



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



*Resíduos agroindustriais como adsorventes para
remoção de azul de metileno em meio aquoso*

Mestrando: Fabiano Mendonça de Oliveira

Orientadora: Prof^a. Dr^a Luciana Melo Coelho

Co-orientador: Prof. Dr. Edmar Isaias de Melo

Catalão
Junho/2016

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Nome completo do autor: Fabiano Mendonça de Oliveira

Título do trabalho: Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento **SIM** **NÃO¹**

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Fabiano Mendonça de Oliveira
Assinatura do (a) autor (a)

Data: 27 / 06 / 2016

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



*Resíduos agroindustriais como adsorventes para
remoção de azul de metileno em meio aquoso*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás-Regional Catalão, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química.

Mestrando: Fabiano Mendonça de Oliveira

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Luciana Melo Coelho

Co-orientador: Prof. Dr. Edmar Isaias de Melo

Catalão
Junho/2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Mendonça de Oliveira, Fabiano

Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso. [manuscrito] / Fabiano Mendonça de Oliveira. - 2016.

CLXIII, 163 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Luciana Melo Coelho; co-orientador Dr. Edmar Isaias de Melo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2016.

Bibliografia.

Inclui siglas, fotografias, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. resíduos agroindustriais. 2. adsorção. 3. azul de metileno. I. Melo Coelho, Luciana, orient. II. Título.

CDU 543

Relatório de Defesa de Dissertação
 Candidata: **Fabiano Mendonça de Oliveira**

Aos 08/06/2016 às 14 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: “**Avaliação de Resíduos Agroindustriais para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso**”. apresentada pelo candidato: **Fabiano Mendonça de Oliveira**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

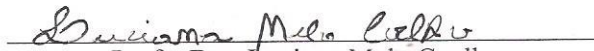
Participantes da Banca:	Função	Instituição
Profa. Dra. Luciana Melo Coelho	Presidente	UFG - Catalão
Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves	Titular	UFG - Catalão
Prof. Dr. Sidnei Gonçalves da Silva	Titular	UFU - Uberlândia
Prof. Dr. Edmar Isaías de Melo	Titular	UFU - Monte Carmelo


Resultado Final: APROVADO.

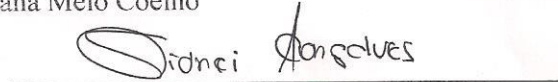
Parecer da Comissão Julgadora:

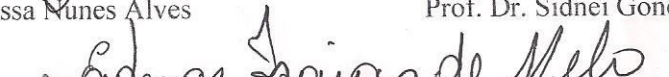
Alterar o título para Resíduos agroindustriais como adjuvantes para remoção de azul de metileno em meio aquoso. Fazer as correções sugeridas pela banca.

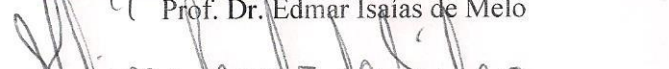
Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu Milana Jacob da Silva representante do Programa de Pós Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.


 Prof. Dra. Luciana Melo Coelho


 Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves


 Prof. Dr. Sidnei Gonçalves da Silva


 Prof. Dr. Edmar Isaías de Melo


 Representante do PPG Milana Jacob da Silva

() Não houve alteração no título. (X) Houve. O novo título passa a ser:

Dedico este trabalho,

Á Deus e Nossa Senhora da Abadia, por sempre me conceder sabedoria nas escolhas dos melhores caminhos, coragem para acreditar, força para não desistir e proteção para me amparar.

Aos meus pais: Aparecida e Divino pelo carinho, dedicação, incentivo, amor que me mostraram a direção correta e me ensinaram a ter fé na vida.

Aos meus amigos e companheiros, Willian Martins, Márcia Melo e Josicléia Tarocco, pelo amor, apoio, confiança e motivação incondicional. Que sempre me impulsiona em direção às vitórias dos meus desafios.

Aos meu orientadores e amigos, Edmar Isaias de Melo e Luciana Melo Coelho.

“ Se enxerguei mais longe que outros homens, foi porque me ergui sobre ombros de gigantes”

Isaac Newton

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará so seu tamanho original”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À DEUS por me amparar e iluminar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as minhas dificuldades, sabedoria para caminhar nas horas de incerteza e me suprir em todas as minhas necessidades.

Aos meus pais Aparecida e Divino e amigos Willian, Márcia e Josicléia pelo amor, apoio, confiança e motivação incondicional.

Aos meus orientadores Luciana Melo Coelho e Edmar Isaias de Melo pelo apoio, conselhos, orientações e acima de tudo pela paciência e amizade, por acreditarem em mim, me mostrando o caminho da ciência, por serem exemplos de profissional e aos quais sempre farão parte de minha vida.

Aos professores do Mestrado, todos aqueles os quais tive a honra de poder compartilhar de seus conhecimentos e que de alguma forma contribuíram para minha formação. Sendo assim, tais agradecimentos são destinados a Prof^ª. Dr^ª. Vanessa Nunes Alves; Prof^ª. Dr^ª. Silvia de Souza Freitas; Prof.Dr. Sidnei Gonçalves da Silva; Prof.Dr.Eduardo Mathias Richter e Prof.Dr.Waldomiro Borges Neto.

Aos colegas discentes e amigos em particular a Priscila que sempre esteve do meu lado dando força, apoio, conselhos, carinho e incentivando em todos os momentos. À Francielle, Paula, Rafaela, Márcia, José Alistor, Murilo, Dalva e Lícia por me receberem tão bem, pelo companheirismo e amizade estabelecidos.

Aos meus amigos de trabalho e companheiros de luta da E.E. Professor Vicente Lopes Perez, Prof^ª. Ana Paula Rodrigues, Prof^ª. Sandra Vieira, Prof^ª. Cátia Nascimento, Prof^ª. Maria Célia Dalessandro, Prof^ª. Josicléia Tarocco, Prof^ª. Maria José da Silveira, Prof^ª. Márcia Regina, Prof^ª. Dr^ª Márcia Rodrigues, Prof^ª. Carla Frasson, Prof^ª. Lucilene Diniz, Prof^ª. Elma Marta, Prof^ª. Leila Margarida, Prof. Evaldo José, Prof. Marcell Lúcio, Maria de Lourdes (Lurdinha) e Prof. Alexandre pela amizade e apoio incondicional.

A CAPES e FAPEG, ao Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás-Regional Catalão e ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia-Campus Monte Carmelo, pelo suporte técnico e financeiro.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho. Muito obrigado!

“A glória da amizade não é a mão estendida, nem o sorriso carinhoso, nem mesmo a delícia da companhia. É a inspiração espiritual que vem quando você descobre que alguém acredita e confia em você”.

