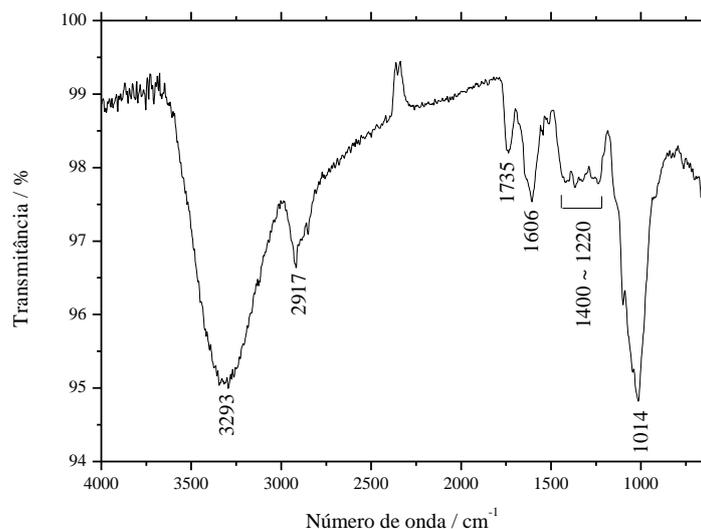


Figura 10. Espectro de infravermelho do PCL.

As bandas mais intensas correspondem ao grupo funcional álcool (deformação axial de O–H, em ligação de hidrogênio intermolecular, 3293 cm^{-1}), metileno (deformação axial de C–H, 2917 cm^{-1}) e aldeído (deformação C=O, 1735 cm^{-1} e 1606 cm^{-1}). As bandas na região de 1400 a 1220 cm^{-1} representam a deformação angular de C–H, e o pico em 1014 cm^{-1} é relativo à deformação vibracional C–O.

Mafra *et al.* (2013) obtiveram espectro de infravermelho similar ao observado na Figura 10, para a casca de laranja seca em pó, mas com menor intensidade da banda na região de 1000 cm^{-1} . O espectro de infravermelho do PCL obtido por Miranda *et al.* (2009) apresentou banda forte em 3348 cm^{-1} , também indicativa de grupos álcool e fenol; bandas em 2920 e 2963 cm^{-1} , representando alcanos; e bandas entre 1699 e 1704 cm^{-1} , denotando a presença de ácidos carboxílicos. O espectro do corante DB 86 é apresentado na Figura 11.

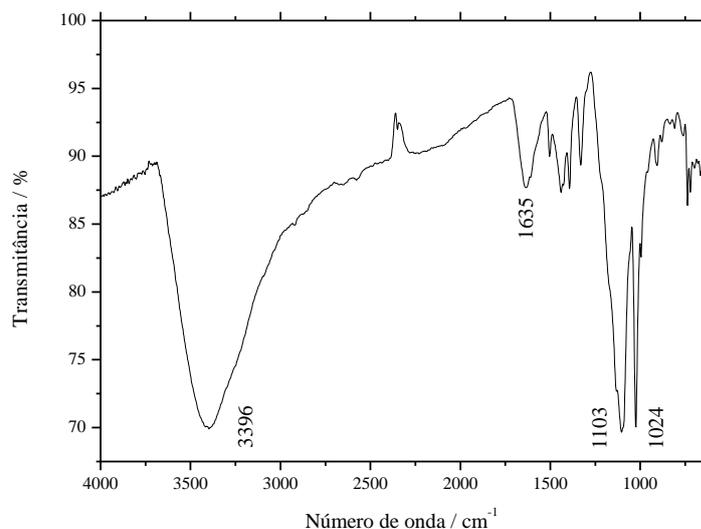


Figura 11. Espectro de infravermelho do corante DB 86.

Pela Figura 11, é possível observar banda forte em 3396 cm^{-1} , típica de amins secundárias, além de banda em 1635 cm^{-1} representando a ligação N–H, e duas bandas fortes e estreitas em 1103 cm^{-1} e 1024 cm^{-1} , que indicam o estiramento da ligação S=O.

Na Figura 12 é apresentada a comparação dos espectros do PCL antes e após a adsorção do DB 86.

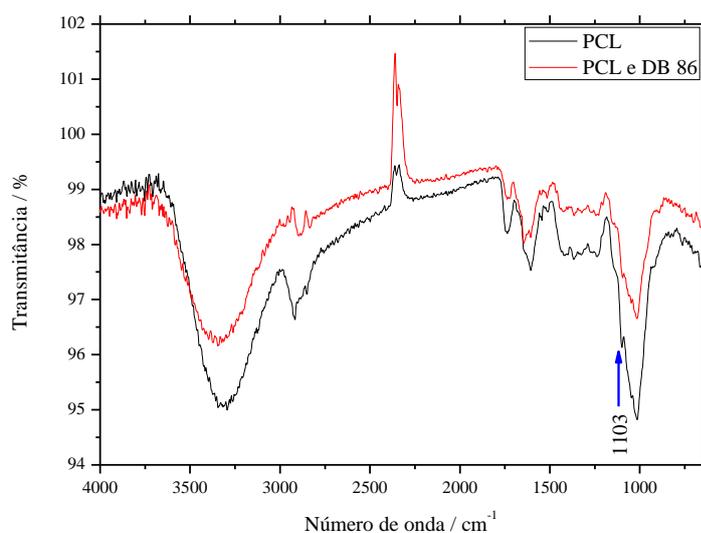
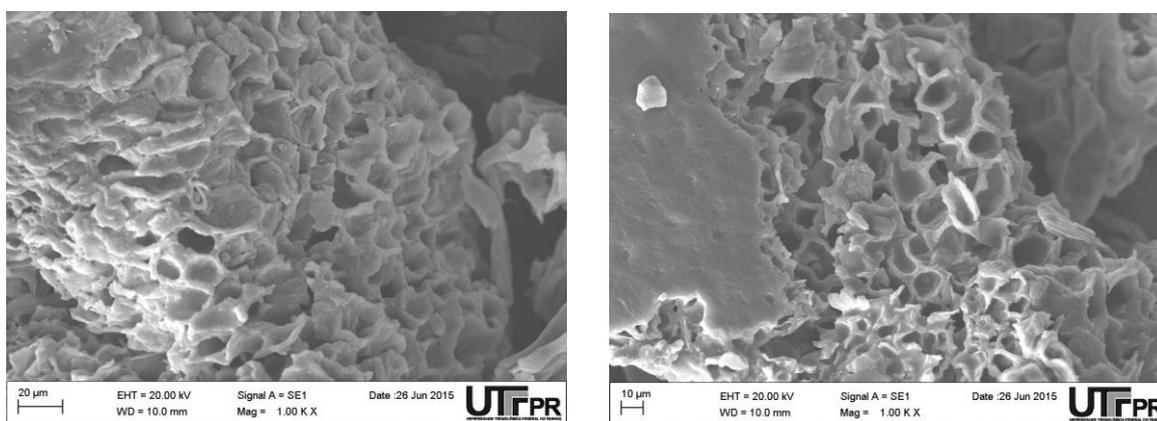


Figura 12. Espectro de infravermelho do PCL após adsorção do corante DB 86, com desaparecimento da banda em 1103 cm^{-1} no espectro de PCL com DB 86.

Foi possível notar, na Figura 12, que o PCL possui as mesmas bandas espectrais antes e após a adsorção do corante DB 86. As bandas características do DB 86 (Figura 11) se sobrepõem às bandas principais dos espectros do PCL, antes e após a adsorção, com exceção à banda em 1103 cm^{-1} , que passa a não ser mais observada. Uma vez que o espectro de infravermelho fornece intensidades relativas, pode-se inferir que há presença de DB 86 em quantidade muito inferior à de PCL, ou seja, o corante presente na amostra não é detectável por esta técnica.

6.1.5 Análise superficial

Na Figura 13 são apresentadas as fotomicrografias do PCL obtidas por MEV, destacando a estrutura porosa do material.



(A)

(B)

Figura 13. Fotomicrografias do PCL. As duas imagens são regiões, A e B, diferentes da mesma amostra com ampliações iguais.

É possível verificar a estrutura heterogênea dos poros no PCL, assim como observado por Arami *et al.* (2005) e Mafra *et al.* (2013). De acordo com Santana e Gasparotto (2009), a fibra alimentar do albedo da laranja é um material orgânico, sem forma geométrica definida, o que justifica a diversidade estrutural encontrada.

O PCL possui grande quantidade de poros, com dimensões que variam de aproximadamente 10,0 a 15,0 μm . De acordo com a classificação de carvões ativados da IUPAC (1997), os poros do PCL são denominados macroporos, por terem dimensões superiores a 50 nm (0,05 μm).

