

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**

**THINALY SCHAFRANSKI**

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL LARANJA TGL 182% PELA  
CASCA DO COCO VERDE**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II**

**PONTA GROSSA**

**2015**

**THINALY SCHAFRANSKI**

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL LARANJA TGL 182% PELA  
CASCA DO COCO VERDE**

Trabalho de Conclusão de Curso II  
apresentado como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química, do Departamento de  
Engenharia Química, da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juliana Martins  
Teixeira de Abreu Pietrobelli

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Sidinei  
Chaves

**PONTA GROSSA**

**2015**



---

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL LARANJA TGL 182% PELA CASCA DO COCO VERDE**

por

**THINALY SCHAFRANSKI**

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em dez de junho de dois mil e quinze como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juliana Martins Teixeira De Abreu Pietrobelli  
Prof<sup>a</sup>. Orientadora

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves  
Prof. Co-Orientador

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe  
Membro titular

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giane Gonçalves  
Membro titular

## RESUMO

SCHAFRANSKI, Thinaly. **Biossorção do Corante têxtil laranja TGL 182% pela casca do coco verde**. 2015. 51f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2015.

Nas indústrias têxteis grandes volumes de efluentes são gerados. Estes efluentes contêm elevada carga de compostos poluentes de difícil degradação e de coloração intensa, oriundas de etapas como o tingimento das fibras. Considerando algumas limitações dos tratamentos convencionais, surge a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para a remoção do corante. O processo de biossorção é uma boa proposta para remoção destes corantes. Este consiste na remoção dos compostos poluentes através da utilização de materiais biológicos. O presente trabalho propõe a utilização da casca do coco verde como biossorvente para a remoção de corante têxtil laranja TGL 182%. No teste de influência do pH sobre a banda de adsorção do corante, somente a solução com o pH 14 foi desconsiderada. O meio ácido da solução favoreceu a biossorção do corante avaliado. Diferentes granulometrias da casca do coco verde triturada não influenciaram de forma significativa a remoção do corante. O estudo cinético foi realizado na temperatura de 30°C e agitação de 120 rpm, removendo até 92% de corante em 2 horas, sendo este melhor descrito pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os dados de equilíbrio apresentaram comportamento previsto pelo modelo de Langmuir. Os resultados do trabalho levam a conclusão de que a casca de coco verde sem tratamento pode ser aplicada na remoção deste corante, apresentando elevada porcentagem de remoção, além de ser um material de baixo custo.

**Palavras-chave:** Biossorção. Corante têxtil. Casca do Coco verde.

## ABSTRACT

SCHAFRANSKI, Thinaly. **Biosorption orange textile dye TGL 182% by the shell of coconut**. 2015. 51f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2015.

Textile industries create great amounts of effluents. These effluents contain high charge of pollutant compounds of hard degradation and high dye, coming from stages like fiber dyeing. Considering some limitations of the conventional treatments, it creates a necessity for development of new technologies for dye removal. The process of biosorption is a new good proposal to the removal of these dyes. It consists in the removal of these pollutant compounds by means of biological materials. This final paper proposes the application of the coconut shell as a biosorbent for the removal of the orange textile dye TGL 182%. In the test of influences of the pH over a dye adsorption band, only the solution with pH 14 was eliminated. Acid solution medium improved the dye removal at the analysed conditions. Different grain sizes of the shredded coconut shell did not influence significantly the removal of the dye. The kinetic study was carried out at 30°C temperature and agitation of 120 rpm, removing up to 92% of dye in 2 hours. The kinetic data was best represented by the kinetic model of pseudo-second order. The equilibrium data showed behavior predicted by the Langmuir model. Work results lead to the conclusion that the coconut shell can be applied for dye removal without previous treatment, with a high removal percentage, besides being a low cost material.

**Keywords:** Biosorption. Dye textile. Green coconut shell.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Classificação das isotermas de equilíbrio proposta por McCABE et al. (2001).....	24
Figura 2 - Representação esquemática do preparo da biomassa.....	30
Figura 3 - Representação esquemática do teste de influência do pH sobre a banda de absorção do corante.....	31
Figura 4 - Esquemática do teste da biomassa com diferentes pHs de solução.....	32
Figura 5 - Efeito do pH na banda de absorção do corante.....	34
Figura 6 - Espectro de absorção da solução de corante laranja TGL 182%, concentração de 50 mg L <sup>-1</sup> e pH 5.....	35
Figura 7 - Curva de calibração para o corante Laranja TGL 182%.....	36
Figura 8 - Efeito do pH na porcentagem de remoção de corante.....	37
Figura 9 - Mudança da coloração da solução na presença de biomassa.....	37
Figura 10 - Influência do tamanho da partícula na bioissorção do corante.....	38
Figura 11 - Efeito do tempo de contato na bioissorção do corante pela casca de coco.....	39
Figura 12 - Representação do modelo de pseudo-primeira ordem da bioissorção de corante laranja por biomassa de coco verde.....	41
Figura 13 - Representação do modelo de pseudo-segunda ordem da bioissorção de corante laranja por biomassa de coco verde.....	41
Figura 14 - Linearização dos dados experimentais da bioissorção do corante Laranja TGL 182% - isoterma de Langmuir.....	43
Figura 15 - Linearização dos dados experimentais da bioissorção do corante Laranja TGL 182% - isoterma de Freundlich.....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados cinéticos .....	40
Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a bioissorção do corante Laranja TGL 188% pela casca do coco verde	42
Tabela 3 - Ajuste dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para os dados experimentais obtidos.....	43
Tabela 4 - Capacidade máxima de adsorção de diferentes tipos de corantes utilizando a fibra de coco como bioissorvente.....	44

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1 PROBLEMA .....	14
1.2 OBJETIVO GERAL .....	14
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
1.4 JUSTIFICATIVA .....	15
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL, SEUS EFLUENTES E IMPACTOS .....	16
2.2 TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DE CORANTE .....	18
2.3 BIOSSORÇÃO .....	19
2.3.1 Cinética de biossorção .....	21
2.3.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem .....	22
2.3.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem .....	22
2.3.2 Equilíbrio de biossorção .....	23
2.3.2.1 Modelo de Langmuir .....	24
2.3.2.2 Modelo de Freundlich .....	25
2.4 MATERIAIS BIOSSORVENTES .....	26
2.4.1 Casca de coco verde .....	27
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>29</b>
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
3.1.1 Preparação da biomassa .....	29
3.1.2 Preparo do Corante .....	30
3.1.3 Influência do pH sobre a banda de absorção do corante .....	30
3.1.4 Curva de calibração .....	31
3.1.5 Efeito do pH na biossorção do corante .....	31
3.1.6 Efeito do tamanho da partícula .....	32
3.1.7 Teste Cinético .....	33
3.1.8 Teste de Equilíbrio .....	33
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>34</b>
4.1 EFEITO DO PH NA BANDA DE ABSORÇÃO DO CORANTE .....	34
4.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	35
4.3 EFEITO DO PH NA BIOSSORÇÃO DO CORANTE .....	36
4.4 EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA .....	38
4.5 TESTE CINÉTICO .....	39
4.6 TESTE DE EQUILÍBRIO .....	42
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>46</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento industrial e populacional das últimas décadas e o aumento desenfreado do consumo dos recursos naturais tem provocado grandes problemas ambientais. Este fato por si só tem aumentado as discussões sobre os problemas ambientais atuais da nossa sociedade, comprovando a necessidade de estabelecer novos paradigmas para diminuir os impactos ambientais advindos de suas atividades.

Um dos principais problemas mundiais enfrentados atualmente é o consumo de água e conseqüentemente a contaminação dos sistemas de águas naturais por compostos químicos industriais. Os recursos hídricos vêm sofrendo grande impacto e, apesar de ser um recurso renovável, pode tornar-se escasso em razão do desperdício e da contaminação.

A Organização das Nações Unidas (ONU) reconhece o acesso à água potável e ao saneamento básico como um direito de todo ser humano. Estima-se que globalmente cerca de 884 milhões de pessoas não têm acesso à água potável; mais de 2,6 milhões de pessoas não têm acesso ao saneamento básico; 1,5 milhões de crianças com menos de 5 anos de idade morrem anualmente como resultado de doenças relacionadas à água, saneamento e a contaminação (Programa da Década da Água da ONU, 2014). E a indústria têxtil tem contribuindo para o agravamento deste problema.

A indústria têxtil utiliza grandes quantidade de água e corantes. Estes são introduzidos no meio ambiente através dos efluentes industriais, uma vez que ao longo do processo de beneficiamento do tecido cerca de 20% do total dos corantes utilizados não são fixados à fibra do tecido, assim, são descartados juntamente com os efluentes têxteis, na maioria das vezes sem o devido tratamento (OLIVEIRA, 2013).

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

biodegradação, porém não são procedimentos efetivamente aplicados (ORSOLETTA, 2013).

Com a necessidade do tratamento do efluente líquido da indústria têxtil, de forma menos onerosa e mais eficaz na remoção dos corantes, surge a busca por novos tratamentos. É principalmente por este motivo que o estudo envolvendo a biomassa residual como bioissorvente tem despertado grande interesse nos últimos anos (BONIOLO, 2010).

A bioissorção é um método atraente por ser pouco oneroso em relação aos outros métodos de tratamento, fácil disponibilidade, eficiência alta, biodegradabilidade, de fácil operação e capacidade para tratar corantes em formas mais concentradas (MÓDENES, 2011).

Entre os diversos materiais estudados estão os microrganismos (bactérias, microalgas e fungos), os vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas) e partes ou tecidos específicos de vegetais que são subprodutos agrícolas ou industriais (cascas, bagaço, sementes) (PINO, 2011).

Aprofundando em alguns exemplos de cascas e bagaço, podemos citar: as cascas de banana, cascas de cenoura, bagaço de cana, cascas de batata, casca de arroz, casca de coco, entre outros (PINESI, 2013). Nessa busca por novos métodos, o processo de bioissorção utilizando a casca do coco irá receber atenção especial neste trabalho.

## 1.1 PROBLEMA

A bioissorção de corante, utilizando a casca do coco verde, pode ser considerada eficiente para o tratamento de efluentes da indústria têxtil?

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial da casca de coco verde como bioissorvente para remoção do corante têxtil laranja em soluções aquosas.

### 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar testes preliminares para definir as condições do processo de biossorção;
- Realizar o teste cinético para encontrar o tempo de equilíbrio e a cinética de adsorção;
- Realizar o teste de equilíbrio para a avaliação da quantidade necessária de casca de coco verde na remoção do corante Laranja TGL 182%, bem como para determinar a isoterma de adsorção.