(Ralph Waldo Emerson)

SUMÁRIO

Lista de Figuras	I
Lista de Tabelas	IV
Lista de Abreviaturas e Siglas	VII
Resumo	VIII
Abstract	IX
1 Introdução	1
2 Objetivos	6
<i>Objetivo geral</i>	6
<i>Objetivos específicos</i>	6
3 Revisão bibliográfica	7
3.1 <i>A Problemática Ambiental dos Recursos Naturais e Sustentabilidade</i>	7
3.2 <i>Resíduos agroindustriais como adsorventes naturais</i>	10
3.2.1 <i>Biomassa lignocelulósica: estrutura e composição</i>	13
3.2.2 <i>Coco verde (Cocos nucifera L.)</i>	21
3.2.3 <i>Bagaço de cana-de-açúcar (Saccharum officinarum L.)</i>	24
3.2.4 <i>Casca de Laranja (Citrus aurantium L.)</i>	27
3.3 <i>Corantes e a Indústria Têxtil</i>	30
3.3.1 <i>Corantes: Classificação, Propriedades e Toxicidade</i>	31
3.3.2 <i>Azul de metileno: Propriedades e Aplicação</i>	36
3.4 <i>Processos de tratamento para a remoção dos corantes</i>	37
3.5 <i>Adsorção</i>	41
3.5.1 <i>Cinética de adsorção</i>	44
3.5.2 <i>Isotermas de adsorção</i>	49
3.7 <i>Avaliação Estatística dos Modelos cinéticos e Isotérmicos</i>	57
3.8 <i>Técnicas de Caracterização / Quantificação Empregadas</i>	58
3.8.1 <i>Espectrofotometria no UV-Vis</i>	58
3.8.2 <i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	61
3.8.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	63

3.8.4	<i>Difração de raios-X</i>	64
4	Procedimento experimental	66
4.1	<i>Reagentes</i>	66
4.2	<i>Materiais e equipamentos utilizados</i>	66
4.3	<i>Soluções</i>	67
4.4	<i>Materiais adsorventes</i>	68
4.5	<i>Determinação da Umidade</i>	68
4.6	<i>Análise granulométrica</i>	69
4.7	<i>Tratamentos dos materiais adsorventes</i>	69
4.8	<i>Quantificação do azul de metileno</i>	70
4.9	<i>Ensaio de Adsorção</i>	70
4.10	<i>Otimização dos parâmetros de adsorção</i>	72
4.10.1	<i>Granulometria do adsorvente</i>	72
4.10.2	<i>Efeito do pH</i>	72
4.10.3	<i>Estudo Cinético</i>	73
4.10.4	<i>Efeito da quantidade do material adsorvente</i>	73
4.10.5	<i>Construção de isotermas de adsorção</i>	74
4.11	<i>Caracterização dos materiais adsorventes</i>	75
4.11.1	<i>Ponto de carga zero (PCZ)</i>	75
4.11.2	<i>Espectroscopia de infravermelho médio</i>	75
4.11.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	75
4.11.4	<i>Difratometria de Raios-X</i>	76
5	Resultados e Discussões	77
5.1	<i>Caracterização dos materiais adsorventes</i>	77
5.1.1	<i>Teor de água livre e análise granulométrica</i>	77
5.1.2	<i>Ponto de carga zero (PCZ)</i>	79
5.1.3	<i>Espectroscopia de infravermelho</i>	83
5.1.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	89
5.1.5	<i>Difração de raios X</i>	95
5.2	<i>Caracterização do corante e figuras de mérito do método</i>	100
5.3	<i>Ensaio de remoção do corante azul de metileno</i>	103
5.3.1	<i>Granulometria do material adsorvente</i>	103
5.3.2	<i>Estudo do pH</i>	105

<i>5.3.3 Cinética de adsorção</i>	<i>109</i>
<i>5.3.4 Estudo da relação massa de adsorvente/ volume da solução.....</i>	<i>117</i>
<i>5.3.5 Isotermas de adsorção</i>	<i>119</i>
6 Conclusões.....	126
7 Referências.....	129

Lista de Figuras

<i>Figura 1 – Representação esquemática da estrutura de células vegetais da cana-de-açúcar.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2 – Percursos básicos na formação da molécula de lignina.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 3 – Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 4 – Seção do polímero lignina.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 5 – Estruturas da celulose e hemicelulose.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 6 – Esquema da parede celular vegetal.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 7 – Partes do coco verde.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 8 – Produção brasileira de cana-de-açúcar para produção de açúcar e álcool, por safra.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 9 – (a) constituição morfológica da cana-de-açúcar; (b) localização do parênquima no colmo e (c) cana-de-açúcar.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 10 – Partes da Laranja.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 11 – Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 12 – Estrutura molecular do corante azul de metileno.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 13 – Classificação das isotermas segundo Giles. Onde q é a quantidade de material adsorvido e C a concentração de equilíbrio em solução.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 14 – Isotermas de adsorção.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 15 – Isotermas de adsorção de Langmuir.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 16 – Procedimento utilizado nos ensaios de adsorção.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 17 – Ponto de Carga Zero dos materiais adsorventes in natura.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 18 – Ponto de Carga Zero da fibra de coco verde tratada.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 19 – Ponto de Carga Zero do Bagaço de cana-de açúcar tratado.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 20 – Espectros no infravermelho da fibra de coco verde. In natura (a); tratado com HCl 0,1 mol.L⁻¹(b); tratado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹(c) tratado com Hexano (d).....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 21 – Espectro no infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar. In natura (a); tratado com HCl 0,1 mol.L⁻¹(b); tratado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹(c) tratado com Hexano (d).....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 22 – Espectro no infravermelho da casca da laranja in natura.</i>	<i>86</i>

<i>Figura 23 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para a amostra da fibra de coco verde in natura. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).</i>	90
<i>Figura 24 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para fibra de coco verde tratada com hexano. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).</i>	90
<i>Figura 25 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para fibra de coco verde tratada com NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).</i>	91
<i>Figura 26 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para fibra de coco verde tratada com HCl 0,1 mol.L⁻¹. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D)...</i>	91
<i>Figura 27 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para bagaço de cana-de-açúcar in natura. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).</i>	92
<i>Figura 28 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para bagaço de cana-de-açúcar tratado com hexano. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D). ...</i>	92
<i>Figura 29 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para bagaço de cana-de-açúcar tratado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).</i>	93
<i>Figura 30 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para bagaço de cana-de-açúcar tratado com HCl 0,1 mol.L⁻¹. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).</i>	93
<i>Figura 31 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para casca de laranja in natura. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).....</i>	94
<i>Figura 32 – Difratoograma da fibra de coco verde. in natura (A); Tratada com: Hexano (B); NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (C); HCl 0,1 mol.L⁻¹ (D).....</i>	96
<i>Figura 33 – Difratoograma da Bagaço de cana-de açúcar. in natura (A); Tratada com: Hexano (B); NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (C); HCl 0,1 mol.L⁻¹ (D).....</i>	97
<i>Figura 34 – Difratoograma da Casca de laranja in natura.</i>	98
<i>Figura 35 – Espectro de absorção da solução aquosa de azul de metileno 6mg.L⁻¹</i>	100
<i>Figura 36 – Curva de calibração para o corante azul de metileno.....</i>	101
<i>Figura 37 – Capacidade adsortiva em função da granulometria.</i>	104
<i>Figura 38 – Capacidade adsortiva dos materiais adsorventes in natura em função do pH da solução de azul de metileno.</i>	106
<i>Figura 39 – Capacidade adsortiva da fibra de coco verde tratada em função do pH da solução de azul de metileno.</i>	107