São evidentes as irregularidades na estrutura física do material, possivelmente devido ao processo de secagem em estufa, que leva à degradação do material pectínico, pela quebra das paredes celulares vegetais. Este efeito foi observado por Vega-Gálvez *et al.* (2011) *apud* Xiao e Gao (2012) em gel de *Aloe vera* submetido a tratamento térmico.

Após os ensaios de adsorção, o PCL foi separado da solução de corante através de filtração em papel-filtro; escolheu-se para a análise o material proveniente do ensaio de 15 minutos de adsorção a 30 °C. O filtrado foi acondicionado em dessecador, para acelerar a remoção da umidade, e em seguida procedeu-se à visualização no MEV. Na Figura 14 são apresentadas fotomicrografias do PCL após a adsorção do corante DB 86.

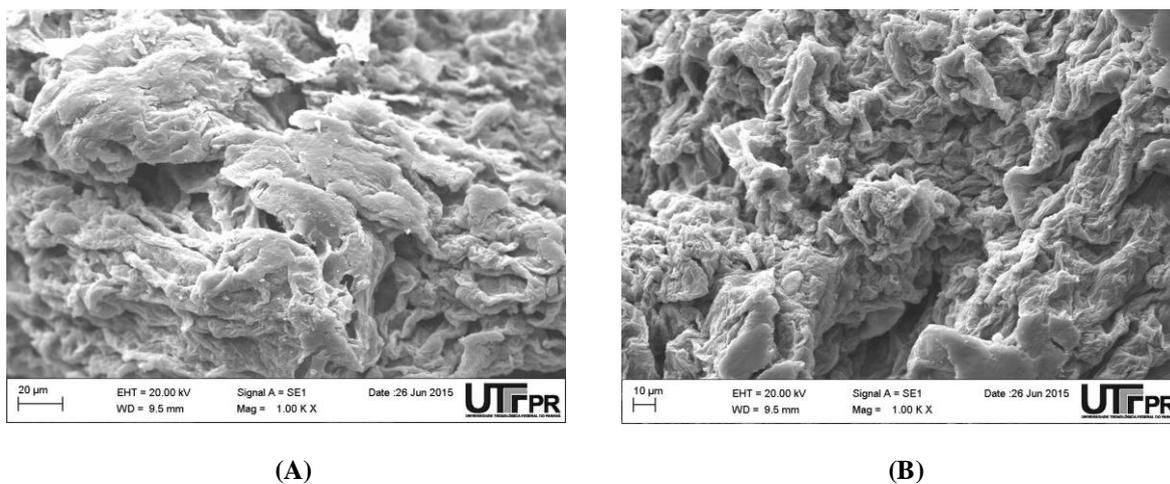


Figura 14. Fotomicrografias do PCL após adsorção do corante DB 86. As duas imagens são regiões, A e B, diferentes da mesma amostra com ampliações iguais.

Pela Figura 14, notam-se alterações morfológicas na estrutura do PCL, o que sugere ocorrência de saturação dos poros pelo corante. Imagens semelhantes foram registradas por Arami *et al.* (2005), em estudo de adsorção de corantes diretos em PCL, com a mesma justificativa.

De acordo com Gedeon *et al.* (1997), a molécula de ftalocianina de cobre tem diâmetro de aproximadamente 13 Å (0,0013 μm). Pigmentos compostos por ftalocianina de

cobre, como o corante DB 86, possuem partículas com dimensão aproximada de 100 nm (0,1 μm) (ERK; HENGELSBERG, 2003), o que favorece a adsorção do corante pelos poros do PCL, que são da ordem de 10-15 μm .

6.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção foram avaliados através dos resultados das análises de índice de iodo, índice de azul de metileno, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), curva de calibração para análise quantitativa do corante *Direct Blue* 86, análise quantitativa de corante adsorvido sobre pó de casca de laranja, influência do pH e dos componentes da casca de laranja na análise quantitativa do ensaio de adsorção.

6.2.1 Índice de iodo

A partir dos valores calculados para quantidade de iodo adsorvida por grama de amostra (X/M) e concentração residual de iodo (C_R), foi traçado o gráfico X/M versus C_R , em escala logarítmica, para cada uma das três amostras, e feito o ajuste linear para os três pontos (Figura 15).

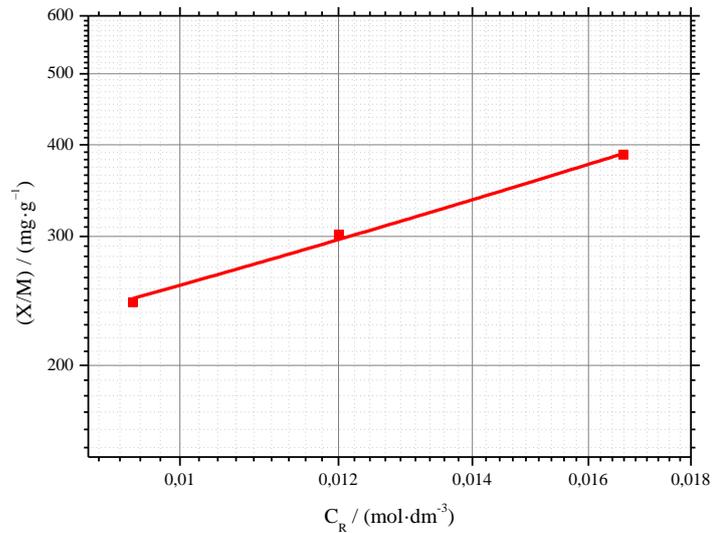


Figura 15. Isoterma de adsorção do iodo pelo PCL.

Pelo ajuste linear dos pontos, obteve-se a equação da reta:

$$[(X/M)/(mg \cdot g^{-1})] = 19832,90 \cdot [C_R/(mol \cdot dm^{-3})] + 58,9974, R^2 = 0,99382.$$

O índice de iodo é igual ao valor de X/M correspondente à concentração residual de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, o que resulta em $257,33 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Materiais adsorventes comerciais apresentam índices de iodo na faixa de 300 a $1200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (MALIK *et al.*, 2006) e, de acordo com a NBR 2133 (1991b), carvões ativados para uso em estações de tratamento de água devem apresentar índice de iodo mínimo de $600 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Contudo, materiais adsorventes de origem vegetal que não foram submetidos a processos de ativação apresentam índices de iodo inferiores quando comparados a carvões ativados, o que pode ser verificado pelos valores reportados na literatura: $9,84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para grãos de café desengordurados (BAEK *et al.*, 2010) e $198,12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para carvão ativado produzido a partir de sementes de goiaba (JOSEPH *et al.*, 2007).

6.2.2 Índice de Azul de Metileno

Inicialmente, fez-se a medida da absorvância para diferentes concentrações de AM, a fim de verificar o comprimento de onda de maior absorvância (pico de absorção). Os resultados são apresentados na Figura 16.

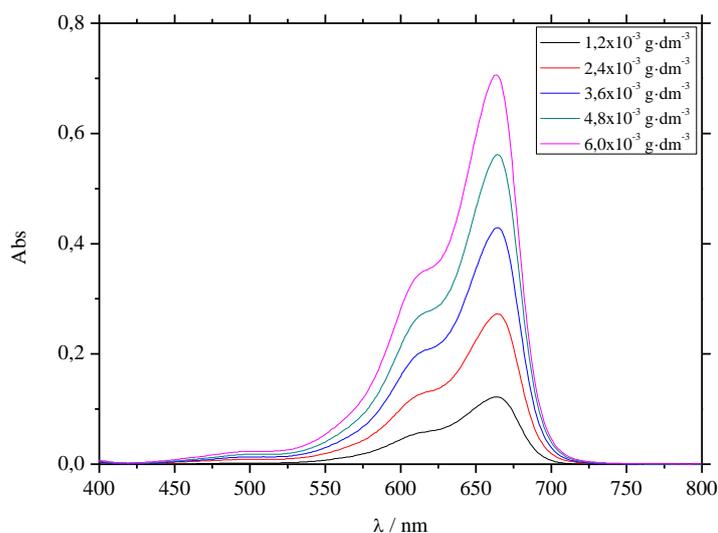


Figura 16. Espectros de absorvância (Abs) das soluções de AM usadas na construção da curva de calibração.

Com base nos resultados de absorvância, verificou-se que todas as soluções de AM apresentaram um pico de absorvância máxima em 665 nm. A partir destes dados, construiu-se um gráfico da absorvância em 665 nm em função da concentração de AM (Figura 17). Pode-se observar que o comportamento é linear. Através da regressão linear tem-se a seguinte equação:

$$\text{Abs} = (61,3 \pm 0,5) \cdot [C / (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})] - (0,0134 \pm 0,002),$$

em que Abs corresponde à absorvância, e C à concentração de AM residual. O fator de correlação da regressão linear (R^2) é de 0,99971.