### 1.4 JUSTIFICATIVA

Cada vez mais rigorosa, a legislação ambiental está obrigando o tratamento dos efluentes antes do descarte para evitar problemas ecológicos e toxicológicos sérios. Pode-se destacar a Resolução CONAMA Nº 237, de 19 de dezembro de 1997, que cita em seu corpo de texto muitas atividades potencialmente geradoras de poluição, onde, dentre as quais encontramos as indústrias têxteis, de vestuário, calçados e artefatos de tecidos, que possuem como característica, fluentes de difícil degradação no meio ambiente.

Desta forma, existe a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias que permitam o controle e prevenção da poluição. A biossorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso para uma remoção de diversos adsorbatos, inclusive na efetiva remoção de corantes. E uma das etapas fundamentais para garantir a eficiência do processo é a escolha de um biossorvente adequado.

A escolha da casca do coco verde neste trabalho se justifica pelo fato deste possuir potencial para remoção de adsorbatos variados além de ser um rejeito comumente descartado em lixões e aterros sanitários. Este resíduo é um material de difícil decomposição, levando mais de oito anos para sua completa biodegradação (SILVA, 2013).

Assim, a utilização deste material pode ser uma excelente alternativa, tanto para diminuir o volume de resíduo gerado, quanto na aplicação deste em um processo de biossorção, visando a redução de custos.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Este tópico contém a revisão da literatura, onde serão abordados temas como a indústria têxtil e seu problema quanto ao descarte de efluentes que apresentam corante em sua composição, a bioissorção e seus aspectos fundamentais da remoção de absorbatos, a utilização da casca de coco verde como bioissorvente, os modelos cinéticos e de equilíbrio para bioissorventes.

### 2.1 INDUSTRIA TÊXTIL, SEUS EFLUENTES E IMPACTOS

O desenvolvimento da atividade industrial levou a uma série de produtos de primeira necessidade que se tornaram essenciais na sociedade atual. Dentre os vários processos industriais está a indústria têxtil e seus métodos de tingimento utilizando diversos tipos de corantes (DÍAZ, 2007).

Estão registrados no Colour Index (catálogo da *Society of Dyers and Colourists*) mais de 10 mil tipos de corantes orgânicos sintéticos e pigmentos associados à indústria têxtil. Essa diversidade se dá pelo sucesso comercial dos produtos têxteis que passam por um processo de tintura. Atendendo a um mercado cada vez mais exigente, a indústria tem investido no desenvolvimento de corantes econômicos, com propriedades específicas, para obter boa fixação da coloração nos tecidos (ZANONI, 2001).

Os corantes são compostos por moléculas orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação biológica (OLIVEIRA, 2013). A classificação pode ser feita de acordo com a sua estrutura química ou de acordo com a fixação do corante à fibra têxtil. A fixação do corante à fibra pode ocorrer por meio de reações químicas, como a ligação iônica, de hidrogênio e de Van der Waals e covalentes. Quanto a sua classificação de acordo com a maneira como se fixam à fibra, eles podem ser reativos, diretos, azóicos, aniônicos (ácidos e básicos), a cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (ORSOLETTA, 2013).

Especificamente sobre o grupo dos corantes ditos diretos, no qual o corante têxtil laranja TGL 182% faz parte, temos um grupo que se caracteriza como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada

pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra (ORSOLETTA, 2013).

Dos diferentes tipos de corantes e pigmentos que são utilizados industrialmente, destaca-se um consumo anual de cerca de 800.000 toneladas no mundo sendo 26.500 toneladas somente no Brasil. Deste total, aproximadamente 20% é descartado devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras. Esta quantidade normalmente é descartada juntamente com os efluentes têxteis sem o devido tratamento (OLIVEIRA, 2013). Além disso, muitos corantes apresentam uma cinética de degradação muito lenta, resultando em efluentes finais com coloração residual inadequada para reutilização, bem como para o descarte (SUZAKI, 2013; PEIXOTO 2013).

Outra característica marcante da indústria têxtil então é a sua necessidade de utilização de grandes volumes de água ao longo de sua cadeia produtiva. Para a produção de 1 Kg de tecido de algodão é utilizado cerca de 200 a 400 litros de água no processo, que é descartada como efluente junto com o corante que não aderiu às fibras (CERVELIN, 2010).

Esses efluentes podem modificar o ecossistema ou atingir a saúde da população caso não sejam tratados devidamente antes de lançados em águas naturais (ZANONI, 2001).

Na falta de regulamentação governamental específica de disposição desses corantes, o problema se mostra como a principal dificuldade em relação às atividades têxteis e o meio ambiente. A taxa volumétrica extremamente alta de efluente industrial descartada em combinação com o aumento do rigor da legislação, faz a pesquisa de tecnologias apropriadas de tratamento uma prioridade (PEIXOTO, 2013).

Além da falta de regulamentações mais rigorosas, é difícil remover adequadamente um corante adotando apenas um procedimento. Além disso, o uso rotineiro de vários aditivos químicos, antiespumantes, dispersantes, ajustadores de pH, adicionados durante o banho de tintura, dificulta o processo de remoção (FLECK, 2011).

## 2.2 TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DE CORANTE

Inúmeros métodos têm sido desenvolvidos para o tratamento de corantes têxteis, mas todos têm sua especificidade. Cada corante apresenta estrutura e propriedades físico-químicas próprias e envolve diferentes componentes nos processos de tintura, fixação da cor e lavagem final, tornando o efluente uma matriz colorida e altamente complexa (ORSOLETTA, 2013).

Muitas indústrias empregam tecnologias eficientes para o tratamento dos efluentes gerados no decorrer do processo. Entretanto, muitos compostos e/ou subprodutos industriais ainda não tem o tratamento adequado, sendo armazenados para disposição posterior, que em muitos casos consiste em descarte em aterros industriais e incineradores. Normalmente, os efluentes industriais são tratados a partir de métodos biológicos, químicos ou físicos (OLIVEIRA, 2013).

O tratamento biológico utiliza diferentes microrganismos para catalisar a degradação de corantes, como por exemplo, bactérias aeróbicas e anaeróbicas e fungos. Com a utilização desse método é possível remover de 10 a 30% da cor do efluente. Uma vantagem do tratamento biológico com relação a alguns métodos de tratamentos físicos e químicos é que mais de 70% do material orgânico, medido por testes de DQO (demanda química de oxigênio), pode ser convertido em biosólido. Em contrapartida, a principal desvantagem é que esse método exige tanques que possuem uma grande área para que possa ser realizado com sucesso (OLIVEIRA, 2013; CERVELIN, 2010).

Os principais processos químicos são a coagulação, eletrofloculação, precipitação química, oxidação química, degradação química, degradação fotoquímica, ozonização e incineração. Essas técnicas não são economicamente e ambientalmente viáveis, uma vez que apresentam custo elevado, e acúmulo de lodos concentrados, criando assim um problema de tratamento de resíduos, além da possibilidade de um problema de poluição secundária devido ao excessivo uso de produtos químicos (OLIVEIRA, 2013; CERVELIN, 2010).

Os métodos físicos consistem basicamente na remoção de substâncias que podem ser fisicamente separadas dos líquidos. Os principais tratamentos físicos são a decantação, sedimentação, filtração, centrifugação, flotação, extração por solventes, adsorção, hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise. A vantagem da utilização dos processos físicos é que apresentam alta remoção dos

contaminantes do efluente, entretanto, apresentam a desvantagem de não degradar os compostos contaminantes, já que há apenas a transferência de fase (OLIVEIRA, 2013; CERVELIN, 2010).

Dentre estes métodos de remoção do corante, o método de adsorção se destaca no tratamento de tais efluentes. A técnica de adsorção sólido-líquido usando adsorventes de baixo custo mostra resultados promissores na redução de substâncias de cor presentes em efluentes têxteis. O adsorvente mais popular é o carvão ativado. No entanto, devido ao seu alto custo e a necessidade de regeneração, outros materiais têm sido estudados e utilizados em seu lugar. Muitos destes materiais são provenientes de resíduos industriais e agrícolas ou mesmo encontrados diretamente na natureza (PEIXOTO, 2013).

No processo de adsorção algumas das espécies químicas (adsorbatos) aderem e são ou não retidas nas superfícies do adsorvente, em níveis de interação de natureza física e química. Um primeiro tipo, de natureza física, é dito adsorção física. Interações mais fortes, a nível energético de reações químicas são identificadas como adsorção química. Entre os processos de adsorção física ou química, muito utilizados em estudos de remoção de corantes, podemos citar a bioadsorção (CERVELIN, 2010).

A viabilidade de um processo de tratamento depende de vários fatores, dentre eles o custo operacional e eficiência na capacidade de remoção dos poluentes. É principalmente por este motivo que o estudo envolvendo a biomassa residual como bioadsorvente tem despertado grande interesse nos últimos anos. Trata-se de um material natural de baixo custo, abundante e que apresenta capacidade de adsorver corantes e até outros compostos (BONIOLO, 2010).

### 2.3 BIOSSORÇÃO

A bioadsorção é um processo adsorptivo que utiliza as propriedades da superfície de um adsorvente. É um tratamento alternativo para a remoção de poluentes, que vem apresentando resultados positivos. Trata-se de um processo rápido, reversível e independente de energia metabólica (quando realizado por biomassa morta), no qual as forças físico-químicas promovem a atração e a ligação

do íon, molécula ou material particulado à biomassa, através de diversos mecanismos (BURATTO, 2012; CERVELIN, 2010).

O fenômeno da biossorção ocorre na superfície; a substância que se deseja retirar se acumula na camada externa do adsorvente (BOAS, 2012). O contato da superfície sólida do biossorvente com uma fase líquida forma uma camada superficial de solutos no adsorvente, sendo resultado da acumulação do soluto por interações físico-químicas com compostos celulares das espécies biológicas (BURATTO, 2012).

Os mecanismos subjacentes à biossorção dependem de diversos fatores como a composição química da parede celular do biossorvente, as condições físico-químicas do meio externo e as propriedades químicas do adsorbato. O conhecimento da estrutura química dos biossorventes ajuda a compreender o processo de biossorção e conhecer quais tipos de ligações estão envolvidos no processo (BURATTO, 2012).

A biossorção se destaca como um tratamento eficaz por possuir alta taxa de renovação na natureza, altas remoções de poluentes e apresenta a possibilidade da recuperação do contaminante, seja incinerando a biomassa ou realizando a sua dessorção (MÓDENES, 2013).