<i>Figura 40 – Capacidade adsortiva do bagaço de cana-de-açúcar tratado em função do pH da solução de azul de metileno.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 41 – Capacidade adsortiva dos materiais adsorventes no pH de trabalho igual a 8,0.</i>	<i>109</i>
<i>Figura 42 – Efeito do tempo de agitação na remoção do corante azul de metileno para materiais adsorventes in natura.</i>	<i>110</i>
<i>Figura 43 – Efeito do tempo de agitação na remoção do corante azul de metileno para fibra de coco verde tratada.</i>	<i>111</i>
<i>Figura 44 – Efeito do tempo de agitação na remoção do corante azul de metileno para o bagaço de cana-de-açúcar tratado.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 45 – Efeito da concentração do adsorvente na remoção do corante azul de metileno para materiais in natura.</i>	<i>117</i>
<i>Figura 46 – Efeito da concentração do adsorvente na remoção do corante azul de metileno para Fibra de coco verde tratada.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 47 – Efeito da concentração do adsorvente na remoção do corante azul de metileno para bagaço de cana-de-açúcar tratado.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 48 – Isoterma de adsorção fibra de coco verde. In natura (A); tratada com: Hexano (B); HCl (C); NaOH (D).....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 49 – Isoterma de adsorção bagaço de cana-de-açúcar. In natura (A); tratado com: Hexano (B); HCl (C); NaOH (D).....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 50 – Isoterma de adsorção casca de laranja in natura.</i>	<i>122</i>

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Adsorção de corantes em resíduos agroindustriais.	12
Tabela 2 - Caracterização química típica da casca de coco verde.	23
Tabela 3 - Composição química da casca de coco e da fibra de coco.	24
Tabela 4 – Composição química da cana-de-açúcar.	26
Tabela 5 – Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio.	56
Tabela 6 – Tempo de agitação utilizado na avaliação do efeito da quantidade do adsorvente.	74
Tabela 7 – Condições experimentais para ensaios de adsorção utilizados no estudo das isotermas.	74
Tabela 8 – Resultados da porcentagem de umidade dos resíduos agroindustriais.	77
Tabela 9 – Análise granulométrica.	78
Tabela 10 – Valores pH_{PCZ} para materiais adsorvente in natura e tratado.	82
Tabela 11 – Posição das bandas dos materiais adsorventes.	88
Tabela 12 – Índice de cristalinidade dos materiais adsorventes.	99
Tabela 13 – Figuras de mérito do método.	103
Tabela 14 – Remoção do corante azul de metileno em função da granulometria. Condições experimentais: Concentração de biomassa: bagaço de cana-de açúcar e casca de laranja ($0,5 \text{ mg. L}^{-1}$); fibra de coco verde ($0,4 \text{ mg. L}^{-1}$); concentração inicial do Azul de metileno (C_0) = 6 mg L^{-1} e tempo de agitação (t)= 20 min....	104
Tabela 15 – Capacidade adsortiva dos materiais adsorventes in natura em função do pH da solução de azul de metileno. Condições experimentais: Concentração de biomassa: bagaço de cana-de açúcar e casca de laranja ($0,5 \text{ mg. L}^{-1}$); fibra de coco	

verde ($0,4 \text{ mg. L}^{-1}$); concentração inicial do azul de metileno (C_0) = 6 mg L^{-1} e tempo de agitação (t)= 20 min. 105

Tabela 16 – Capacidade adsortiva da fibra de coco verde tratada em função do pH da solução de azul de metileno. Condições experimentais: Concentração de biomassa: $0,4 \text{ mg. L}^{-1}$; concentração inicial do azul de metileno (C_0) = 6 mg L^{-1} e tempo de agitação (t)= 20 min. 106

Tabela 17 – Capacidade adsortiva do bagaço de cana-de-açúcar tratado em função do pH da solução de azul de metileno. Condições experimentais: Concentração de biomassa: $0,5 \text{ mg. L}^{-1}$; concentração inicial do azul de metileno (C_0) = 6 mg L^{-1} e tempo de agitação (t)= 20 min. 107

Tabela 18 – Capacidade adsortiva dos materiais adsorventes in natura em função do tempo de agitação. Condições experimentais: Concentração de biomassa: bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja ($0,5 \text{ mg. L}^{-1}$); fibra de coco verde ($0,4 \text{ mg. L}^{-1}$); concentração inicial do azul de metileno (C_0) = 6 mg L^{-1} e pH da solução de azul de metileno igual a 8,00..... 110

Tabela 19 – Capacidade adsortiva da fibra de coco verde tratada em função do tempo de agitação. Condições experimentais: Concentração de biomassa: $0,4 \text{ mg. L}^{-1}$; concentração inicial do azul de metileno (C_0) = 6 mg L^{-1} e pH da solução de azul de metileno igual a 8,00..... 111

Tabela 20 – Capacidade adsortiva do bagaço de cana-de-açúcar tratado em função do tempo de agitação. Condições experimentais: Concentração de biomassa: $0,5 \text{ mg. L}^{-1}$; concentração inicial do azul de metileno (C_0) = 6 mg L^{-1} e pH da solução de azul de metileno igual a 8,00..... 112

Tabela 21 – Tempo de agitação onde se evidencia o equilíbrio de adsorção. Condições experimentais: Concentração de biomassa: bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja ($0,5 \text{ mg. L}^{-1}$); fibra de coco verde ($0,4 \text{ mg. L}^{-1}$); concentração inicial do azul de metileno (C_0) = 6 mg L^{-1} e pH da solução de azul de metileno igual a 8,00..... 113

Tabela 22 – Parâmetros cinéticos para a remoção do azul de metileno utilizando materiais adsorventes in natura. Condições experimentais: m/v: Bagaço de cana-

de-açúcar e casca de laranja = 0,5 mg. L⁻¹ e fibra de coco verde = 0,4 mg. L⁻¹; pH=8 e C₀= 6 mg L⁻¹..... 114

Tabela 23 – Parâmetros cinéticos para a remoção do azul de metileno utilizando fibra de coco verde tratado como adsorventes. Condições experimentais: m/v: Fibra de coco verde= 0,4 mg. L⁻¹; pH=8 e C₀= 6 mg L⁻¹..... 115

Tabela 24 – Parâmetros cinéticos para a remoção do azul de metileno utilizando bagaço de cana-de-açúcar (tratado) como adsorventes. Condições experimentais: m/v: bagaço de cana-de-açúcar = 0,5 mg. L⁻¹; pH=8 e C₀= 6 mg L⁻¹..... 116

Tabela 25 – Eficiência máxima de remoção do corante azul de metileno em função da concentração do material adsorvente. Condições experimentais: Concentração inicial do Azul de metileno (C₀) = 6 mg L⁻¹ e pH da solução de azul de metileno igual a 8,00. 119

Tabela 26 – Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção do azul de metileno utilizando materiais adsorventes in natura. Condições experimentais: bagaço de cana-de-açúcar: m/v = 800 mg.L⁻¹ e tempo de agitação = 20 min.; casca de laranja: m/v = 400 mg. L⁻¹ e tempo de agitação= 40 min; fibra de coco verde m/v = 200 mg. L⁻¹ e tempo de agitação= 60 min; pH=8; Temperatura ambiente. 123

Tabela 27 – Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção do azul de metileno utilizando fibra de coco verde tratada. Condições experimentais: m/v: hexano = 400 mg. L⁻¹; NaOH = 200 mg. L⁻¹; HCl = 200 mg. L⁻¹; pH=8; tempo de agitação: hexano= 40min; NaOH = 60 min; HCl = 60 min. Temperatura ambiente. 123

Tabela 28 – Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção do azul de metileno utilizando bagaço de cana-de-açúcar tratado. Condições experimentais: m/v: hexano = 800 mg. L⁻¹; NaOH = 400 mg. L⁻¹; HCl = 400 mg. L⁻¹; pH=8; tempo de agitação: hexano= 20 min; NaOH = 40 min; HCl = 40 min. Temperatura ambiente. 124

Lista de Abreviaturas e Siglas

pH_{PCZ}, pH no ponto de carga zero;

XyG, xiloglucanos;

GAX, glucuronoarabinosilanos;

MN, mananos;

BG, β -glucanos;

FAO, Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura;

Abs, absorvência (adimensional);

D_m, diâmetro médio;

C₀, concentração inicial de adsorbato na fase fluida (mg.L^{-1});

C_e, concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg.L^{-1});

C_{eq}, concentração de equilíbrio de adsorbato (mg.L^{-1});

K_L, constante de equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1}) ou constante de Langmuir;

q_e, quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg.g^{-1});

q_{max}, quantidade máxima de soluto adsorvido para uma monocamada completa (mg.g^{-1});

MEV, microscopia eletrônica de varredura.