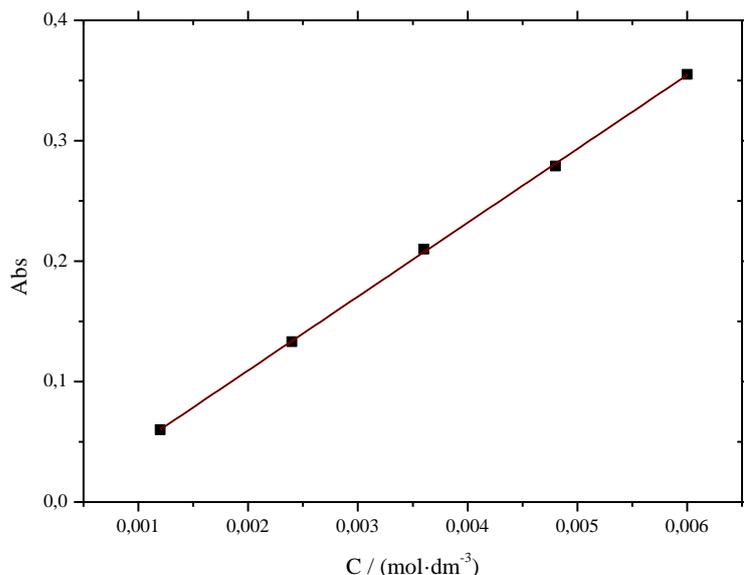


Figura 17. Curva de calibração, absorvância (Abs) em 665 nm em função da concentração de AM.

Os índices de AM para as três amostras resultaram em valores próximos a zero, o que significa que não ocorreu adsorção da molécula pelos poros do PCL. De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), a molécula de AM possui diâmetro médio de 0,8 nm, mas é efetivamente adsorvida quando os poros apresentam abertura superior a 1,3 nm, e preferencialmente de 2,0 nm.

Conforme visualizado nas fotomicrografias (Figura 13), o PCL possui poros com dimensão entre 10×10^3 e 15×10^3 nm em sua maioria, o que torna possível o processo de adsorção. Portanto, a adsorção pode ter sido impedida por repulsões entre a superfície do adsorvente e o AM, uma vez que este torna-se protonado em solução, e o PCL possui caráter ácido, sendo portanto positivamente carregado.

No Brasil, não há um parâmetro mínimo estabelecido para índice de azul de metileno em carvões ativados ou outros materiais adsorventes. Contreras *et al.* (2012) encontraram índice de azul de metileno de $178,7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para cascas de laranja secas em estufa, em ensaio sob agitação contínua por 24 h utilizando soluções com concentrações variando de 50 a $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Khalfaoui *et al.* (2014) obtiveram $9,74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para o índice de azul de metileno do pó de cascas de laranja calcinadas, em ensaio de 125 min sob agitação e solução de $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Estas condições de ensaio não permitem a comparação com o resultado obtido, uma vez que a concentração e o tempo de contato são alguns dos principais parâmetros intervenientes no processo de adsorção.

6.2.3 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Com base nos valores de pH inicial e final das soluções analisadas (Tabela 2), construiu-se o gráfico da diferença de pH *versus* pH inicial (Figura 18), em que o valor do pH_{PCZ} corresponde ao ponto onde a curva intercepta o eixo das abscissas.

Tabela 2. Valores de pH inicial, final e da diferença (subtração) entre pH final e inicial.

$\text{pH}_{\text{inicial}}$	pH_{final}	$\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$
2,00	2,57	0,57
3,00	3,24	0,24
4,00	5,35	1,35
5,00	6,02	1,02
6,00	6,32	0,32
7,00	6,47	-0,53
8,00	6,50	-1,50
9,00	6,55	-2,45
10,00	7,03	-2,97
11,00	10,80	-0,20
12,00	11,88	-0,12

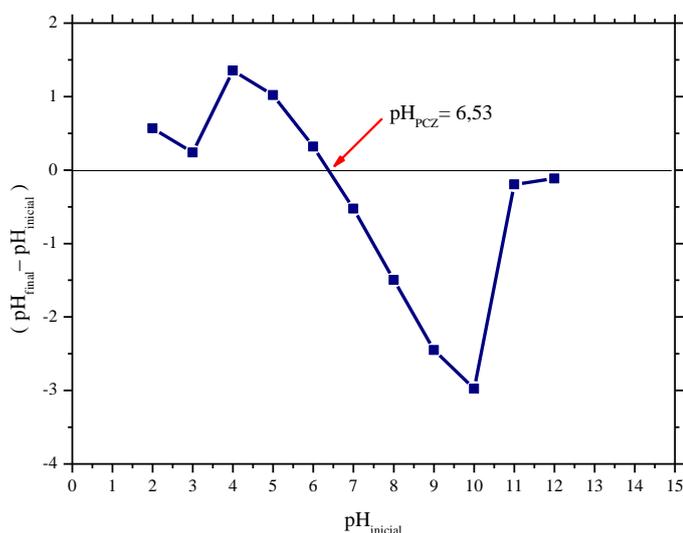


Figura 18. Representação gráfica do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) do PCL.

A partir desta determinação foi possível verificar que, em soluções com pH abaixo de 6,53, o PCL terá uma afinidade preferencialmente por ânions, enquanto soluções com pH

superior a este valor deixarão a superfície do PCL negativamente carregada e, portanto, com maior afinidade por cátions.

Na literatura são encontrados valores de pH_{PCZ} 3,5 e 6,0 para cascas de laranja secas em estufa (CONTRERAS *et al.*, 2012; KHAN *et al.*, 2013) e 6,33 para carvão ativado produzido a partir de casca de laranja (FOO; HAMEED, 2012). Carvões ativados comerciais apresentam valores de pH_{PCZ} próximos a 9,5 (REGALBUTO; ROBLES, 2004).

O decrescimento da curva em pH inicial 3,00 representa uma diferença de 0,24 entre o pH final e o pH inicial, possivelmente devido aos grupos carboxílicos da celulose, negativamente carregados, os quais apresentam menor ionização em pHs inferiores ao valor de pK_a (variável de 3 a 5 para grupos carboxílicos) (KHAN *et al.*, 2013). Em pH 11,00, a diferença de 0,20 entre os valores inicial e final pode indicar a desprotonação dos grupos ácidos (ácido galacturônico) da pectina (CONTRERAS *et al.*, 2012).

6.2.4 Curva de calibração para análise quantitativa do corante *Direct Blue 86*

A partir das diferentes concentrações, foram obtidos espectros de UV-visível, apresentado na Figura 19.

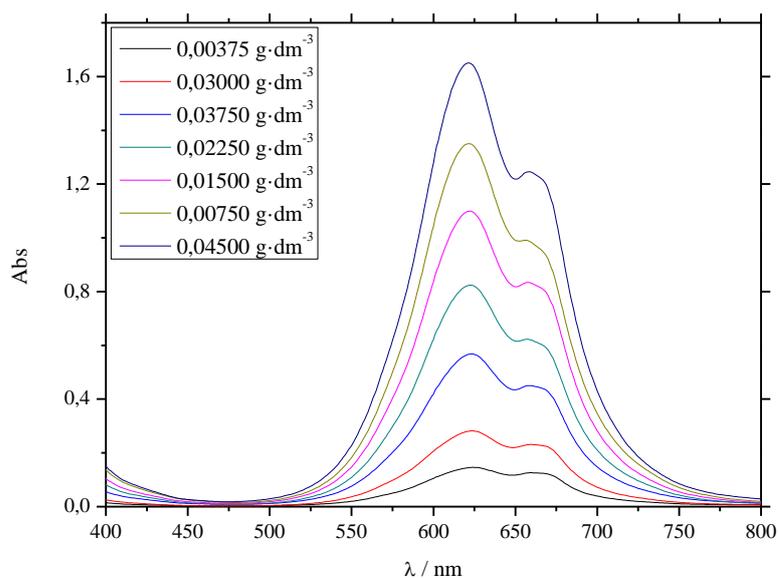


Figura 19. Espectros de UV-visível de soluções aquosas em diferentes concentrações do corante DB 86, pH 6,51.

Através dos espectros de UV-visível foi possível obter o comprimento de onda onde a absorvância é máxima, em 620 nm. Saien e Shahrezaei (2007) obtiveram espectro de UV-visível similar à Figura 19, para o corante DB 86.

A partir das diferentes soluções preparadas e do $\lambda_{\text{máx}} = 620$ nm, foi construído um gráfico da absorvância *versus* concentração da solução de corante filtrada e não filtrada, conforme apresentado na Figura 20.