Outras vantagens em relação aos métodos convencionais é seu baixo custo operacional, e que este tipo de tratamento promove mudança de fase do poluente (BURATTO, 2012). Além disso, este método pode ser aplicado em sistemas com grande volume de efluente e tem fácil implantação (SILVA, 2013).

Logo, a biossorção envolvendo a biomassa residual para tratar efluentes tem despertado grande interesse nos últimos anos, sendo uma das opções mais estudadas no tratamento de águas e efluentes entre as outras tecnologias existentes, podendo então ser considerado como uma alternativa ou até mesmo como uma complementação aos processos convencionais de tratamento de águas e efluentes. (SILVA, 2013; BONIOLO, 2010).

Quanto aos diferentes tipos de mecanismos de biossorção, são encontrados vários, como a troca iônica, complexação e adsorção dos grupos funcionais presentes na parede celular. Os grupos funcionais como cetonas, aldeídos, carboxilas, presentes na parede dos biossorventes, são responsáveis pela captação



do adsorbato. A presença de diversos adsorbatos pode afetar de maneiras diferentes a eficiência do processo (BUENO, 2009).

### 2.3.1 Cinética de biossorção

Um dos testes mais importantes para a determinação da interdependência entre a transferência de massa e os fenômenos de equilíbrio em um estudo de biossorção é o estudo cinético. Esta representa a velocidade na qual as moléculas de adsorbato se aderem as paredes da biomassa através da relação entre quantidade de adsorbato removida pelo adsorvente em função do tempo (SUZAKI, 2013).

As análises da cinética da biossorção informam as expressões da taxa de variação de captação do corante pela biomassa no tempo. Os dados cinéticos auxiliam na identificação do mecanismo da biossorção e são indispensáveis para o projeto de reatores de uma planta de tratamento (CALFA, 2007).

O comportamento da biossorção pode ser estabelecido através de comparações entre dados obtidos por equações matemáticas e por gráficos. Os modelos de Lagergren (pseudo-primeira ordem) e de Ho e McKay (pseudo-segunda ordem), consideram que a cinética de adsorção seja controlada principalmente pela difusão externa, assumindo que a transferência de massa ocorre na camada externa do adsorvente (SANTOS, 2013).

Para os dois modelos propostos, a captação de adsorbato em um instante qualquer (mg do corante / g de biomassa) pode ser calculado através da equação a seguir (Equação 1):

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad 01$$

Onde  $C_o$  é a concentração inicial do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do corante no equilíbrio em um tempo qualquer ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume de solução (L) e  $W$  a massa da biomassa (g).

### 2.3.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Uma forma de analisar a cinética da adsorção de corantes pela biomassa é utilizando a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren (Equação 2).

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q) \quad 02$$

Onde  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de corante capturado na biossorção no equilíbrio,  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de corante capturado na biossorção num instante qualquer e  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de Lagergren.

Integrando a equação 1 entre os limites,  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q = 0$  a  $q = q_e$ , temos a equação linearizada:

$$\text{Log}(q_e - q) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad 03$$

Com a construção de um gráfico linear de  $\log (q_e - q)$  versus  $t$ , pode-se avaliar o ajuste deste modelo cinético (SANTOS, 2013).

### 2.3.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O outro modelo cinético usualmente testado é o modelo de pseudo-segunda ordem e pode ser expresso por uma equação matemática (Equação 4):

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q)^2 \quad 04$$

Onde  $K_2$  é a constante de velocidade para uma biossorção de segunda ordem e a diferença  $(q_e - q)$  diz respeito ao número de sítios disponíveis na biomassa. Linearizando a equação 4 teremos (Equação 5):

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

Ao construir o gráfico  $t/q$  versus  $t$ , uma reta será obtida onde os valores de  $q_e$  e  $K_2$ , poderão ser determinados, através do coeficiente linear e angular (SANTOS, 2013).

O modelo de pseudo-segunda ordem sugere que o passo limitante na bioadsorção de um corante é a quimioadsorção, que considera a cobertura da superfície da biomassa em apenas uma camada e envolve as forças de valência através da partilha ou troca de elétrons e/ou quelatção. (SANTOS, 2013).

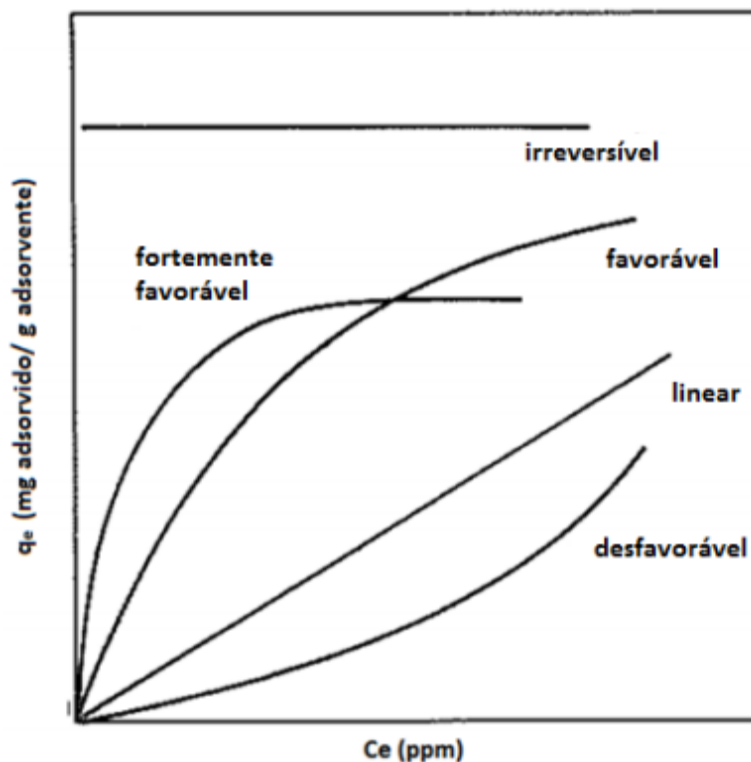
### 2.3.2 Equilíbrio de bioadsorção

As isotermas de adsorção relacionam a quantidade da substância adsorvida por unidade de massa de sólido a temperatura constante e diferentes concentrações de equilíbrio.

Em se tratando de bioadsorção, os dados da isoterma são frequentemente tratados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir é baseado em adsorção em monocamadas; já Freundlich em adsorção em superfícies heterogêneas. Estes modelos são simples de serem aplicados, pois não incorporam os efeitos de fatores externos ou variáveis ambientais.

A representação de isotermas pode fornecer informações importantes quanto á afinidade do adsorbato ao adsorvente. As isotermas de adsorção podem ser irreversíveis, favoráveis, linear ou desfavoráveis, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 - Classificação das isotermas de equilíbrio proposta por McCABE et al. (2001)



Uma isoterma de forma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da solução, não sendo possível identificar a capacidade máxima de adsorção. As isotermas de formas côncavas indicam que o processo de adsorção é favorável, pois em pequenas concentrações de solução valores altos de remoção do adsorbato são obtidos. Já para as isotermas convexas o processo é não favorável; isotermas desse tipo são importantes para o estudo do processo inverso da adsorção, a dessorção, onde o produto adsorvido pode ser recuperado (OLIVEIRA, 2013).

### 2.3.2.1 Modelo de Langmuir

Originalmente, o modelo de Langmuir foi desenvolvido para caracterizar a adsorção de um gás em superfícies sólidas. Atualmente, é amplamente utilizada em estudos de bioadsorção. Este modelo considera algumas hipóteses, como: (SANTOS, 2013):

- Somente uma espécie específica é adsorvida em cada sítio de ligação;
- A bioadsorção é realizada em monocamadas;

- Um número específico de sítios de ligação são contidos na superfície do material bioissorvente;
- A energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e não há variação energética pela presença ou ausência de espécies vizinhas previamente captadas por outros sítios vizinhos.

A equação de Langmuir utilizada nos estudos de bioissorção para ajuste dos dados experimentais das isotermas é a Equação 6:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_e}{1 + b C_e} \quad 06$$

Sendo  $q$  a captação de corante por unidade de biomassa no equilíbrio,  $q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de bioissorção do corante por unidade de biomassa,  $C_e$  a concentração de corante não adsorvido no equilíbrio e  $b$  é a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção (PIETROBELLI, 2012).

Valores altos de  $b$  sugerem uma alta afinidade pelo material adsorvente, enquanto que o parâmetro  $q_{m\acute{a}x}$  representa o máximo de bioissorção por grama de biomassa (indiretamente este valor representa o número total de sítios disponíveis no material bioissorvente) (SANTOS, 2013).

Linearizando a Equação 6 teremos a Equação 7:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{K q_{m\acute{a}x}} \right) + \left( \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \right) C_e \quad 07$$

Ao construir o gráfico  $C_e/q_e$  versus  $C_e$ , uma reta será obtida onde os valores de  $K$  e  $q_{m\acute{a}x}$ , poderão ser determinados, através do coeficiente linear e angular (HO, 2006).

### 2.3.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich, muito utilizado para descrever a bioissorção em solução aquosa, é originalmente empírico e pode ser interpretada

como uma equação para adsorção em uma estrutura em multicamadas. A isoterma de Freundlich pode ser representada pela Equação 8:

$$q_e = K (C_e)^{1/n} \quad 08$$

Onde a constante K está relacionada a capacidade de bioadsorção e a constante n representa a intensidade da bioadsorção (força da ligação). Diferente do modelo de Langmuir, este modelo não prevê a saturação da biomassa, isto é, a capacidade máxima de bioadsorção (MÓDENES, 2011).

Linearizando a equação 8 teremos a Equação 9:

$$\log(q_e) = \log(K) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad 09$$

Ao construir o gráfico  $\log(q_e)$  versus  $\log(C_e)$ , uma reta será obtida onde os valores de K e n poderão ser determinados, através do coeficiente linear e angular (HO, 2006).

## 2.4 MATERIAIS BIOSSORVENTES

Um dos grandes desafios do processo de bioadsorção é a escolha adequada do bioadsorvente. O primeiro fator é que deve possuir capacidade de adsorver íons/espécies poluentes dissolvidos. Para a viabilidade econômica do processo, além da capacidade de remoção adequada o bioadsorvente precisa ser de baixo custo. Um bioadsorvente pode ser considerado de baixo custo quando requer pouco processamento, são encontrados em abundância na natureza, são subprodutos ou resíduos de processos industriais (SUZAKI, 2013).