Resumo

A intensificação das ações humanas, do consumo, produção e exploração de matérias primas, associado ao acelerado crescimento populacional e desenvolvimento da atividade industrial, têm ocasionado grandes impactos ambientais, prejudicado a qualidade das águas, dos solos e a saúde humana. As atividades da indústria têxtil geralmente consomem muita água, gerando um elevado volume de efluentes, contribuindo para o aumento dos níveis de contaminantes. Alguns destes contaminantes apresentam toxicidade mesmo em baixas concentrações, os corantes. A adsorção tem sido apontada como uma técnica promissora para a remoção de corantes de efluentes. Os resíduos agroindustriais são materiais alternativos de baixo custo, uma vez que quantidades consideráveis destes são descartadas no ambiente e já se têm relatos do potencial desses materiais como adsorventes na remoção de poluentes. Nesse sentido, este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a utilização da fibra de coco verde, bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja como adsorventes na remoção do corante azul de metileno em meio aquoso. Para tanto os materiais adsorventes foram submetidos a diferentes tratamentos utilizando HCl, NaOH e hexano. Os materiais *in natura* e tratados foram caracterizados empregando-se as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Infravermelho e Difractometria de Raios X. Os parâmetros avaliados no estudo de adsorção foram granulometria do material, pH, tempo de agitação, quantidade de material adsorvente, mecanismo cinético de adsorção e equilíbrio de adsorção. Os dados cinéticos otimizados foram ajustados aos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, difusão intrapartícula e quimissorção, em que foi possível verificar que, o modelo mais adequado foi o pseudo segunda ordem. Os dados experimentais das isotermas foram delineados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os dados experimentais de equilíbrio se ajustaram ao modelo de Freundlich. A capacidade máxima adsorptiva verificada para a fibra de coco verde *in natura* e tratada com HCl, 104,8 e 166,67 mg.g⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que os resíduos agroindustriais apresentam potencial aplicação como materiais adsorventes na remediação de poluentes orgânicos em específico, corantes em efluentes líquidos.

Abstract

The intensification of human actions, consumption, production and exploitation of raw materials, coupled with rapid population growth and development of industrial activity have caused major environmental impacts, affected the quality of water, soil and human health. The activities of the textile industry generally consume a lot of water, generating a high volume of waste, contributing to the increase in account-level determinants. Some of these contaminants show toxicity even at low concentrations, the dyes. Adsorption has been identified as a promising technique for the removal of dyes from effluents. The organic residues are low cost alternative materials, since considerable quantities thereof are discarded in the environment and have already reported the potential of these materials as adsorbents in removing pollutants. Therefore, this study was to evaluate the use of coconut fiber, bagasse from sugarcane and orange peel as adsorbents in removing the methylene blue dye in an aqueous medium. For both the adsorbent materials were subjected to different treatments using HCl, NaOH and hexane. The raw and processed materials were characterized using the techniques of scanning electron microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy in the region and Rays Diffraction X. The parameters evaluated in the adsorption study particle size of the material, pH, agitation time, amount of adsorbent material and adsorption kinetic mechanism of adsorption equilibrium. Optimized kinetic data were fitted to the models of pseudo first order, pseudo second order, intraparticle diffusion and chemisorption, where we found that the most appropriate model was the pseudo second order. The experimental data of the isotherms were drawn to the models of Langmuir and Freundlich. The balance of experimental data fitted to the Freundlich model. The maximum adsorption capacity observed for the coconut fiber raw and treated with HCl, 166.67 and 104.8 mg g⁻¹, respectively. The results show that the organic residues have potential application as adsorbent materials in the remediation of organic pollutants in particular, dyes in wastewater.

1 Introdução

A intensificação das ações humanas, do consumo, produção e exploração de matérias primas, associado ao acelerado crescimento populacional e desenvolvimento da atividade industrial, têm ocasionado grandes impactos ambientais, principalmente em solos e recursos hídricos, devido a geração de resíduos contendo poluentes orgânicos e inorgânicos. A preocupação referente a contaminação do meio ambiente tem se tornado um dos principais focos de interesse público mundial, pois tem prejudicado a qualidade das águas, dos solos e a saúde humana (FERNANDES *et al.*, 2011; REBOUÇAS *et al.*, 2002).

Atualmente existe em todo o mundo uma grande preocupação com a qualidade da água, não só por causa de sua escassez em algumas regiões, mas também por causa de processos constantes de poluição (GHADOUANI; COGGINS, 2011). As atividades da indústria têxtil geralmente consomem muita água no seu processo, gerando um elevado volume de efluentes e, conseqüentemente, contribuindo para o aumento dos níveis de contaminantes em águas naturais. Alguns destes contaminantes apresentam toxicidade mesmo em baixas concentrações, além de serem prejudiciais à saúde, dentre estes, os corantes (KOLPIN *et al.*, 2002; ROCHA, 2012).

Considerando o volume descartado e a diversidade na composição, o efluente da indústria têxtil é classificado como o mais poluente de todos os setores da indústria química, uma vez que, no Brasil, a indústria têxtil utiliza aproximadamente 20 t ano⁻¹ de corantes e cerca de 20% são descartados como efluentes; o principal motivo desta perda está relacionado à incompleta fixação do corante à fibra do tecido, durante o processo de tingimento. Se o efluente não for tratado adequadamente antes de ser descartado, os corantes podem provocar danos

graves ao ecossistema e à saúde da população (KUNZ *et al.*, 2002; DALLAGO *et al.*, 2005; HONORATO *et al.*, 2015).

Muitos corantes têm origem sintética e complexas estruturas moleculares aromáticas que os fazem mais estáveis, pois são projetados para serem resistentes ao desbotamento por produtos químicos, luz, altas temperaturas e degradação enzimática, resultante da lavagem com detergente, portanto, isso os torna mais difíceis de biodegradar (AKSU *et al.*, 2005).

Entre os corantes de maior aplicabilidade destaca-se a classe dos corantes reativos que se caracterizam por apresentar, em sua estrutura, um ou dois grupos químicos capazes de formar ligações covalentes entre um carbono ou fósforo de sua estrutura e um oxigênio, nitrogênio ou enxofre de uma hidroxila, amina ou mercaptana, respectivamente, do substrato (KOROISHI, 2000).