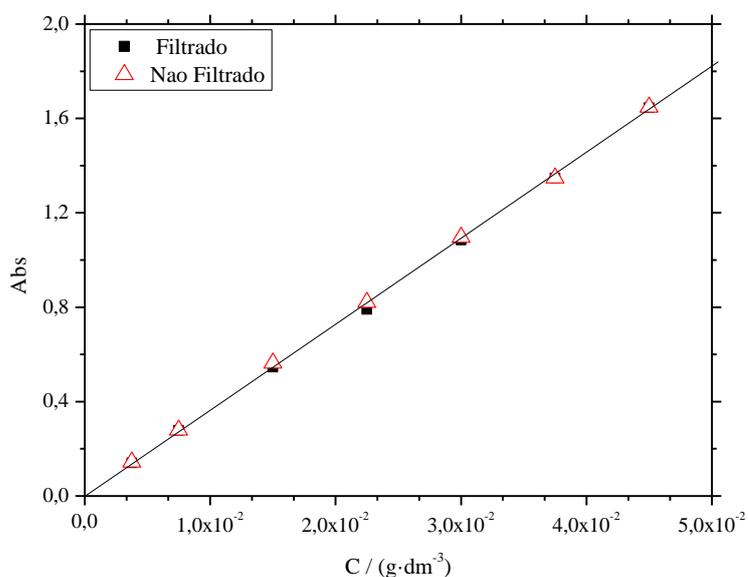


Figura 20. Absorvância em 620 nm *versus* concentração de soluções aquosas do corante DB 86 filtradas e não filtradas.

Na Figura 20 não foi observada diferença significativa para as duas curvas. Mas, como nos ensaios de adsorção o adsorvente é separado da solução por filtração, foi considerada a curva de calibração com as soluções do DB 86 filtradas. Pelo ajuste linear, obteve-se a seguinte equação de reta, com $R^2 = 0,99935$:

$$\text{Abs} = (-9,63 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} + (36,2 \pm 0,4) \cdot [C / (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})].$$

6.2.5 Análise quantitativa de corante adsorvido sobre pó de casca de laranja

A influência do tempo de contato no primeiro ensaio de adsorção é apresentada na Figura 21, que indica a concentração do corante DB 86 adsorvido *versus* tempo.

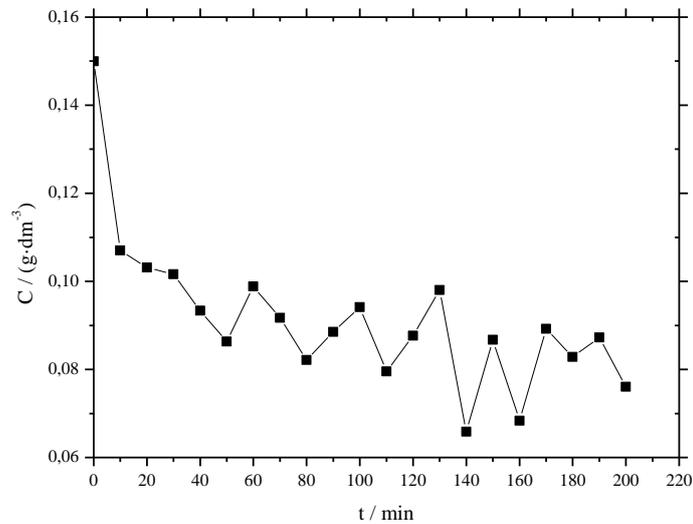


Figura 21. Concentração da solução aquosa do corante DB 86 versus tempo, após o ensaio de adsorção (temperatura de 30 °C durante 200 minutos).

Através da Figura 21, é possível observar que com o passar do tempo a concentração não tende a um valor constante de concentração, que seria um indicativo de o sistema atingir equilíbrio. Apesar de El Nemr *et al.* (2009) e Shivaraj *et al.* (2001) verificaram tempo de equilíbrio em cerca de 180 minutos em ensaios com casca de laranja e DB 86, e 80 minutos com o corante *Acid violet 17*, respectivamente. Mafra *et al.* (2013), observaram equilíbrio para ensaios com casca de laranja e o corante *Remazol Brilliant Blue R* em aproximadamente 15 horas.

A influência do tempo de contato no segundo ensaio é apresentada na Figura 22. Pode-se observar que mesmo em tempos longos de adsorção não atingi um valor constante de concentração.

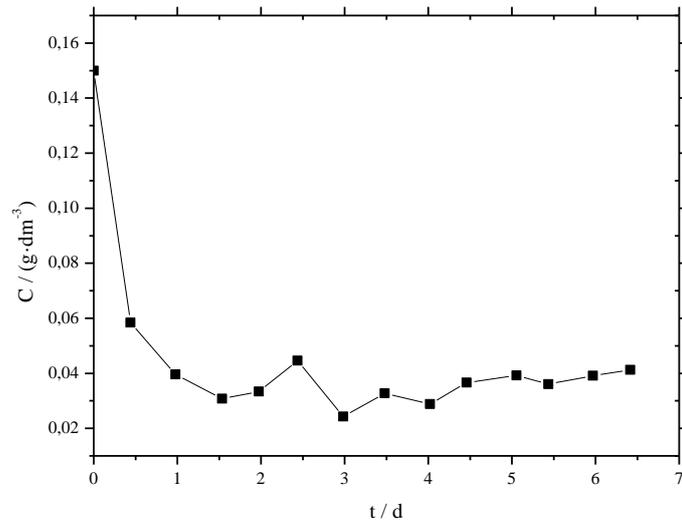


Figura 22. Concentração da solução aquosa do corante DB 86 *versus* tempo, após o ensaio de adsorção (temperatura de 30 °C durante 6 dias e 12 horas).

Para investigar o não alcance do equilíbrio, foram obtidos espectros de UV-visível das soluções aquosas do corante DB 86 após o segundo ensaio de adsorção (temperatura de 30 °C durante 6 dias e 12 horas), apresentados na Figura 23.

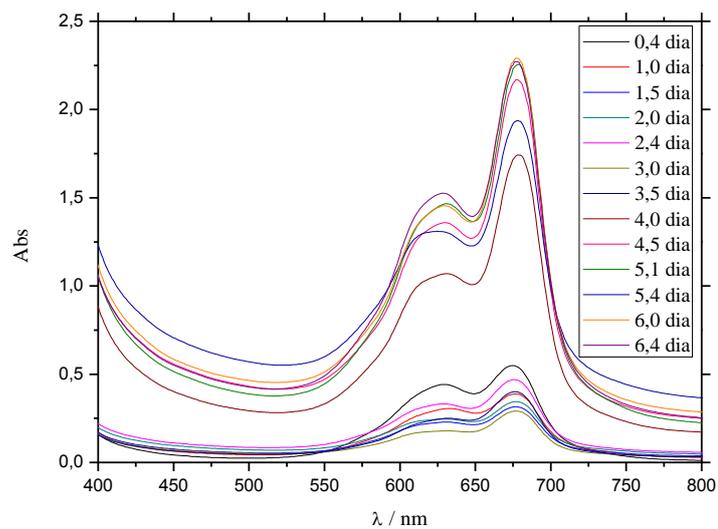


Figura 23. Espectros de UV-visível das soluções aquosas contendo o corante DB 86 após o ensaio de adsorção (temperatura de 30 °C durante 6 dias e 12 horas).

É possível observar na Figura 23 que o pico de absorvância máximo para o corante DB 86 foi alterado após o ensaio de adsorção comparando com o espectro UV-vísivel da solução de corante apresentado na Figura 19. A absorvância máxima, que era no comprimento de onda de 620 nm, passou para 678 nm.

Devido a estas observações, foi construído um novo gráfico da absorvância em 678 nm *versus* a concentração do DB 86 (Figura 24).

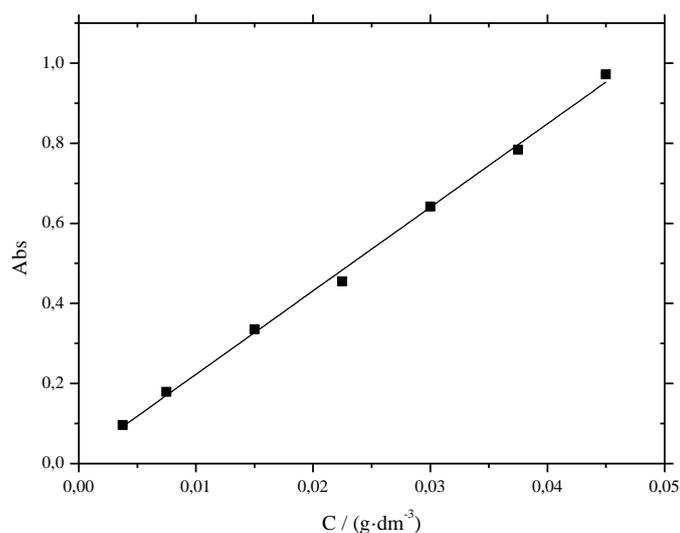


Figura 24. Absorvância em 678 nm *versus* concentração de soluções aquosas do corante DB 86.