Nessa busca por bioadsorventes cada vez mais eficientes e pouco onerosos, um material com elevado potencial é a fibra do coco verde. Por ser material de baixo custo, abundante e ainda, que apresenta efetiva capacidade de adsorção de adsorbatos de efluentes, concentrando-os em sua superfície, esse tipo de material vem despertando grande interesse de estudo da comunidade científica. Porém, há algumas condições que interferem nesse processo, dentre elas podemos destacar o

pH, por ser uma das variáveis mais críticas no processo de remoção empregando biomassas (SILVA, 2013).

Além disso, a efetividade de um bioissorvente depende de outras variáveis como, por exemplo, a espécie a ser adsorvida, a faixa de concentração em que a espécie se encontra dissolvida, o sistema operacional empregado e a composição do efluente, o tempo de reação, a agitação empregada, dentre outros fatores (PINO, 2011).

Nesse trabalho, estudou-se o processo de bioissorção do corante Laranja TGL 182%, utilizando-se como biomassa a casca do coco verde (*Cocos nucifera L.*).

#### 2.4.1 Casca de coco verde

O aumento do consumo de água do coco verde e o seu potencial para industrialização vêm causando problemas de disposição final do resíduo gerado, ou seja, as cascas dos frutos do coco são enviadas para lixões e aterros sanitários.

Nos últimos anos a produção de coco verde tem aumentado e gerado um problema para a sociedade, como 80% a 85% de seu peso bruto descartado em lixões e aterros sanitários, formando assim, montanhas de rejeitos de coco. Este resíduo é um material de difícil decomposição, levando mais de oito anos para sua completa degradação (RODRIGUES, 2011).

O coco (*Cocos nucifera L.*) é um dos frutos mais difundidos naturalmente no globo terrestre, ocorrendo em praticamente todos os continentes. A facilidade de produção, baixo custo e alta disponibilidade são vantagens adicionais apresentadas por este tipo de material. O Brasil atualmente é o maior produtor mundial de água de coco, em que a área de cultivo de coqueirais já soma 290 mil hectares, distribuídos entre as variedades gigante, anão e híbrido (cruzamento entre gigante e anão), e a produção caminha para 3 milhões de toneladas (SILVA, 2013).

A casca do coco que é descartada em lixões pode ser reaproveitada de diferentes maneiras, como canecas, colheres, vasos, tapetes, colchões, pincéis, vassouras, bolsas, substratos para mudas, cultivo de hortaliças sem solo. Outra utilização deste resíduo advém do uso das cascas de coco, no tratamento de efluentes industriais, para remoção de poluentes (CRISPIM, 2009).

O fruto do coqueiro, o coco, é constituído por três partes: o epicarpo, parte externa e lisa do fruto, o mesocarpo, parte fibrosa e espessa, e o endocarpo, casca duríssima e lenhosa. (CRISPIM, 2009). Pesquisas demonstraram que a fibra do coco verde possui capacidade de remoção de adsorbatos diversos em efluentes, porque possui em sua superfície grupos funcionais ativos e por ser composta com cerca de 35% a 45% de lignina e 23% a 43% de celulose que possibilitam a remoção de adsorbato (RODRIGUES, 2011).

Com a crescente conscientização de que os processos industriais necessitam ser ambientalmente corretos, cada vez mais aumentam as discussões científicas, éticas, morais e políticas acerca dos problemas ambientais. Portanto, as indústrias para sua própria sobrevivência têm procurado sofisticadas soluções para minimizarem os impactos ambientais oriundos de suas atividades (SILVA, 2013).

Alguns trabalhos vêm aplicando a biomassa de coco na remoção de diferentes adsorbatos, como por exemplo, chumbo (RODRIGUES, 2011) níquel, (SILVA, 2013) cromo, zinco, cádmio, arsênio (PINO, 2011; SILVA, 2013) e o corante vermelho reativo 5G (ORSOLETTA, 2013) mostrando seu potencial na aplicação de outros adsorbatos.

O aproveitamento das fibras de coco verde no tratamento de efluentes têxteis pode ser uma boa alternativa de tratamento, principalmente se este apresentar elevada capacidade de remoção de corantes, considerando ainda seu custo operacional reduzido.



### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de biossorção, cinética e equilíbrio foram realizados no Laboratório de Métodos Instrumentais do Departamento de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa. A determinação da concentração de corante foi realizada em um espectrofotômetro, da marca FEMTO, modelo 800 XI, de mesmo departamento e Universidade já citados.

##### 3.1.1 Preparação da biomassa

Para o preparo da biomassa foram utilizadas cascas dos frutos de coco verde provenientes do comércio local de Ponta Grossa, Paraná. A secagem das cascas de coco foi realizada com a parte do epicarpo (epiderme lisa) e a parte do mesocarpo do coco (feixe de fibras). A fibra de coco empregada nesse trabalho foi extraída da espécie *nucifera L.* A biomassa foi submetida à secagem em estufa com circulação de ar, sendo seca a 30°C até que não apresentasse mais umidade (permanecendo na estufa por 3 dias). A biomassa seca foi triturada em moinho tipo facas, e acondicionada em recipiente para posterior utilização nos experimentos.

O equipamento utilizado para a realização da secagem foi uma estufa com circulação e renovação de ar, modelo SL 102, da marca SOLAB. O método utilizado para a secagem é dito direto, onde a umidade das amostras é removida e a determinação de peso foi realizada em balança. A balança utilizada foi uma balança semi-analítica modelo BK2000, da marca GEHAKA. Neste método a água é retirada do produto por processo de aquecimento. Sabe-se que se chegou ao final do processo quando a última pesagem apresentar o mesmo valor da pesagem que se antecedeu.

Para simplificação do que foi citado anteriormente, segue o esquema do preparo da biomassa na Figura 2:

Figura 2 - Representação esquemática do preparo da biomassa



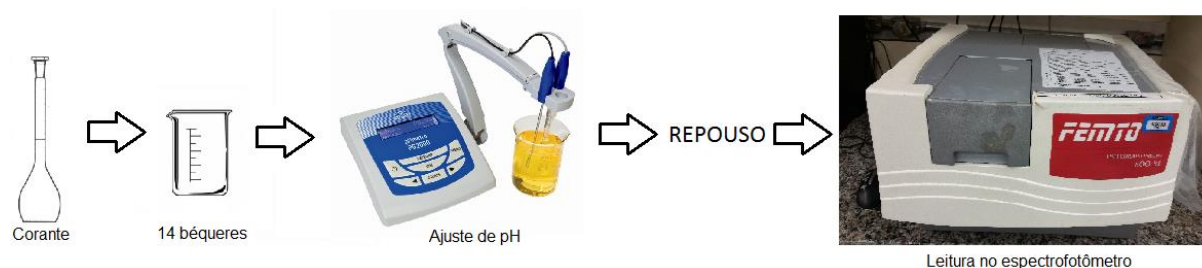
### 3.1.2 Preparo do Corante

Para a realização dos experimentos, o corante têxtil Laranja Solimax TGL 188% da AGS Química foi utilizado no estudo. As soluções sintéticas do corante foram preparadas em balões volumétricos com água ultra-pura, na concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 3.1.3 Influência do pH sobre a banda de absorção do corante

O teste da influência do pH sobre a banda de absorção do corante foi realizado para definir a faixa de pH a ser utilizada nos experimentos de biossorção sem que houvesse alteração na concentração final, devido a possíveis alterações na estrutura do corante. O teste foi realizado da seguinte maneira: 14 béqueres foram completados com 50 mL de solução de corante com pHs ajustados, individualmente, de 1 até 14. As soluções ajustadas foram mantidas em repouso por 24 horas em temperatura ambiente para posterior análise. Neste teste foi monitorado o valor de absorbância e comprimento de onda de máxima absorção do corante. Nesta etapa, foram feitas varreduras que determinaram qual comprimento de onda seria utilizado para as posteriores análises utilizando o espectrofotômetro. O esquema desta etapa pode ser verificado na Figura 3:

**Figura 3 - Representação esquemática do teste de influência do pH sobre a banda de absorção do corante**



### 3.1.4 Curva de calibração

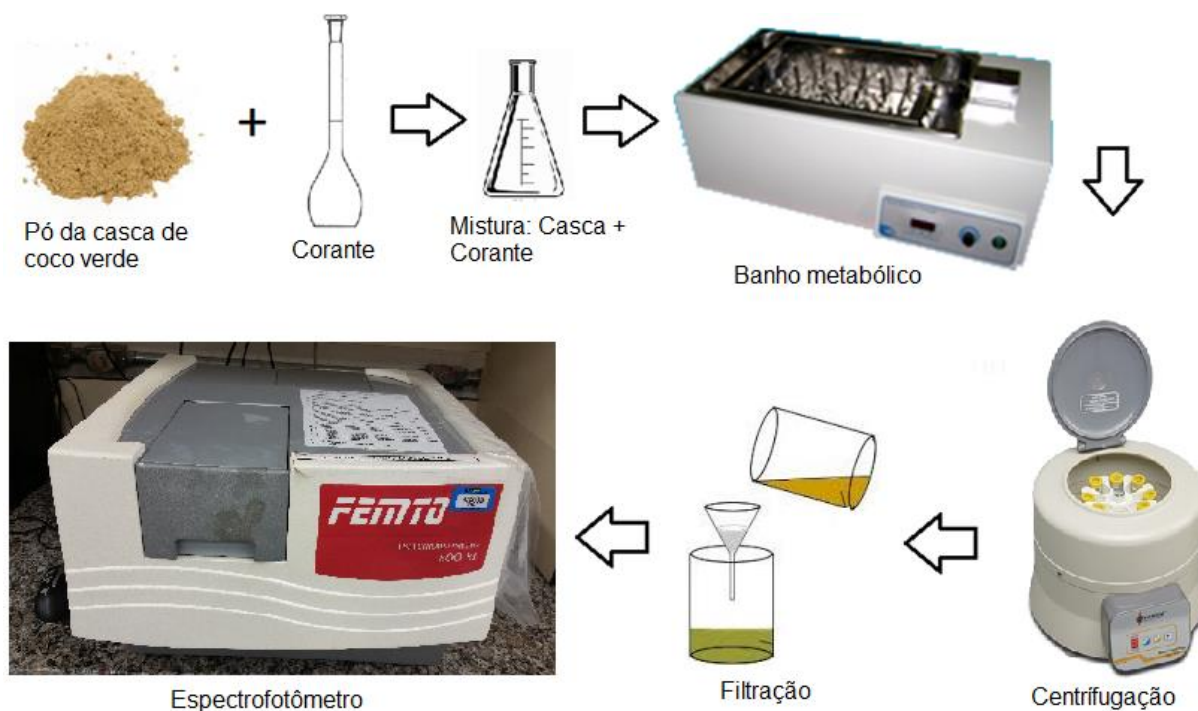
Para a obtenção da curva de calibração do corante foram preparadas soluções com concentrações na faixa de 0,5 a 50 mg L<sup>-1</sup> a partir da solução padrão de 50 mg L<sup>-1</sup> e água ultra pura. Com o comprimento de onda já estabelecido de 410 nm, foram realizadas as leituras no espectrofotômetro já citado. A partir dos dados coletados, pode-se plotar o gráfico de concentração x absorbância; com a equação da reta foi possível determinar a concentração de corante nas soluções sintéticas preparadas assim como as concentrações do corante após os ensaios de bioadsorção.