Os corantes com a função azo incluem os principais tipos de corantes reativos que se caracterizam pelo grupo $-N=N-$ ligado a sistemas aromáticos, conferindo-lhe maior estabilidade química, sendo 60% destes utilizados em indústrias têxteis (CATANHO *et al.*, 2006). São conhecidos no ramo têxtil devido às suas excelentes propriedades de brilho e solidez e dominam o mercado de corantes para o tingimento e a estamparia do algodão (KOROISHI, 2000; HONORATO *et al.*, 2015).

Nesta classe se encontra o azul de metileno, um corante catiônico muito empregado na indústria têxtil no tingimento de tecidos de algodões e lãs, porém quando não tratado de forma adequada o lançamento não controlado em rios e lagos afeta não só a transparência das águas mas também limita a passagem de radiação solar diminuindo a atividade fotossintética natural provocando alterações na biota aquática e originando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas

(KUNZ *et al.*, 2002; SILVA *et al.*, 2012; HONORATO *et al.*, 2015). Em virtude de sua aplicação extensiva e seu efeito tóxico causado sobre a biota aquática, torna-se necessário um tratamento prévio de seus despejos antes do lançamento em corpos receptores; desta forma, novas tecnologias vêm sendo estudadas a fim de se minimizar alterações na biota aquática e amenizar toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (KUNZ *et al.*, 2002; DALLAGO, SMANIOTTO, 2005; HONORATO *et al.*, 2015).

As principais técnicas disponíveis para descontaminação das águas provenientes de efluentes da indústria têxtil contendo corantes envolvem principalmente processos de adsorção com carvão ativo, coagulação e precipitação, que usam como tecnologia a transferência de fase. Processos de degradação eletroquímica, fotoquímica e a biodegradação, têm sido apontados como tecnologias destrutivas. Entretanto, estes procedimentos, nem sempre são considerados adequados e efetivamente aplicados, por apresentarem alto custo, baixa eficiência de remoção, baixa seletividade, elevado requerimento de energia e tecnologia inacessível para a maioria das indústrias, ou pelo fato de não conseguirem atender a demanda por tratamento de grandes quantidades de resíduos geradas (DEMIRBAS, 2009; HITZ *et al.*, 1978; COOPER, 1993; OLIVEIRA, 2010).

Nesse sentido, abre-se espaço para pesquisas de novos materiais adsorventes, que possibilitem a recuperação dos recursos naturais. Entretanto, o material adsorvente pode encarecer o processo, como é o caso do carvão ativado, que é o material mais usado como adsorvente, sendo muito eficiente, no entanto, o preparo desse material pode ser demorado, envolver reagentes químicos e

consumo de energia o que resulta em um custo elevado limitando seu uso (DEBRASSI *et al.*, 2011; IBRAHIM *et al.*, 2010; HONORATO *et al.*, 2015).

Os procedimentos baseados na adsorção têm a vantagem de serem versáteis e acessíveis. Para que o processo de adsorção seja eficiente, os adsorventes devem apresentar elevada seletividade, elevada capacidade de adsorção, longa vida, baixo custo e estar disponível em grandes quantidades (IMMICH, 2006; MAGDALENA, 2010).

Nos últimos anos a pesquisa sobre a utilização de resíduos agroindustriais para a remediação de ambientes contaminados pelo processo de adsorção vem ganhando destaque devido a elevada quantidade de resíduos que a agroindústria produz, ocasionando elevada quantidade destes dispostos no ambiente de forma inadequada, além dos mesmos apresentarem grande potencial de aproveitamento.

Baseado nos pressupostos apontados acima, os resíduos provenientes da agroindústria como, casca de laranja, fibra de coco verde e bagaço de cana-de-açúcar, e sua aplicação como remediadores de contaminantes ambientais são uma alternativa bastante interessante, dado à abundância, produção renovável, a exigência de pouco preparo e baixo custo tornando-se uma solução promissora aos problemas ambientais.

Os resíduos agroindustriais como a casca de laranja, a fibra de coco verde e o bagaço de cana-de-açúcar apresentam morfologia porosa, elevado teor de matéria orgânica, grande quantidade de celulose, hemicelulose e lignina, que são biopolímeros ricos em grupos funcionais, como por exemplo, carboxila, hidroxila, carbonila dentre outros, responsáveis pela adsorção, que podem ser facilmente aplicados para remoção de corantes catiônicos (AZEVEDO *et al.*, 2008; PINO, 2005; KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Considerando as características e vantagens atribuídas ao processo de adsorção, a investigação de novos materiais adsorventes que sejam técnica e economicamente viáveis torna-se fundamental. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a utilização de resíduos agroindustriais, tais como casca de laranja, fibra de coco verde e bagaço de cana-de-açúcar no desenvolvimento de bioadsorventes aplicados na remoção do corante azul de metileno em matrizes aquosas.

2 Objetivos

Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a utilização de resíduos agroindustriais, tais como: fibra de coco verde, bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja, como adsorventes na remoção de corante catiônico em meio aquoso.

Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar os materiais adsorventes produzidos a partir de resíduos agroindustriais *in natura* e tratados, através da determinação do Ponto de Carga Zero, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho (IR), Difratomia de raios X;
- ✓ Otimizar as condições experimentais para remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas;
- ✓ Avaliar a capacidade máxima adsorptiva dos materiais adsorventes *in natura* e tratado, na remoção do corante azul de metileno;
- ✓ Determinar as isotermas de adsorção e os parâmetros termodinâmicos de adsorção utilizando o corante azul de metileno como composto modelo;
- ✓ Avaliar os mecanismos de adsorção do azul de metileno para os materiais adsorventes *in natura* e tratados.

3 Revisão bibliográfica

3.1 A Problemática Ambiental dos Recursos Naturais e Sustentabilidade

Inevitavelmente os desafios da problemática ambiental permeiam todas as atividades relacionadas com os processos industriais. Quando a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio ambiente foi realizada em Estocolmo em 1972, os cientistas estavam preocupados com o crescimento populacional e com o esgotamento das fontes de recursos naturais. Em 1982 numa sessão especial do Conselho de Administração do programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, em Nairobi, Quênia, uma nova e importante preocupação entrava em cena: os problemas ambientais globais, que começavam a indicar que o nível das atividades humanas, já estava excedendo, em algumas áreas, a capacidade de assimilação da biosfera. Em outras palavras, alguns resíduos das atividades humanas já ultrapassavam a capacidade natural de autodepuração da biosfera e estavam se acumulando no ar, nas águas e solos, ou provocando degradação ambiental em velocidade superior à de regeneração natural (MACEDO, 2000).

Em 1991, durante a Segunda Conferência Mundial de Gestão Ambiental nas Indústrias foi publicada a Carta Patente do Desenvolvimento Sustentável das Organizações. Um ano depois, ocorreria na cidade do Rio de Janeiro a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (Rio-92), onde o desenvolvimento sustentável passou a ser a questão principal de política ambiental. Através do relatório Nosso Futuro Comum, publicado pela Comissão Mundial para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento em 1987, elaborou o seguinte conceito: “Desenvolvimento sustentável é aquele que busca as necessidades presentes sem comprometer a capacidade das gerações futuras de atender suas próprias necessidades”

(MACEDO, 2000). A partir de 1981, surgiu no Brasil uma série de regulamentações jurídicas que tratavam as relações entre a indústria e o meio ambiente. Um exemplo disso foi a criação da Lei sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, que definiu as estratégias globais de ação sobre as questões ambientais e as estruturas organizacionais para o tratamento dessas questões (Lei nº 6.938/81) (RATTENER, 1993; PINO, 2005).