Através do ajuste linear, obteve-se a seguinte equação de reta:

$$A = (0,01 \pm 0,01) + (20,9 \pm 0,5) \cdot [C / (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})], \text{ em que } R^2 = 0,99712.$$

Assim, novas concentrações de corante foram calculadas e foi construído outro gráfico de concentração do DB 86 *versus* tempo, que é apresentado na Figura 25, que também faz a comparação com a metodologia anterior.

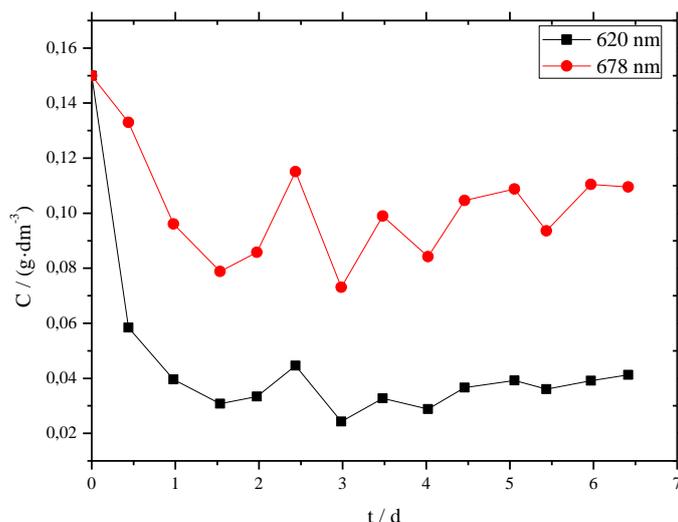


Figura 25. Concentração da solução aquosa do corante DB 86 *versus* tempo, após o ensaio de adsorção (temperatura de 30 °C durante 6 dias e 12 horas).

Mais uma vez, não foi possível observar uma tendência para um valor constante de concentração com o decorrer do tempo.

Como vários componentes estão presentes na casca de laranja, em destaque para Ácido Ascórbico (presente no flavedo e albedo), 0,3 % de Beta- Caroteno, 42,5% de Pectina, D-Limoneno (83-90% do óleo total), 9,21 % de Celulose, 16,9% de açúcares solúveis (sendo a Sacarose em maior quantidade) (LADANIYA, 2008; REZZADORI; BENEDETTI, 2009), é possível que algum destes componentes possa ter alterado o pico de absorvância máximo.

Devido a isso, mais alguns testes foram feitos para investigar a mudança do espectro de UV-visível e o não alcance do valor constante para concentração da solução aquosa do corante após o ensaio de adsorção, que não permitiram a quantificação do corante nas soluções.

Com o intuito de verificar se havia alteração do pó da casca de laranja com o passar do tempo em contato com a solução aquosa de corante, as amostras do segundo ensaio foram guardadas e lidas novamente após 46 dias (Figura 26), e obtidos espectros de UV-visível para estas amostras (Figura 27).

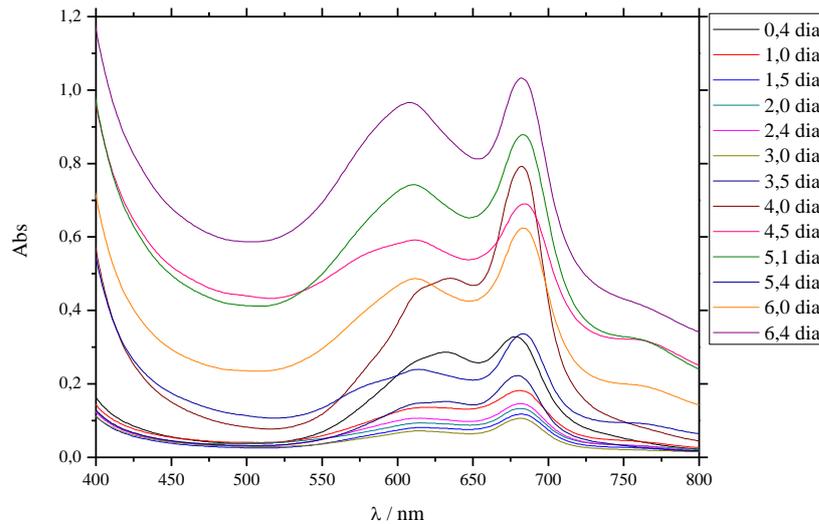


Figura 26. Espectros de UV-Visível da releitura após 46 dias das soluções aquosas do corante DB 86 após o ensaio de adsorção (temperatura de 30 °C durante 6 dias e 12 horas).

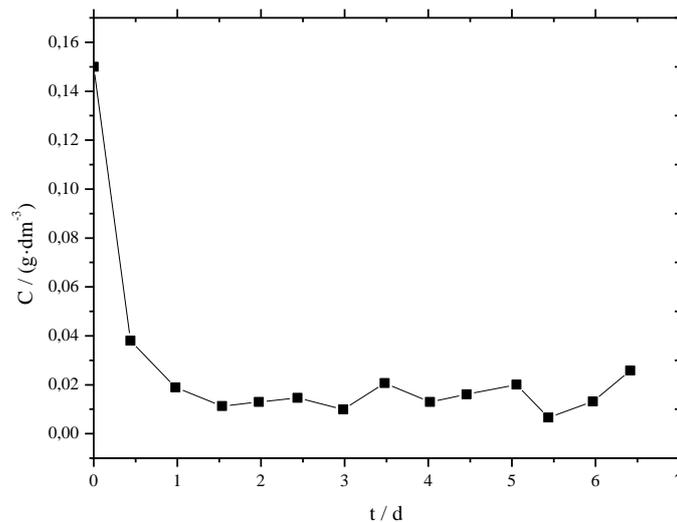


Figura 27. Releitura após 46 dias da concentração da solução aquosa do corante DB 86 *versus* tempo, após o ensaio de adsorção (temperatura de 30 °C durante 6 dias e 12 horas).

Pelas Figuras 26 e 27, é possível observar alteração nos resultados após 46 dias, ao serem comparados os resultados apresentados nas Figuras 22 e 23. Também foi observada a presença de gás, indicando degradação das amostras devido à existência de micro-organismos, como verificado pela presença de fungos. Isto pode ser um dos motivos do sistema não ter atingido o equilíbrio nos ensaios de adsorção.

6.2.6 Influência do pH na análise quantitativa do ensaio de adsorção

Devido à alteração do pH, de 6,51 para 5,03 após o tempo de 6 dias e 12 horas do ensaio, foram preparadas soluções com diferentes pHs para investigar sua influência na mudança do espectro de UV-visível. Na Figura 28 são apresentados os espectros de UV-visível para cada pH ajustado.

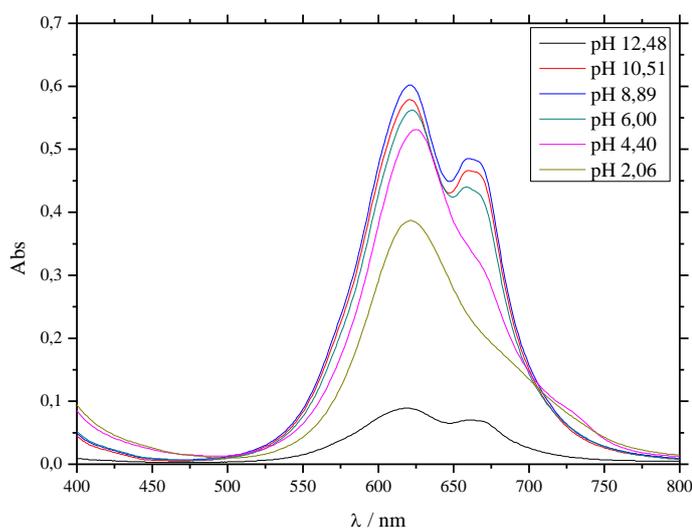


Figura 28. Espectros de UV-visível da solução de DB 86 com pHs ajustados em diferentes valores.

Através dos espectros de UV-visível da Figura 28, foi possível observar que a mudança de pH acarretou na alteração nos espectros do corante, porém o pico de absorbância máximo continuou o mesmo, ou seja, a alteração do pico de máxima absorbância nos ensaios de adsorção com o PCL não é devido à mudança no pH do meio.