### 3.1.5 Efeito do pH na bioadsorção do corante

Com a finalidade de determinar o pH de solução que terá melhor remoção de corante pelo bioadsorvente, em Erlenmeyers de 125 mL foram colocados 0,30 g de biomassa. Em seguida, transferiu-se para os Erlenmeyers, 50 mL da solução com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, na faixa de pH onde este não alterou as propriedades do corante. Esta mistura foi então levada ao Banho Metabólico Dubnoff (SOLAB, modelo SL 157) a temperatura controlada de 30 ± 3°C sob agitação constante a 120 rpm, pelo período de 24 horas. Posteriormente, a mistura foi centrifugada e filtrada com esponja polimérica (pois algumas partículas da casca de coco verde não sedimentaram com a centrifugação) e a leitura realizada através de espectrofotômetro UV-VIS (comprimento de onda de 410 nm). O pH que forneceu uma melhor remoção de corante, foi adotado nos próximos teste. Todos os testes foram realizados em triplicata.

Um esquema do método pode ser observado na Figura 4:

**Figura 4 - Esquemática do teste da biomassa com diferentes pHs de solução**



### 3.1.6 Efeito do tamanho da partícula

A biomassa de coco verde moída no moinho de facas foi classificada granulometricamente utilizando o sistema de peneiras Tyler de abertura 20, 24, 35, 42, 80 e 100 mesh, acopladas no equipamento vibratório.

Neste teste, avaliou-se a influência do tamanho da partícula no processo de bioadsorção para as partículas retidas na peneira de mesh 24, 42 e 100 (o diâmetro médio das partículas respectivamente foi de 0,7875 mm, 0,447 mm e 0,163 mm) e também para a biomassa moída sem classificação granulométrica.

Em Erlenmeyers, 50 mL de solução de corante foi colocada em contato com 0,3 g de biomassa proveniente de cada um dos 4 grupos anteriormente citados. Esta mistura foi levada ao banho metabólico, mantida a  $30 \pm 3^\circ\text{C}$  sob agitação constante de 120 rpm por 24 horas. As soluções foram centrifugadas, filtradas e as leituras realizadas pelo espectrofotômetro UV-VIS.

### 3.1.7 Teste Cinético

O teste cinético foi realizado com a intenção de descrever o tempo de equilíbrio e a cinética de bioadsorção do corante laranja TGL 182% pela biomassa de coco verde. Nesta fase foram aplicados os modelos cinéticos para se verificar qual melhor descreve o processo.

Para a realização do teste cinético, em Erlenmeyers de 125 mL foram colocados 0,30 g de biomassa com 50 mL de solução de corante  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , sob temperatura de  $30 \pm 3^\circ\text{C}$  e velocidade de agitação controladas (120 rpm) e condições de pH e tamanho de partículas definidas pelos testes anteriores. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-definidos, até se obter estabilização da concentração do corante no final do processo. Cada amostra retirada em um tempo específico foi centrifugada, filtrada e a concentração final em cada tempo, verificada a partir de leitura realizada em espectrofotômetro UV-VIS.

### 3.1.8 Teste de Equilíbrio

Para a realização do teste de equilíbrio, em Erlenmeyers de 125 mL foram colocadas diferentes massas de coco verde, variando de 0,040 g até 0,500 g. Em seguida transferiu-se para os Erlenmeyers 50 mL de solução de corante Laranja TGL 182% com concentração fixa de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e foram colocados no banho metabólico a 120 rpm e  $30 \pm 3^\circ\text{C}$  até o tempo determinado pelo teste cinético. Estas amostras foram centrifugadas, filtradas e a concentração de cada ensaio foi verificada via espectrofotômetro UV-vis.

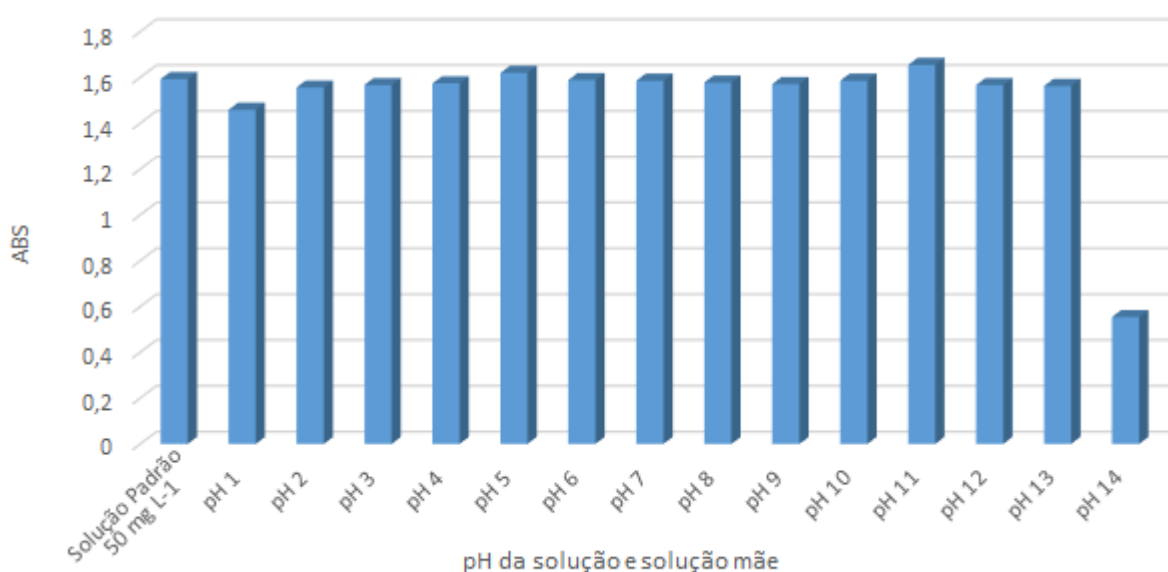
Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais para avaliar o comportamento da bioadsorção.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 EFEITO DO PH NA BANDA DE ABSORÇÃO DO CORANTE

O teste do efeito do pH na banda de absorção do corante foi realizado com o objetivo de verificar se a variação do pH influencia no valor da concentração final, devido a possíveis alterações na estrutura do corante. Após a realização deste teste, observou-se que a concentração da solução manteve-se constante após 24 h em repouso até o pH 13, indicando que não houve um deslocamento significativo da banda de absorção das moléculas de corante laranja até esta faixa de pH. O único pH que teve mudanças foi o pH 14, podendo ser observado na figura 5:

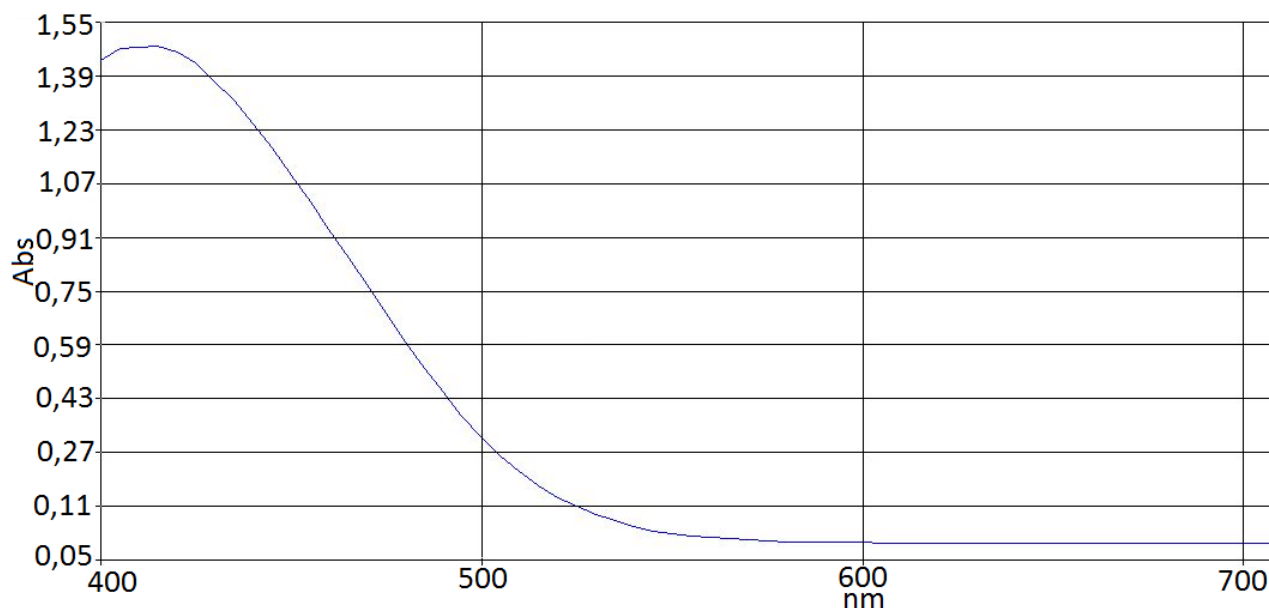
**Figura 5 - Efeito do pH na banda de absorção do corante**



Pequenas variações nos valores de absorbâncias entre o pH 1 ao 13 podem ser explicadas pelo fato de que para cada pH ajustado foram adicionados maiores/menores quantidades de ácido/base para ajuste do pH, o que pode ter interferido na redução de concentração e portanto, no valor de absorção.

Nesta etapa também observou-se nas leituras, que em todos os pHs foram obtidos todos os picos nos mesmos comprimentos de onda, iguais da solução padrão. A Figura 6 mostra a leitura feita da solução padrão, onde se pode selecionar o comprimento de onda de máxima absorção que foi adotado para todo o resto do trabalho.