Dentre a ampla gama de setores industriais existentes no Brasil, a indústria têxtil é mundialmente conhecida como uma das maiores consumidoras de água em seus processos produtivos (80-100 m³ /ton de tecido acabado) e, conseqüentemente, uma das maiores geradoras de efluentes industriais (SAVIN; BUTNARU, 2008). A água é utilizada para a limpeza da matéria-prima e para muitas etapas de lavagem ao longo da produção e os efluentes formados são compostos por uma grande variedade de produtos químicos e corantes, o que os torna um desafio ambiental (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; LEÃO *et al.*, 2002).

O uso de corantes e pigmentos, além de vários produtos químicos auxiliares, é um dos maiores responsáveis pela geração de efluentes recalcitrantes nesse setor industrial. Os corantes utilizados em excesso nos processos de tingimento dos tecidos são misturados aos efluentes dessas indústrias. Estima-se que cerca de 10-15% dos corantes têxteis utilizados sejam liberados nos efluentes durante a etapa de tingimento (AMORIM, 2010), e a presença de baixíssimas concentrações (menores que 1 mg.L⁻¹) no efluente é visível e considerada indesejável. O lançamento desses efluentes em ambientes naturais é problemático, tanto para a vida aquática, quanto para os humanos, devido aos seus efeitos mutagênicos. Mais de 90% dos 4.000 corantes testados pela *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry* (ETAD) apresentaram toxicidade, com as maiores taxas encontradas entre corantes básicos e diretos diazo (ROBINSON *et al.*, 2001 apud AMORIM, 2010). Além disso, o

extenso uso de corantes azo tem mostrado que alguns deles foram subprodutos carcinogênicos, como as aminas aromáticas (ÇIÇEK *et al.*, 2007 apud AMORIM, 2010).

A remoção da cor dos efluentes é um dos muitos problemas das indústrias têxteis; devido à utilização de grandes quantidades de água, torna-se desejável a reutilização total ou parcial dos efluentes após o tratamento adequado. Assim, o reúso de águas residuárias dentro dessas indústrias vem sendo bastante discutido e estudado e muitas pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de desenvolver tratamentos alternativos para obter efluentes tratados com qualidades específicas para o reaproveitamento.

Na grande maioria das vezes, estações convencionais de tratamento biológico de efluentes possuem remoção insuficiente desses compostos, uma vez que são substâncias orgânicas não biodegradáveis, fazendo com que a água colorida seja lançada nos corpos d'água receptores. Desse modo, a remoção necessária da matéria orgânica e da cor, para atendimento da legislação ambiental, exige a implantação de unidades de tratamento mais caras, tais como floculação-precipitação, adsorção em carvão ativado, evaporação, oxidação química, combinados ou não ao processo biológico.

No entanto, a aplicação de tais processos é em alguns casos inadequada devido a aspectos técnicos e econômicos. O processo físico-químico, por exemplo, separa somente os contaminantes da fase líquida, além de gerar um rejeito de difícil tratamento. Já os processos físicos avançados, por ultra ou nanofiltração, efetuam a separação dos contaminantes obtendo um efluente tratado de alta qualidade, porém, ao final do processo é gerado um resíduo com alta concentração de corante, que ainda demanda tratamento (WOERNER, 2003). O mesmo pode se dizer sobre o processo de adsorção com carvão ativado, que apresenta uma eficiência significativa na remoção da

cor, no entanto, gera resíduos que devem ser tratados além de elevar os custos do processo de tratamento (AL-DEGS *et al.*, 2000).

Diante do conhecimento do perigo potencial que esses efluentes têxteis apresentam para o meio ambiente, faz-se necessário o desenvolvimento de processos alternativos e eficientes de tratamento. Neste sentido a busca de novas tecnologias tem focalizado no uso de materiais renováveis para a remoção e recuperação de efluentes (adsorção), ganhando muita credibilidade nos últimos anos por apresentar um bom desempenho. A adsorção é uma tecnologia nova que utiliza materiais para a remoção de contaminantes de soluções através da sorção. Ela pode ser definida como a capacidade de alguns materiais em acumular contaminantes dos efluentes mediante métodos físico-químicos de captura. A adsorção surge como um processo alternativo ou complementar em decorrência de características como o preço reduzido do material adsorvente, aplicação em sistemas com capacidade de detoxificar grande volume de efluente com baixo custo operacional e possível seletividade (HAN, 2015; LOUKIDOU *et al.*, 2003; VOLESKY, 1994).

Certos tipos de biomassa têm sido identificados como possíveis bioadsorventes devido à sua capacidade de adsorver poluentes, tais como subprodutos agrícolas ou industriais como cascas, bagaço e sementes (SANCHEZ; AYUSO, 2002). Os mecanismos envolvidos no processo de bioadsorção são: troca iônica, coordenação, complexação, adsorção e precipitação química (SANCHEZ; AYUSO, 2002; LOUKIDOU *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2005).

3.2 Resíduos agroindustriais como adsorventes naturais

Nas últimas décadas, observa-se, no Brasil, um crescimento bastante elevado do setor agrícola (agricultura e pecuária). A utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes tem sido foco de estudo, pois apresentam inúmeras vantagens como: baixo

custo, levando-se em conta que são gerados em grandes quantidades e até mesmo inconvenientes para os locais onde são armazenados, mas quando aplicados na remoção de contaminantes por processos de adsorção, apresentam possibilidade de recuperação do adsorvato, regeneração do adsorvente e eficiência na descontaminação (NURCHI *et al.*, 2008; SUD *et al.*, 2008).

Os resíduos agroindustriais são constituídos principalmente por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas e pectina. Essas macromoléculas apresentam grupos funcionais tais como tiol (-SH), sulfato (-OSO₃H), carbonila (-C=O), carboxil (-COOH), amina (-NH₂), amida (-CONH₂), hidroxil (-OH) fosfato (-OPO₃H₂) entre outros. Esses grupos funcionais são apontados como os principais sítios ativos para adsorção (DEMIRBAS, 2009; SUD *et al.*, 2008).

Materiais como o farelo de arroz e de trigo já são encontrados como subprodutos na forma de partículas pequenas nas indústrias de beneficiamento desses grãos e, portanto, podem ser usados diretamente como adsorventes sem necessidade de pré-tratamento. Outros resíduos como as cascas de frutas, por exemplo, precisam ser desidratados e triturados para a obtenção do material particulado. A lavagem do material pode ser necessária para a remoção de sujeiras e da fração solúvel da biomassa (MONTANHER, 2009).

Além disso, o tratamento com alguns reagentes químicos pode ser interessante para otimizar a eficiência do material como adsorvente (MONTANHER, 2009). O tratamento de adsorvente com reagentes químicos é conhecido como modificação química e pode ser realizado com objetivos de:

- 1) Elevar a eficiência de retenção de adsorvatos (MARTÍN-LARA *et al.*, 2008);

2) Eliminar compostos orgânicos solúveis da biomassa que, do contrário, poderiam contribuir para a elevação da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente tratado (NGAH *et al.*, 2008);

3) Contribuir no estudo do mecanismo de adsorção e dos sítios ativos que mais contribuem para o processo (MEMON *et al.*, 2008).

A Tabela 1 apresenta uma pequena revisão de alguns resíduos agroindustriais já estudados na adsorção de corantes, onde estão descritos os valores capacidade adsortiva, tipos de eficiência de adsorção de alguns resíduos agroindustriais.