6.2.7 Influência dos componentes da casca de laranja na análise quantitativa do ensaio de adsorção

Na Figura 29 é apresentado o espectro de UV-visível do terceiro ensaio, com água destilada e casca da laranja mantidos sob agitação por 4 dias à temperatura de 30 °C.

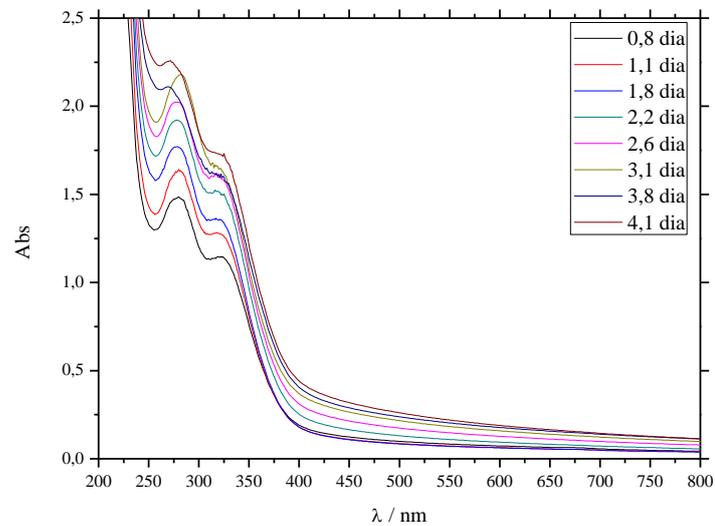


Figura 29. Espectros de UV-visível de água destilada com PCL após 4 dias à temperatura de 30 °C.

Apenas na região do Ultravioleta aparecem picos, porém estes picos não são significativos para a investigação da alteração do espectro, devido ao pico de absorbância máxima para o corante DB 86 estar na região do Visível.

Para continuar a investigação, foram obtidos espectros dos principais componentes da casca da laranja, Ácido Ascórbico, Beta-Caroteno, Pectina, D-Limoneno, Celulose e Sacarose.

Foi colocada uma pequena quantidade de aproximadamente 0,1 g destes componentes em água destilada (componente + água destilada) e também na solução de corante (componente + solução do DB 86), obtendo o espectro de UV-visível para posteriormente compará-los com o espectro de UV-visível da solução do DB 86 (Figura 30).

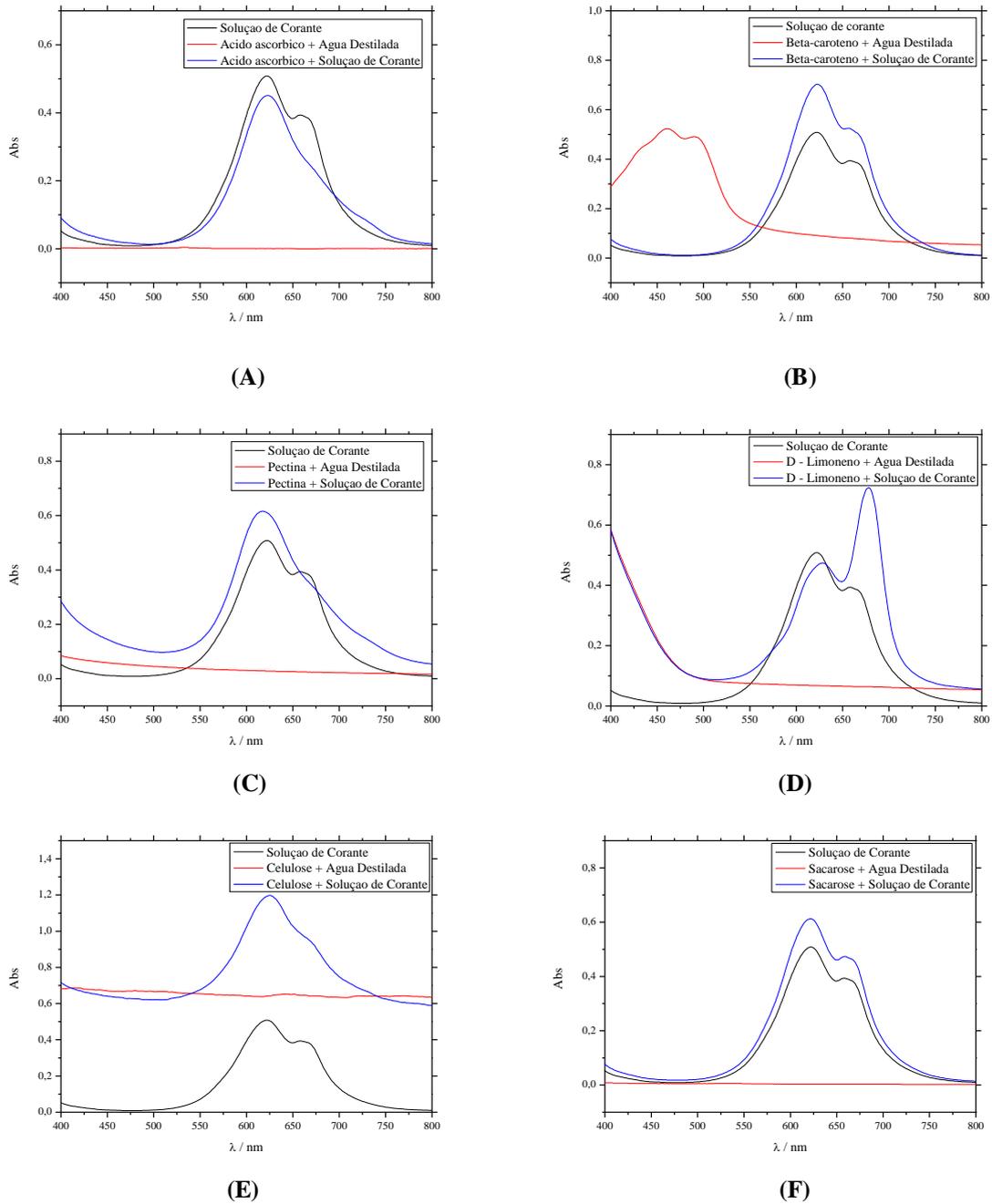


Figura 30. Espectros de UV-visível. (A) Ácido Ascórbico; (B) Beta-Caroteno; (C) Pectina; (D) D-Limoneno; (E) Celulose; (F) Sacarose.

Na Figura 30 foi possível notar que o D-Limoneno é o responsável pela mudança na intensidade dos picos, pois reage com a solução de corante e o pico de maior intensidade foi alterado de $\lambda_{\text{máx}} = 620 \text{ nm}$ para $\lambda_{\text{máx}} = 678 \text{ nm}$.

Devido à alteração no espectro de UV-visível, não foi possível fazer a quantificação do corante após os ensaios de adsorção. O que impossibilitou a realização dos estudos de cinética e isoterma de adsorção.

7 CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento deste trabalho pode-se concluir que o PCL possui potencial como material adsorvente para corante têxtil, uma vez que suas propriedades físico-químicas indicam estrutura porosa compatível com a adsorção de moléculas com dimensões de até 15 μm . O PCL apresentou teor de umidade abaixo de 8%, atendendo a norma ABNT NBR 2133 e o teor de cinzas foi $(2,79 \pm 0,06) \%$, indicando poucas impurezas no material. Ou seja, o PCL elaborado em laboratório apresentou propriedades semelhantes às daquelas de materiais similares encontrados na literatura, com exceção ao índice de azul de metileno que não pôde ser calculado.

A metodologia empregada nos ensaios de adsorção não forneceu um indicativo de o sistema atingir equilíbrio, o que levou à investigação das possíveis causas. Observou-se deslocamento do pico de absorvância da solução no espectro UV-visível ao longo do tempo de adsorção, portanto, fez-se uma nova leitura dos espectros no novo comprimento de onda encontrado; contudo, não foi possível encontrar o tempo de equilíbrio, não permitindo a quantificação do corante nas soluções.

A releitura das amostras após 46 dias da data do ensaio de adsorção indicou alteração nos picos com o passar do tempo e também foi verificada a existência de fungos e microorganismos, ou seja, pode ser que tenha ocorrido a degradação das amostras. E uma vez descartada a possibilidade de interferência pelo valor do pH do meio reacional, prosseguiu-se com o estudo individual dos principais componentes da casca de laranja, a fim de determinar o motivo de não ser possível fazer a quantificação do corante após os ensaios de adsorção.