**Figura 6 - Espectro de absorção da solução de corante laranja TGL 182%, concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e pH 5**

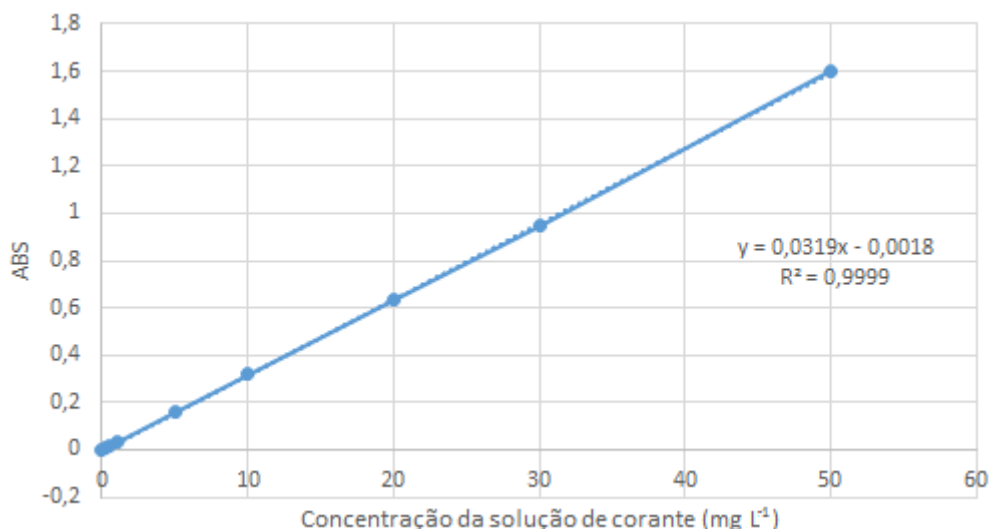


A partir destas leituras pode-se fixar o comprimento de onda em 410 nm para todas as posteriores análises.

#### 4.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A partir da solução padrão de 50 mg L<sup>-1</sup>, foram preparadas soluções de 0,25, 0,5, 1, 5, 10, 20 e 30 mg L<sup>-1</sup>. Com o comprimento de onda já estabelecido em 410nm, os valores de absorbância destas soluções e da solução padrão foram obtidas no espectrofotômetro já citado.

Depois de realizadas as leituras em espectrofotômetro das soluções preparadas foi construído o gráfico de calibração para obtenção da equação da reta, que foi utilizada para calcular a concentração após a realização dos ensaios de biossorção. A Figura 7 apresenta o gráfico de calibração e equação da reta.

**Figura 7 - Curva de calibração para o corante Laranja TGL 182%**

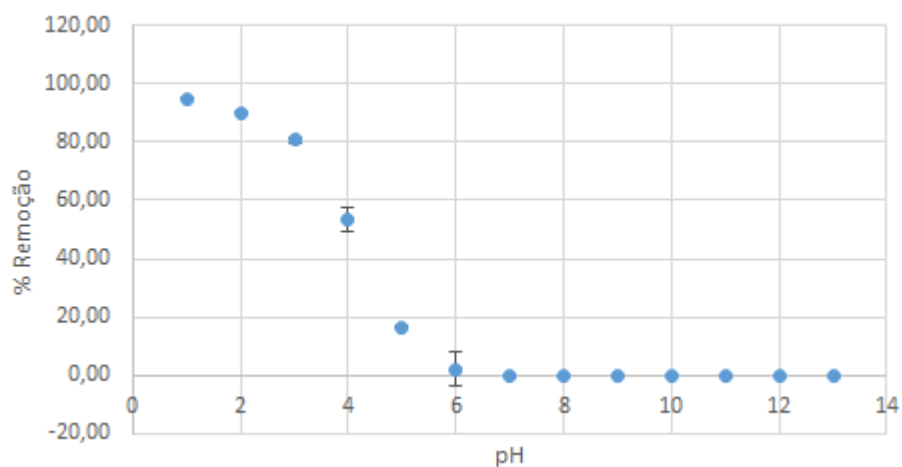
A equação da reta obtida foi: “ $y = 0,0319x - 0,0018$ ”. Como pode ser observado na Figura 7, o valor do  $R^2$  é igual a 0,9999, indicando uma boa correlação linear.

#### 4.3 EFEITO DO PH NA BIORSORÇÃO DO CORANTE

O pH da solução de corante é uma variável de grande importância no estudo do processo de biossorção, pois ele influencia diretamente na carga superficial do adsorvente e na ionização das moléculas de corante. O pH da solução pode tanto contribuir como prejudicar o processo de adsorção, por isso é importante ajustá-lo de acordo com o adsorvente e adsorbato que será utilizado.

A Figura 8 está representando o gráfico de pH *versus* porcentagem de remoção de corante:



**Figura 8 - Efeito do pH na porcentagem de remoção de corante**

De acordo com a Figura 8, a melhor remoção de corante foi alcançada com um pH igual a 1, sendo este o pH selecionado para dar continuidade com os próximos testes. A partir do pH 5, o percentual de remoção não foi significativo, com valores próximos a zero. Outro fato que se pode observar, foi a mudança de coloração da solução (corante + coco + pH básico) a partir do pH 8, podendo ser visualizado na Figura 9:

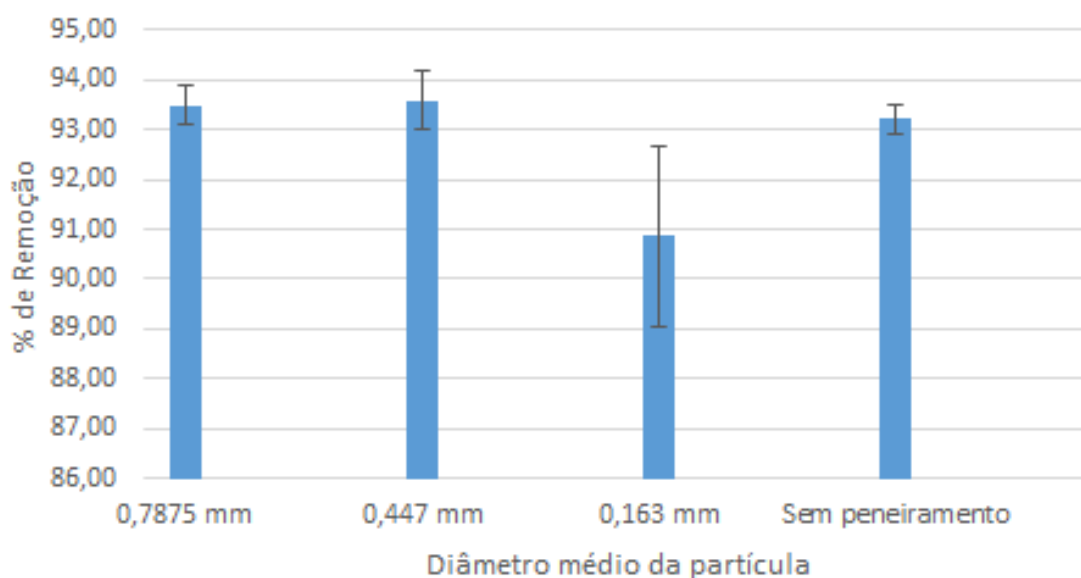
**Figura 9 - Mudança da coloração da solução na presença de biomassa**

O efeito de intensificação da cor foi verificado em valores de pHs superiores a 8 em presença da casca de coco, resultando em valores de absorvância superiores aos obtidos para solução estoque. Esse efeito, não foi observado na avaliação do efeito pH sobre a banda de absorção do corante, indicando que a intensificação da cor foi em função da presença da biomassa.

#### 4.4 EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA

A partir do teste de efeito do tamanho da partícula, avaliou-se a influência da variação no tamanho das partículas de biomassa sobre a porcentagem de remoção do corante laranja TGL 182%, onde puderam ser obtidos os seguintes valores de remoção, conforme Figura 10:

**Figura 10 - Influência do tamanho da partícula na bioissorção do corante**



O melhor valor encontrado de remoção foi obtido para as partículas com diâmetro médio de 0,447 mm (93,59%), seguido pelas partículas de 0,7875 mm (93,49%) e as sem peneiramento (93,20%). Porém, o resultado mais baixo, para as partículas com diâmetro médio de 0,163 mm, apresentou 90,86% de remoção.

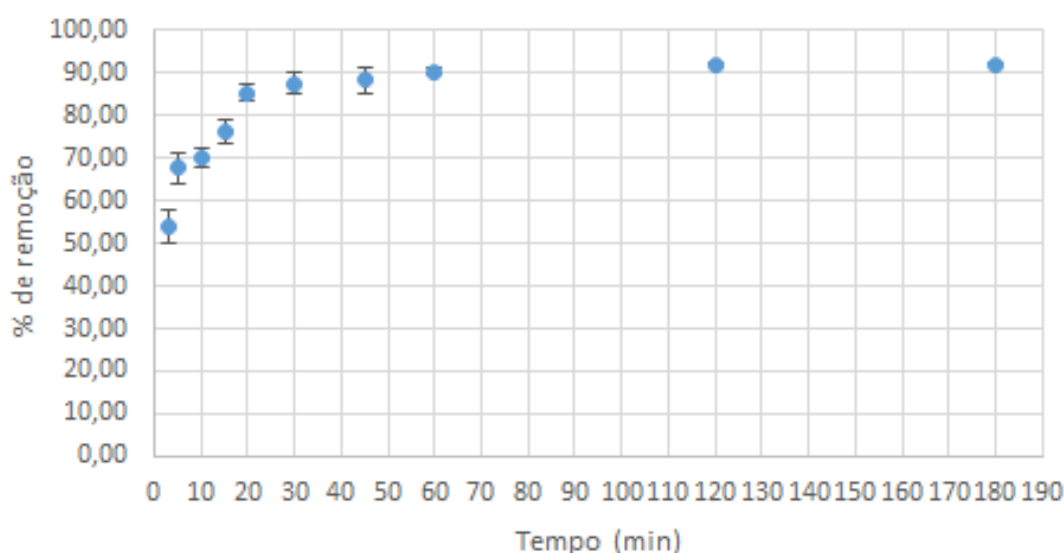
Considerando que as variações nas porcentagens de remoção foram pequenas, optou-se na continuidade dos experimentos utilizando a biomassa sem peneiramento. Por esse fato, elimina-se uma etapa neste processo (a etapa de peneiramento) além de que o material triturado no moinho pode ser utilizado em sua totalidade.

#### 4.5 TESTE CINÉTICO

O estudo sobre a influência do tempo de contato entre o corante Laranja TGL 182% e a casca do coco verde foi realizado visando obter o tempo de equilíbrio entre o corante (fase líquida) e a fibra (fase sólida). Esse estudo proporciona a informação importante para o planejamento de sistemas em escala piloto e industrial.

Os resultados do estudo cinético da biossorção, a  $30 \pm 3^\circ\text{C}$ , 120 rpm, pH 1 e com a fibra sem peneiramento, podem ser vistos na Figura 11.