Tabela 1 - Adsorção de corantes em resíduos agroindustriais.

Adsorvente	Corante	$q_{\text{máx}}^*$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	Azul de Metileno	31,79	(SILVA <i>et al.</i> , 2012)
Casca de arroz	Azul de metileno	40,58	(VADIVELAN <i>et al.</i> , 2005)
Palha de milho	Azul de metileno	102,8	(HONORATO <i>et al.</i> , 2015)
Palmito pupunha	Azul de metileno	50,96	(HONORATO <i>et al.</i> , 2015)
Casca de laranja	Amarelo 12 direct	75,76	(NEMR <i>et al.</i> , 2009)
Resíduo em pó de maracujá	Azul de metileno	44,70	(PAVAN <i>et al.</i> , 2008)
Cacho de coco	Azul de metileno	70,92	(HAMEED <i>et al.</i> , 2008)

* q_{max} = quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente (obtida através de isotermas de adsorção nas condições otimizadas por cada autor). **Fonte:** o próprio autor.

3.2.1 Biomassa lignocelulósica: estrutura e composição

Lignocelulósicos são materiais fibrosos, que formam matrizes complexas constituídas de celulose, um rígido polímero de glicose, hemiceluloses, pectinas e outras gomas. Adicionalmente, essa matriz é impregnada com lignina, a qual pode ser considerada como uma cobertura de resina plástica. Os materiais lignocelulósicos são encontrados na biomassa vegetal, termo usualmente empregado para designar matéria orgânica produzida, tanto pelas espécies vegetais, como por seus resíduos (CASTRO, 2001).

A biomassa das plantas é formada por células vegetais organizadas em: lamela média, parede celular e membrana plasmática (Figura 1).

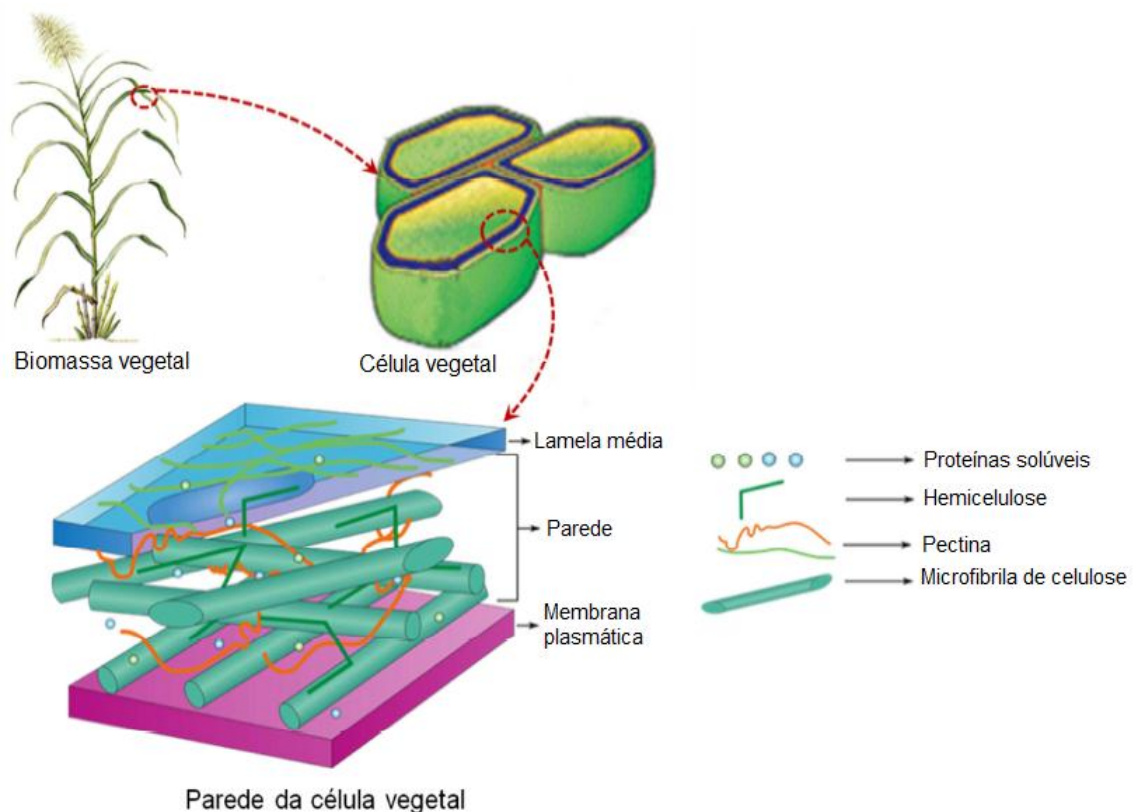


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura de células vegetais da cana-de-açúcar.
Fonte: BUCKERIDGE *et al.*, (2008).

A lamela média envolve as células, mantendo-as ligadas as células vizinhas (AGARWAL, 2006). A parede celular são fontes abundantes de material

lignocelulósico e representa a fração mais expressiva da biomassa, a maior fonte de compostos orgânicos da Terra (STICKLEN, 2008).

A parede celular é tipicamente formada por uma rede de microfibrilas de celulose entrelaçadas por fios de hemicelulose e pectina. Os espaços vazios entre a membrana plasmática e lamela média são preenchidos por lignina, que funciona como elemento ligante dos componentes da parede celular (STICKLEN, 2008; SELEGHIMP; POLIKARPOV, 2009).

A biomassa lignocelulósica é constituída por três frações principais que juntas, perfazem mais de 90% do total de massa lignocelulósica seca (AGARWAL, 2006). São elas: 40% celulose, 30% hemicelulose e 20% lignina (ARANTES, 2009). O percentual restante (10%) é constituído por pectina, proteínas, extrativos (materiais não estruturais solúveis, tais como açúcares não estruturados, material nitrogenado, clorofila e graxa) e cinzas (ALVES, 2011). A composição percentual dos constituintes da biomassa lignocelulósica pode variar conforme a espécie vegetal, idade, fase de crescimento entre outras condições (ALVES, 2011).

O termo lignina foi introduzido em 1838 por Anselme Payen para designar o resíduo solúvel obtido no tratamento da madeira por ácido nítrico concentrado, ficando por um longo tempo a constituição química deste resíduo na obscuridade. Peter Klason em 1917 propôs que a lignina poderia ser classificada como uma substância macromolecular constituída de unidades do álcool coniferílico, mantidas juntas através de ligações do tipo éter (SJÖSTROM, 1981; DOS SANTOS, 2000).

Em 1940, estudos baseados em reações clássicas da química orgânica levaram a concluir que, de uma forma geral, a lignina é um polímero derivado de unidades de fenilpropanóides denominadas C_6C_3 , ou simplesmente unidades C_9 , repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico,

unidas por ligações éter carbono. As ligninas são formadas a partir de três precursores básicos, que são os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 2) (BUDZIAK, 2004).