Os espectros no UV-visível dos principais componentes da casca da laranja, Ácido Ascórbico, Beta-Caroteno, Pectina, D-Limoneno, Celulose e Sacarose, diluídos em água destilada, foram comparados ao espectro da solução de corante em água destilada, e ao espectro do próprio componente diluído na solução de corante.

Com isto, foi possível identificar o D-Limoneno como responsável pela alteração na intensidade dos picos. A presença deste componente inviabilizou a quantificação do corante após os ensaios de adsorção, através da variação de tempo de contato (cinética de adsorção), pH, temperatura e isoterma de adsorção. Portanto, o método de adsorção, usando casca de laranja como adsorvente e corante DB 86 como adsorvato não se mostrou eficiente nas condições deste estudo.

Sugere-se, para o desenvolvimento de trabalhos futuros, a ativação química e/ou física do PCL, e a verificação das propriedades adsorptivas deste novo material; caso possível, a determinação da cinética e da isoterma de adsorção que melhor descreva o comportamento do PCL ativado; e a realização de ensaios com outros tipos de corantes têxteis, ou efluentes de indústrias têxteis.

REFERÊNCIAS

ABDURRAHMAN, F. B. ; AKTER, M. ; ABEDIN, M. Z. Dyes Removal From Textile Wastewater Using Orange Peels. **International Journal of Scientific & Technology Research**, Bangladesh, v. 2, 2013.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248:2001: Agregados - Determinação da composição granulométrica**. Brasil, 2001.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12073:1991: Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - Método de ensaio**. Brasil, 1991(a).

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 2133: Carvão ativado pulverizado - Especificação**. Brasil, 1991(b).

ALBRIGHT, L. **Albright's Chemical Engineering Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M., ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, Jordânia, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ARAMI, M., LIMAEE, N. Y., MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, Irã, n. 288, p. 371, 2005.

ARDEJANI, F. D.; BADI, K. H.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; SHAFAEI, S. Z.; MIRHABIBI, A. R. Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent. **Dyes and Pigments**, Irã, v. 73, p. 178-185, 2007.

ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **D2866/1994: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon**. Estados Unidos, 1994.

ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **D2867/2004: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon**. Estados Unidos, 2004.

ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **D4607/1994: Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon.** Estados Unidos, 2014.

BAEK, M.; IJAGBEMI, C. O.; O, S.; KIM, D. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. **Journal of Hazardous Materials.** Coréia, v. 176, p. 820-828, 2010.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo Preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos.** 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L S.; SAN MARTIN, E. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil.** São Paulo: CETESB/SINDITÊXTIL, 2009. Disponível em: <http://www.sinditextilsp.org.br/guia_p%2Bl.pdf.pdf> Acesso em: 10 jan. 2014.

BENAISSA, H. Removal of acid dyes from aqueous solutions using orange peel as a sorbent material. **Int. J. Environment and Pollution,** Argélia, v. 34, p. 71-72, 2008.

BENELLI, P. **Agregação de valor ao bagaço de laranja (*Citrus Sinensis* L. Osbeck) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração.** 2010. 233 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. **Journal of Colloid Interface Science,** Índia, v. 281, p. 49-55, 2005.

BRADY, M.; MCKAY, G. Characterization of Adsorbents. In: MCKAY, Gordon. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater.** Boca Raton (Florida): CRC Press, 1996.

CASAS-OROZCO, D.; VILLA, A. L.; BUSTAMANTE, F.; GONZÁLEZ, L. M. Process development and simulation of pectin extraction from orange peels. **Food and Bioproducts Processing,** Colômbia, v. 96, p. 86-98, 2015.

CAVALCANTI, J. E. W. de A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais.** São Paulo: Engenho, 2009.

CHOUNDURY, A. K. R. **Textile Preparation and Dyeing**. Enfield: Science Publishers, 2006.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3. ed. San Diego: Academic Press, 1990.

CONTRERAS, E.; SEPÚLVEDA, L.; PALMA, C. Valorization of Agroindustrial Wastes as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions. **International Journal of Chemical Engineering**. Chile, v. 9, 9 p., 2012.

COOPER, P. **Colour in Dyehouse Effluent**. Society of Dyers and Colorists. Oxford: Alden Press, 1995.

CORATEX. **FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos em acordo com a NBR-14725 - Corasol Turquesa GLL 160%**. 04 out. 2013.

COUTO JUNIOR, O. M. **Adsorção de ibuprofeno e paracetamol em carvão ativado funcionalizado**. 2012. 155 fls. Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2012.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005, 2 v.

EL NEMR, A.; ABDELWAHAB, O.; EL-SIKAILY, A.; KHALED, A. Removal of Direct Blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, Egito, v. 100, p. 102-110, 2009.

ERK, P.; HENGELSBERG, H. Phtalocyanine Dyes and Pigments. In: KADISH, Karl M.; SMITH, Kevin M.; GUILARD, Roger. **The Porphyrin Handbook: Applications of phthalocyanines**. San Diego: Academic Press, 2003. v. 19.

FENNEMA, O. R. **Química de los Alimentos**. 2. ed. Zaragoza: Acribia, 2000.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. **Bioresource Technology**, Malásia, v. 104, p. 679–686, 2012.

GARG, V. K. ; GUPTA, R. ; YADAV, A. B.; KUMAR, R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. **Bioresource Technology**, Índia, v. 89, p. 121–124, 2003.

GEDEON, A.; VALEUX, M.; GRUIA, M.; MINGHUA, G.; FRAISSARD, J. ZSM-5 zeolite synthesis in the presence of a copper-phthalocyanine complex: Characterization by ESR and ^{129}Xe NMR. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, França, v. 9, p. 269-276, 1997.

GONÇALVES, L. C.; FILIZOLA, R. G.; CONCEIÇÃO, M. L. da; SILVA, C. C. de M.; ANDRADE, Y. O. de. Reciclagem das cascas da laranja pêra na produção de suplemento alimentar de fibras solúveis (pectina). In: **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental; AIDIS. Saneamento ambiental: desafio para o século 21**. Rio de Janeiro, ABES, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Estatística da Produção Agrícola**. Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias (GCEA). fev. 2013. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/estProdAgr_201302.pdf> Acesso em: 20 jun. 2014.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. **Compendium Of Chemical Terminology**. 2. ed. IUPAC, 1997.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAUJO, L. P. The Performance of Activated Carbons From Sugarcane Bagasse, Babassu and Coconut Shells in Removing Residual Chlorine. João Pessoa. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 22, n. 01, p. 41-47. jan./mar. 2005.

JOSEPH, C. G.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D.; SOON, K. O. Sorption Studies of Methylene Blue Dye in Aqueous Solution by Optimised Carbon Prepared from Guava Seeds (*Psidium guajava* L.). **Materials Science (Medžiagotyra)**. Malásia, v. 13, n. 1, 2007.

KAMSONLIAN, S.; SURESH, S.; MAJUMDER, C. B.; CHAND, S. Characterization of banana and orange peels: biosorption mechanism. **International Journal of Science Technology & Management**. Índia, v. 2, 4. ed., 2011.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. **Dyes and Pigments**, Índia, v. 51, p. 25-40, 2001.

KHALED, A.; EL NEMR, A., EL-SIKAILY, A., ABDELWAHAB, O. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. **Desalination**, Egito, v. 238, p. 210-232, 2009.

KHALFAOUI, A.; BENDJAMAA, I.; BENSID, T.; MENIAI, A. H.; DERBAL, K. Effect of Calcination on Orange Peels Characteristics: Application of an Industrial Dye Adsorption. **Chemical Engineering Transactions**. Argélia, v. 38, p. 361-366, 2014.

KHAN, S.; FAROOQI, A.; DANISH, M. I.; ZEB, A. Biosorption of Copper (II) from aqueous solution using *Citrus sinensis* peel and wood sawdust: utilization in purification of drinking and waste water. **International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences**. Paquistão, v. 16, p. 297-306, 2013.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, Índia, v. 167, p. 1089-1094, 2009.

KUMAR, V. K.; PORKODI, K. Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel. **Dyes and Pigments**, Índia, v. 74, p. 590-594, 2007.

LADANIYA, M. S. **Citrus Fruit: Biology, Technology and Evaluation**. Londres: Elsevier Inc., 2008.

LAGORSSE, S.; CAMPO, M. C.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. Water Adsorption on Carbon Molecular sieve Membranes: Experimental data and isotherm model. **Carbon**. Portugal, v. 43, p. 2769-2779, 2005.

LAZARIDIS, N. K.; KARAPANTSIOS, T. D.; GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**, Grécia, v. 37, p. 3023-3033, 2003.

LICANDRO, G.; ODIO, C. E. Citrus by-products. In: DUGO, Giovanni e DI GIACOMO, Angelo. (Ed.). **Citrus: The genus *Citrus***. London: Taylor & Francis, 2002. cap. 11.