**Figura 11 - Efeito do tempo de contato na biossorção do corante pela casca de coco**



Analisando os resultados da Figura 11, pode-se verificar que houve uma taxa de remoção superior a 50% nos primeiros 3 minutos do processo, aumentando suavemente até que o equilíbrio fosse alcançado em cerca de 120 minutos (tempo de equilíbrio com 92% de remoção). Verificou-se um comportamento cinético em que a sorção inicial é rápida, seguida por um período longo mais lento.

O tempo de equilíbrio foi fixado em 2 horas de contato da fibra com o corante.

#### 4.5.1 Aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem

Com a finalidade de conhecer algumas características sobre a cinética de adsorção do corante na fibra de coco, os dados experimentais obtidos no estudo cinético foram aplicados em dois modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Considerando o mecanismo de bioadsorção, os modelos cinéticos foram aplicados aos dados experimentais para a avaliação de qual modelo melhor descreve o processo. Para a aplicação destes modelos foram construídos os gráficos de  $\log (q_e - q)$  versus  $t$  para o modelo de pseudo-primeira ordem e  $t/q$  versus  $t$  para o modelo de pseudo-segunda ordem respectivamente.

A avaliação dos resultados foi por meio da comparação entre os coeficientes de regressão linear ( $R^2$ ). A partir da Equação 1, pode-se calcular “ $q$ ” - a captação de adsorbato em um instante qualquer.

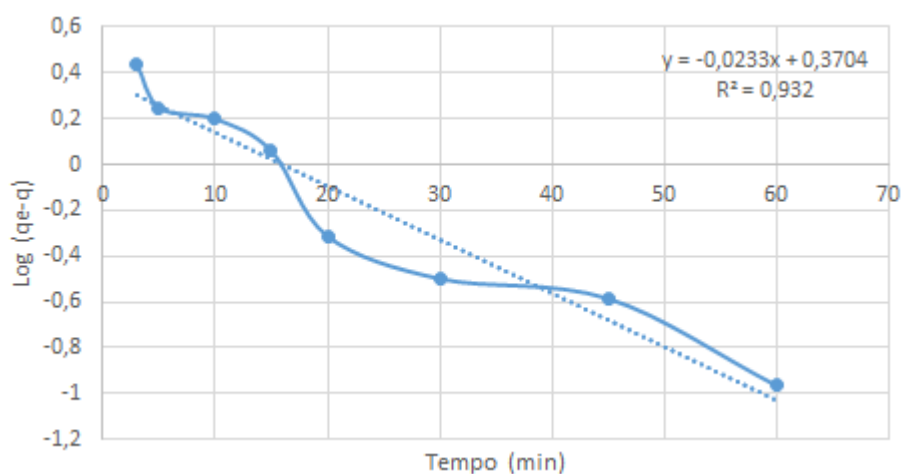
Tendo a solução padrão com concentração inicial de  $43,72 \text{ mg L}^{-1}$  (e pH de 1,12) e de posse dos dados da Tabela 1, pode-se plotar os gráficos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

**Tabela 1 - Dados cinéticos**

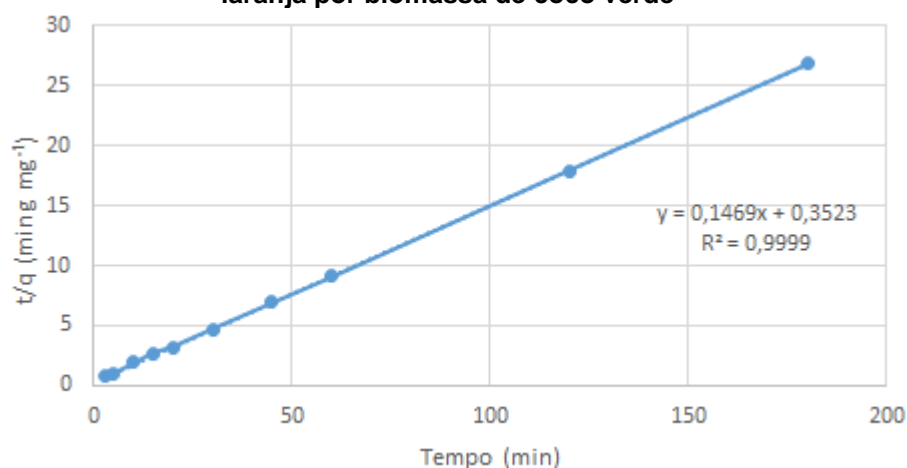
Tempo (min)	Quantidade de corante (g)	$q$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
3	20,06	3,9446
5	14,13	4,9321
10	13,01	5,1184
15	10,40	5,5538
20	6,44	6,2139
30	5,43	6,3828
45	5,08	6,4403
60	4,17	6,5918
120	3,5	6,7040
180	3,5	6,7040

Os gráficos do modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem estão representados na Figura 12 e 13 respectivamente:

**Figura 12 - Representação do modelo de pseudo-primeira ordem da bioadsorção de corante laranja por biomassa de coco verde**



**Figura 13 - Representação do modelo de pseudo-segunda ordem da bioadsorção de corante laranja por biomassa de coco verde**



Os valores encontrados dos coeficientes de correlação linear, bem como os valores teóricos das constantes  $K$  e  $q_e$ , calculados a partir dos modelos, encontram-se na Tabela 2. A partir do coeficiente angular encontrado no modelo de pseudo-primeira ordem, foi possível calcular  $K_1$ ; do coeficiente angular encontrado no modelo de pseudo-segunda ordem, foi possível calcular  $q_e$ . Do coeficiente linear encontrado no modelo de pseudo-primeira ordem foi possível o cálculo de  $q_e$ ; com coeficiente linear encontrado para o modelo de pseudo-segunda ordem foi possível calcular  $K_2$ .

**Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a biossorção do corante Laranja TGL 188% pela casca do coco verde**

Modelo	R <sup>2</sup>	q <sub>eq</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K
Pseudo-primeira ordem	0,9320	2,3464	K <sub>1</sub> = 0,0537 min <sup>-1</sup>
Pseudo-segunda ordem	0,9999	6,8073	K <sub>2</sub> = 0,0214 min g mg <sup>-1</sup>

O valor calculado de q<sub>eq</sub> para o modelo de pseudo-segunda ordem (6,8073 mg g<sup>-1</sup>) foi bem próximo do valor experimental (6,7040 mg g<sup>-1</sup>). Já o valor q<sub>eq</sub> calculado pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem (2,3464 mg g<sup>-1</sup>) foi bastante diferente do valor experimental.

O modelo de pseudo-segunda ordem, mostrado na Tabela 2, foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com coeficiente de regressão linear 0,9999. O modelo de pseudo-primeira ordem apresentou coeficiente de regressão linear 0,9320, demonstrando ser inadequado aos dados experimentais se comparados aos dados de pseudo-segunda ordem.

#### 4.6 TESTE DE EQUILÍBRIO

Continuando com as mesmas condições do teste cinético (30 ± 3°C, 120 rpm, pH 1, com a fibra sem peneiramento e 2 horas de contato) foi realizado o teste de equilíbrio, variando-se a massa da casca do coco verde e mantendo inalterada a concentração de corante.

Os parâmetros foram obtidos trabalhando-se numa faixa de massa da casca do coco verde variando de 0,06 a 0,25 gramas, com o corante a 50 mg L<sup>-1</sup>.

Os modelos linearizados de Langmuir (Figura 14) e Freundlich (Figura 15) estão representados nos gráficos a seguir:

Figura 14 - Linearização dos dados experimentais da biossorção do corante Laranja TGL 182%  
- isoterma de Langmuir

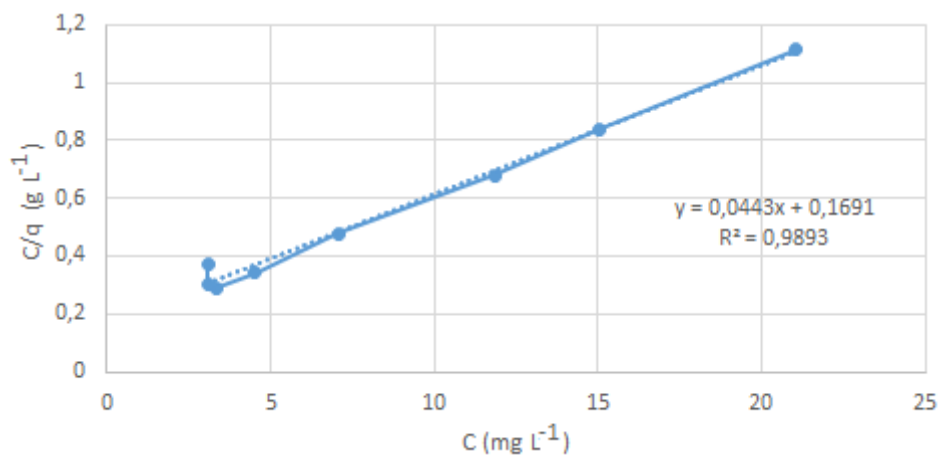
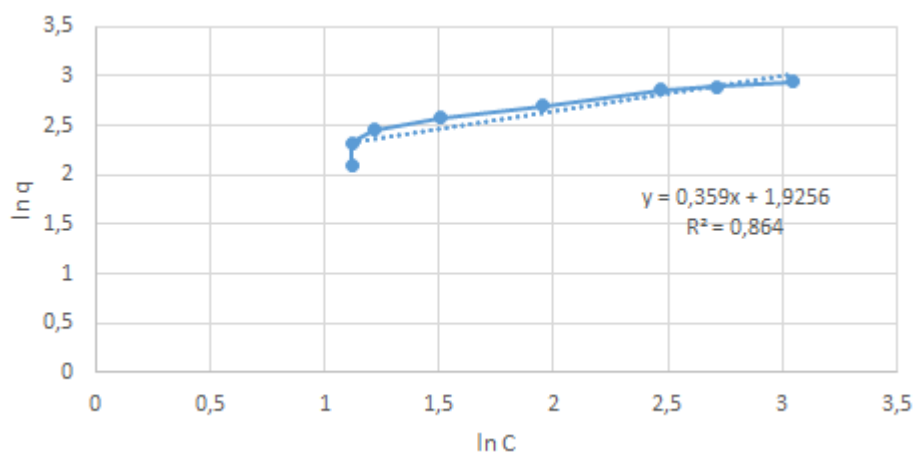


Figura 15 - Linearização dos dados experimentais da biossorção do corante Laranja TGL 182%  
- isoterma de Freundlich



Todos os parâmetros calculados a partir dos coeficientes lineares e angulares das equações das retas para os modelos de Langmuir e Freundlich estão reunidos na Tabela 3:

Tabela 3 - Ajuste dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para os dados experimentais obtidos

Langmuir			Freundlich		
$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	K (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n (L mg <sup>-1</sup> )	K (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
22,57	0,26	0,9893	2,78	84,26	0,864

Analisando o coeficiente de regressão linear, nota-se que a adsorção do corante Laranja TGL 182% em meio aquoso utilizando a casca do coco verde tem a tendência de seguir o modelo proposto por Langmuir pelo coeficiente de regressão linear mais próximo de 1.

O melhor ajuste ter acontecido pelo modelo de Langmuir revela uma tendência da bioadsorção do corante Laranja TGL 182% pela casca do coco verde ter acontecido em monocamadas e que a bioadsorção aconteceu em superfície homogênea.

Segundo Santos (2013), o modelo de Langmuir considera uma estrutura em monocamadas e que a energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície, não havendo variação energética pela presença ou ausência de espécies vizinhas previamente captadas por outros sítios vizinhos.

Embora fazer uma comparação direta entre os bioadsorventes/adsorbatos seja difícil, (devido principalmente à utilização de diferentes condições experimentais), são apresentados na Tabela 4 os valores de capacidade máxima de adsorção ( $q_{m\acute{a}x}$ ) para alguns corantes removidos pela fibra do coco encontrados na literatura:

**Tabela 4 - Capacidade máxima de adsorção de diferentes tipos de corantes utilizando a fibra de coco como bioadsorvente**

Adsorbato	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Corante Vermelho do Congo	6,70	BONIOLO, 2010
Corante Azul de Remazol	1,30	ORSOLETTA, 2013
Corante Vermelho de Remazol	1,00	ORSOLETTA, 2013
Corante Violeta de Remazol	1,00	ORSOLETTA, 2013
Corante Azul de Metileno	70,92	HAMEED, 2008
Corante Azul Ácido 129	11,95	FAT'HI, 2014
Corante Laranja TGL 182%	22,57	Neste trabalho

Comparando os valores da capacidade máxima de adsorção apresentados na Tabela 4 com o valor obtido neste trabalho (de 22,57 mg L<sup>-1</sup>), observa-se que o corante utilizado neste trabalho, resultou em uma capacidade máxima de adsorção superior aos demais corantes encontrados na literatura, com exceção do corante Azul de Metileno.



## 5 CONCLUSÃO

O tamanho da partícula não influencia significativamente na remoção do corante pelo biossorvente estudado. Verificou-se também que o processo de biossorção é fortemente influenciado pelo pH do meio sendo que a eficiência de adsorção aumenta com a diminuição do pH do meio.

O equilíbrio cinético entre corante e biomassa foi alcançado em torno de 2 horas (92% de remoção). É importante destacar que com apenas 3 minutos de contato da biomassa com o corante, mais de 50% de corante foi removido. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos.

Os resultados de equilíbrio experimentais foram melhor descritos pelo modelo de isotermas de Langmuir, que apresentaram uma capacidade máxima de adsorção de aproximadamente  $22,57 \text{ mg g}^{-1}$  para a biomassa da casca de coco verde.

A análise dos resultados experimentais da biossorção do corante Laranja TGL 182% pela casca do coco verde pode ser considerada eficiente e pode ser aplicada na recuperação de efluentes produzidos pela indústria têxtil, isto em função de sua capacidade de remoção do corante em estudo.

## REFERÊNCIAS

BOAS, Naiza V. et al. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.16, n.12, p.1359–1366, 2012.

BONIOLO, Milena R. et al. Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 547-551, 2010.

BRANDÃO, Franco. et al. Remoção de cálcio em solução aquosa por adsorção em nanocristais de celulose. In: 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. 14 a 18 out. 2013, Rio de Janeiro. **Química: Ampliando Fronteiras**. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/5/3326-16945.html>>. Acesso em: 27 out. 2014.

BUENO, Belenia M. et al. Remoção de Pb (II) de soluções aquosas por Biossorção em *R. opacus*. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, 62(4), p. 487-494, out. dez. 2009.

BURATTO, Ana P. et al. Aplicação de biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* em processo de biossorção de íons cobre (II). **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v.17, n.4, p. 413-420, out. – dez. 2012

CALFA, Bruno A. et al. Biorreagentes - aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, 60(3), p. 537-542, jul. set. 2007.

CASTANHO, Marciana et al. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

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

CHAVES, Karina O. et al. Adsorção de índigo Carmim em biomassas mortas de *Aspergillus niger*. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13. n. 4, p. 351-355, out/dez - 2008.

CRISPIM, Samara C. L. **Remoção de Cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais**. 2009. 136f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

DÍAZ, Estela M. Pérez. **Segregação de efluentes líquidos industriais: Análise econômica através de decisão multicritério utilizando o método AHP– Estudo de caso para o setor têxtil/acabamento de Malhas-Minas Gerais**. 2007. 248f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

FAT'HI, Mohammad R. et al. Kinetics and thermodynamic studies for removal of acid blue 129 from aqueous solution by almond shell. **Journal of environmental health science & engineering**. 2014, v. 12, n. 62.

FLECK, Leandro. **Aplicação do controle estatístico de processos ao tratamento de um efluente têxtil por eletrofloculação**. 2011. 40f. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2011.

GUARATINI, Cláudia C. I. et al. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HAMEED, Bassim H. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. **Journal of Hazardous Materials**, n. 158, p. 65–72, 2008.

HO, Yuh-Shan. Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 1, p. 81-86, 2006.

HOLANDA, Carlos A. **Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como bioadsorvente do corante turquesa remazol**. 2010. 105f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

LIMA, Aldavilma C. **Avaliação da remoção de Cr(III) empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) como bioadsorvente**. 2013. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013.

LINHARES, Lucília A. et al. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 49-60, 2008.

MAGRO, Clinei D. et al. Biossorção passiva de cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 8, p. 1139-1145, 2013.

McCABE, Warren. et al. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed., 6<sup>th</sup> ed., 2001.

MIRANDA, Olga M. D. **Biossorção de Cd(II), Cu(II) e Cr(III) na alga marinha *Fucus spiralis***. 2003. 162f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Faculdade de Engenharia FEUP, Universidade do Porto, Porto, 2003.

MÓDENES, Aparecido N. et al. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, 66(3), p 355-362, jul. set. 2013

MÓDENES, Aparecido N. et al. Utilização da macrófita *Egeria densa* na biossorção do corante reativo 5G. **Engevista**, v. 13, n. 3, p. 160-166, dez - 2011.

MORÃO, Luana G. **Biossorção do corante DR 23 por *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em serragem de peroba (*Aspidosperma polyneuron*) tratada com PEI (polietilenoimina)**. 2014. 143f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2014.

OLIVEIRA, Silvia P. D. de. **Remoção do corante azul reativo 5G utilizando o adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2**. 2013. 59f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

ORSOLETTA, Gabriel D. **Adsorção de corante têxtil vermelho reativo 5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar como biossorvente**. 2013. 47f. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

PEIXOTO, Fabia P. et al. Corantes têxteis: Uma revisão. **Holos**, Ano 29, v. 5. Rio Grande do Norte, p. 98-106, 2013.

PEREIRA, Aline.C. et al. Remoção de cálcio por adsorção empregando casca de coco submetida ao tratamento alcalino. In: X ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO. 27-30 abr. 2014, Guarujá. **Anais eletrônicos**. Guarujá, 2014.

PIETROBELLI, Juliana M. T. de A. **Avaliação do potencial de bioadsorção dos íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pela macrófita *Egeria densa***. 2007. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007.

PINESI, A.C. et al. Avaliação do uso de casca de camarão como bioadsorvente na remoção de chumbo como tecnologia verde e de baixo custo para o tratamento de águas e efluentes. In: XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS: Água; Desenvolvimento econômico e socioambiental. 2013, Bento Gonçalves. **Anais eletrônicos**. Bento Gonçalves, 2013.

PINO, Gabriela H. et al. Aspectos fundamentais da bioadsorção de metais não ferrosos – estudo de caso. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 57-63, jan.- mar. 2011

Programa da Década da Água da ONU - Água sobre Advocacia e Comunicação (UNW-DPAC). **O Direito Humano à Água e Saneamento**. Disponível em: <[http://www.un.org/waterforlifedecade/pdf/human\\_right\\_to\\_water\\_and\\_sanitation\\_media\\_brief\\_por.pdf](http://www.un.org/waterforlifedecade/pdf/human_right_to_water_and_sanitation_media_brief_por.pdf)>. Acesso em: 24 nov. 2014.

RODRIGUES, Alessandra M. et al. Bioadsorção de metais pelas fibras do coco verde. In: VII ENTEC – ENCONTRO DE TECNOLOGIA DA UNIUBE. 16-18 nov. 2011, Uberaba. **Anais eletrônicos**. Uberaba, 2011.

ROSSO, Sibeles R. **Aproveitamento do resíduo da agroindústria da banana: caracterização química e levantamento de parâmetros termodinâmicos**. 2009. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

ROYER, Betina. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como bioadsorvente**. 2008. 53f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SANTOS, Marcelo C. dos. **Bioadsorção de cobre (II) e cálcio (II) pela biomassa da macroalga marrom *Sargassum filipendula***. 2013. 109f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, Maria do S. P. da. et al. Influência do método de preparo da casca do coco verde como bioissorvente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. **Revista DAE**, n. 193, set. dez. 2013.

SILVA, Nathan A. et al. Absorção de metais tóxicos pelas fibras de Cocos Nucifera L. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, n.16; p. 2786, 2013.

SILVAS, Flávia P. C. et al. Bioissorção de metais presentes na DAM utilizando *Rhodococcus opacus*. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, 64(4), p 487-492, out. dez. 2011.

SPINELLI, Viviane A. et al. Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo(VI) e Se (VI) pelo Sal de Amônio Quaternário de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.

STRÖHER, Ana P. et al. Utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans. **E-xacta**, Editora UniBH, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, p. 27 – 37, 2012.

SUZAKI, Pedro Y. R. **Estudo do processo de bioissorção do corante preto reativo 5 utilizando a macrófita *Limnobium Spongia***. 2013. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

TEIXEIRA, Sérgio. Os perigos dos metais pesados. Velhos Amigos, Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.velhosamigos.com.br/autores/teixeira/teixeira5.html>>. Acesso em: 23 out. 2014.

ZANONI, Maria V. B. et al. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**. v. 29, n. 174, p. 61-71, Ago - 2001.