LOPRESTO, C. G.; PETRILLO, F.; CASAZZA, A. A.; ALIAKBARIAN, B.; PEREGO, P.; CALABRÒ, V. A non-conventional method to extract D-limonene from waste lemon peels and comparison with traditional Soxhlet extraction. **Separation and Purification Technology**, Itália, v. 137, p. 13-20, 2014.

MAFRA, M. R.; IGARASHI-MAFRA, L.; ZUIM, D. R.; VASQUES, É. C. ; FERREIRA, M. A. Adsorption of remazol brilliant blue on an Orange peel adsorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Brasil, v. 30, p. 6557-665, 2013.

MALIK, R.; RAMTEKE, D. S.; WATE, S. R. Physico-chemical and surface characterization of adsorbent prepared from groundnut shell by $ZnCl_2$ activation and its ability to adsorb colour. **Indian Journal of Chemical Technology**. Índia, v. 13, p. 319-328, 2006.

MARAN, J. P.; VENKATACHALAM, S.; KARICHAPPAN, T.; SRIDHAR, R. Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel. **Carbohydrate Polymers**, Índia, v. 97, p. 703-709, 2013.

MARÓSTICA JÚNIOR, M. R.; PASTORE, G. M. Biotransformação de limoneno: uma revisão das principais rotas metabólicas. **Química Nova**, Brasil, v. 30, p. 382-387, 2007.

MIRANDA, R.; BUSTOS-MARTINEZ, D.; BLANCO, C. S.; VILLARREAL, M. H. G.; CANTÚ, M. E. R. Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. México, v. 86, p. 245-251, 2009.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A critical review. **Energy & Fuels**. Estados Unidos, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e Aplicações Do Carbono Ativado. **Meio Filtrante**. ano V. ed. 22. set/out. São Paulo, 2006.

NASSAR, A. G; ABDEL-HAMIED, A. A.; EL-NAGGAR, E. A. Effect of Citrus by-Products Flour Incorporation on Chemical, Rheological and Organoleptic Characteristics of Biscuits. **World Journal of Agricultural Sciences**, Egito, v. 4, p. 612-616, 2008.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, Turquia, v. 98, p. 211-224, 2003.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. A. **Introduction to Spectroscopy**. 4. ed. Belmont: Brooks/Cole, 2009.

POLLARD, S. J. T.; FOWLER, G. D.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. Low cost adsorbents for water and wastewater treatment - a review. **The Science of the Total Environment**, Reino Unido, v. 116. p. 3331-52, 1992.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S. Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento do Suco de Laranja. **2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production**, São Paulo, 2009.

SAIEN, J.; SHAHREZAEI, F. Decolorization and mineralization of Direct Blue86 by UV/TiO₂ process: Investigations on the effect of operational parameters. **J. Sci. I. A. U (JSIAU)**, Irã, v. 17, No. 64, 2007.

SANTANA, M. de F. S. de; GASPARETTO, C. A. Microestrutura da fibra alimentar do albedo de laranja: um estudo por técnicas físicas e análise de imagens. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Brasil, v. 29, n. 1, p. 124-134, 2009.

SANTOS, A. B. dos; CERVANTES, F. J. VAN LIER, J. B. Impacto dos Medidores Redox na Remoção de cor de Corantes Azo e Antraquinônico por Lodo Granular Anaeróbio Sob Condições Mesofílicas e Termofílicas. In: Encontro Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 23, 2005, Campo Grande. **Anais eletrônicos...** Fortaleza – Universidade Federal do Ceará. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/II-082.pdf>>. Acesso em: 07 ago. 2014.

SEBRAE. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Serviços para o setor Têxtil e Vestuário**. Curitiba, 2011. Disponível em: <<http://www.senaipr.org.br/para-empresas/servicos-para-o-setor-textil-e-vestuario-3-9861-150971.shtml>> Acesso em: 13 jul. 2014.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, Índia, v. 279, p. 307-313, 2004.

SHIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange Peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Manage**, Índia, v. 12. p. 105–110, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; KIEMLE, D. J.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SRIAMORNSAK, P. Chemistry of Pectin and Its Pharmaceutical Uses: A Review. **Silpakorn Univ. Int. J.**, Tailândia, v. 3, p. 206–228, 2003.

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

TING, S. V.; ROUSEFF, R. L. **Citrus Fruits and Their Products: Analysis and Technology**. New York: Marcel Dekker Inc., 1986.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). **Citrus: World Markets and Trade**. Foreign Agricultural Service. jan. 2014. Disponível em: <<http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/citrus.pdf>> Acesso em: 20 jun. 2014.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin: De Gruyter, 2012.

XAVIER, M. A. K. **Estudo da capacidade de adsorção do carvão resultante da queima de pneus em alta temperatura**. 2007. 52 fls. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Química Ambiental) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

XIAO, H.; GAO, Z. The Application of Scanning Electron Microscope (SEM) to Study the Microstructure Changes in the Field of Agricultural Products Drying. In: KAZMIRUK, Viacheslav. **Scanning Electron Microscopy**. Shangai: InTech, 2012. Cap. 11.

YANG, R. T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003.

YAGUB, M. T.; SEN, T.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Austrália, v. 209, p. 172-184, 2014.

YASAR F.; TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel. **Journal of Food Engineering**, Turquia, v. 81, p. 187-199, 2007.

ZANELLA, K. **Extração da pectina da casca da laranja-pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck) com solução diluída de ácido cítrico**. 2013. 110 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

ANEXO A – CÁLCULO DO ÍNDICE DE IODO

Inicialmente, foram calculados os fatores de correção das soluções de tiosulfato (N_1) e da solução de iodo (N_2).

A reação do dicromato de potássio com o tiosulfato de sódio é descrita pela Equação A.1:



Considerando a estequiometria da reação acima, e através do volume de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ consumido na titulação da solução de dicromato $0,0167 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, calculou-se o fator de correção (N_1) a partir da Equação A.2:

$$N_1 = \frac{6 \times (0,0167 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) \times P}{(0,100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) \times S} \quad (\text{A.2})$$

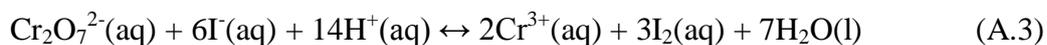
Em que:

N_1 = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio

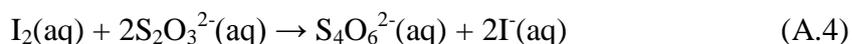
P = volume de dicromato de potássio

S = volume de tiosulfato de sódio consumido na titulação

Na padronização da solução de tiosulfato de sódio, o dicromato de potássio é reduzido por uma solução ácida de iodeto de potássio, com liberação de iodo, como mostrado na Equação A.3.



A reação do iodo com o tiosulfato é dada pela Equação A.4:



Assim, a padronização da solução de iodo $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ utilizando tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ fornece o valor de N_2 , dado pela Equação A.5:

$$N_2 = \frac{(0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times S \times N_1}{2 \times (0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times I} \quad (\text{A.5})$$

Em que:

N_2 = fator de correção da solução de iodo

I = volume da solução de iodo.

O fator de diluição da solução de iodo, referente ao preparo da amostra para o ensaio, é dado pela Equação A.6:

$$FD = (I + H)/F \quad (\text{A.6})$$

Em que:

FD = fator de diluição

H = volume de ácido clorídrico 1:5 (v/v) consumido

F = volume do filtrado.

A quantidade de iodo adsorvida é dada pela diferença entre a quantidade inicial de iodo e a quantidade de iodo presente no filtrado. Pela estequiometria da reação da Equação A.4, e considerando as concentrações das soluções de tiosulfato de sódio e de iodo, a quantidade de iodo (em miligramas) adsorvida por grama de PCL (X/M) é obtida pela Equação A.7:

$$\frac{X}{M} = \frac{\left[N_2 \times (0,0500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times 25 \text{ mL} - FD \times \left(\frac{(0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times N_1 \times S}{2} \right) \right] \times M(I_2)}{M} \quad (\text{A.7})$$

Em que:

X/M = quantidade de iodo adsorvida por grama de amostra

$M(I_2)$ = massa molar da molécula de iodo I_2 ($253,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

M = massa de PCL utilizada.

O parâmetro C_R , correspondente à concentração residual de iodo no filtrado, é calculado pela Equação A.8:

$$C_R = \frac{(0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times N_1 \times S}{2 \times F} \quad (\text{A.8})$$

Com base nos valores de X/M e C_R , construiu-se um gráfico em escala logarítmica a partir do qual é possível encontrar o valor do índice de iodo para a concentração residual de $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.