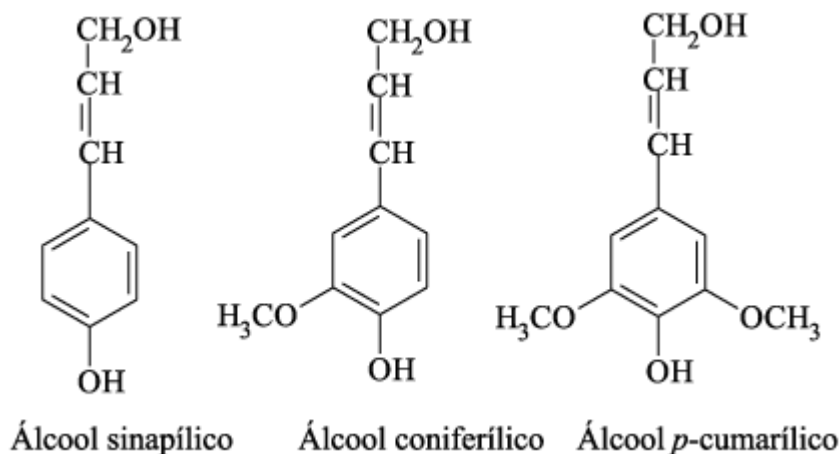


Figura 2 – Precursores básicos na formação da molécula de lignina.

Fonte: BUDZIAK (2004).

Em 1954, Lange propõe que algumas ligninas consistem de polímeros fenilpropanóides, da parede celular, altamente condensados e muito resistentes à degradação. Eles são compostos de unidades *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila, em proporções diferentes, de acordo com sua origem (Figura 3) (BUDZIAK, 2004).

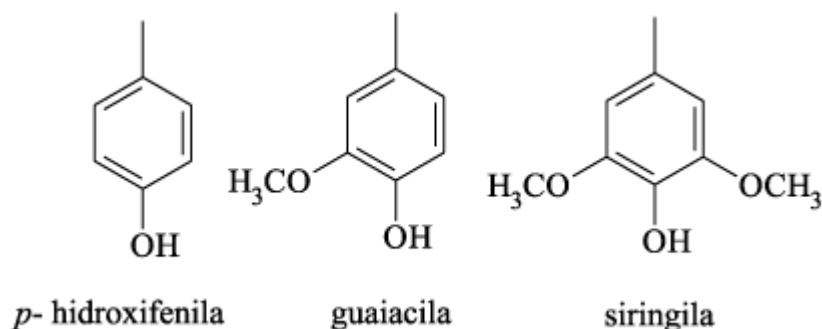


Figura 3 – Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina.

Fonte: BUDZIAK (2004).

As ligninas são substâncias de estruturas complexas, macromoléculas tridimensionais de origem fenilpropanóidica constituídas de unidades básicas de

phidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano (Figura 4). Elas têm grande importância no transporte de água, nutrientes e metabólitos (SALIBA et al., 2001) e atuam como uma substância cimentante dos polissacarídeos da parede celular, tanto química como fisicamente, dando maior resistência mecânica aos vegetais bem como proteção contra agentes patógenos externos (LACERDA, 2001).

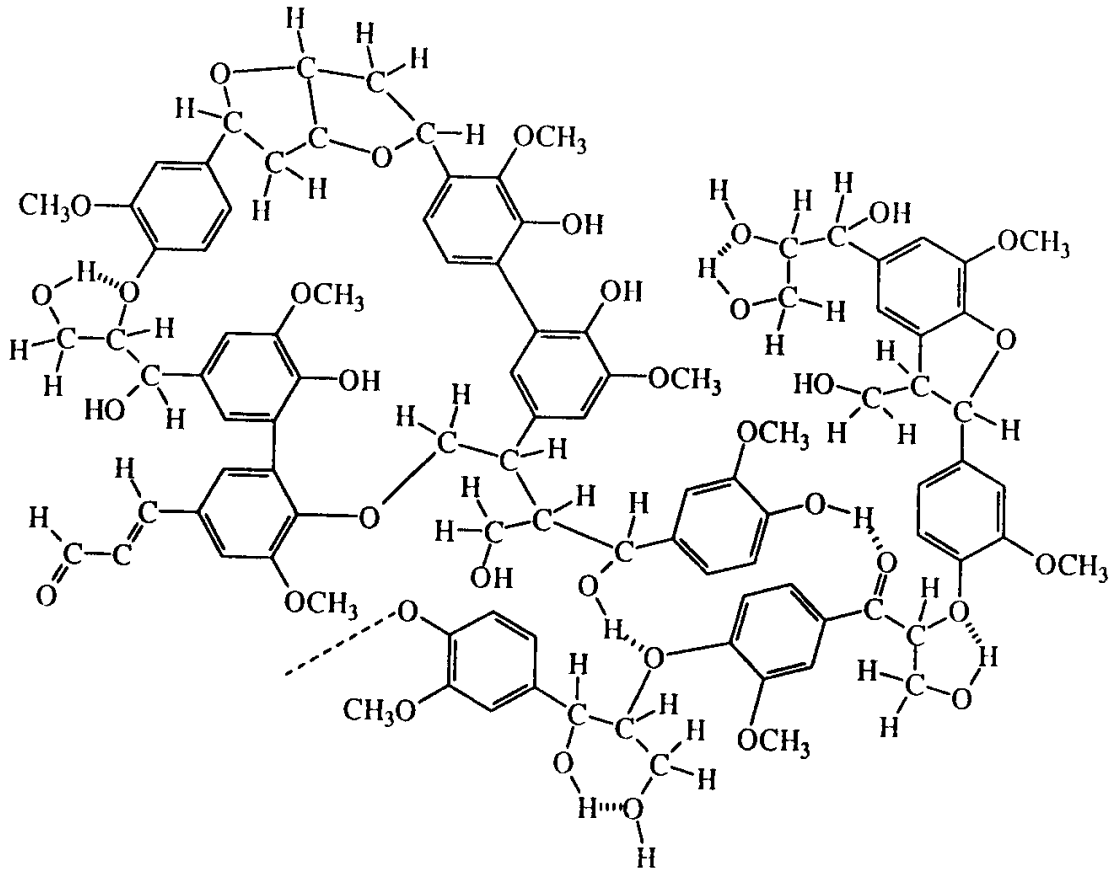


Figura 4 – Seção do polímero lignina.

Fonte: LACERDA (2001).

O principal tipo de ligação existente na lignina é do aril-aril do tipo éter. Entretanto, existem outros diferentes tipos de ligação presentes na estrutura da lignina. A lignina parece ser particularmente associada com polissacarídeos e hemicelulose; sendo esta, um amplo grupo de polissacarídeos estabelecidos na parede celular das plantas (XIAO *et al.*, 2001). Enquadram-se entre as substâncias naturais mais

abundantes do planeta Terra, ocupando cerca de 30% dos carbonos da biosfera (ROHELLA *et al.*, 1996; BERNABÉ, 2010).

Dentre as diversas aplicações da lignina, destacam-se a obtenção de óleos com características semelhantes ao petróleo, a produção de fenol, ácido acético e vanilina como produtos principais, muito interessantes para a indústria química. As ligninas podem ainda ser utilizadas com vantagem na produção de resinas fenol-formaldeído e adequadas para gaseificação com oxigênio, fornecendo gás de síntese, que é essencial na produção de metanol (SCHUCHARDT; RIBEIRO; GONÇALVES, 2001).

A celulose ocorre na forma de fibras, em combinação com outros materiais, como a lignina e a hemicelulose, em madeiras, folhas de plantas, bagaço de cana, etc (KLEMM *et al.*, 2005). A celulose é um polímero linear formado por unidades de glicose com grau de polimerização entre 7000 e 10000. Possui uma grande cadeia polimérica, com repetições de unidades de β -glicose. Na cadeia da celulose, as unidades glicoses são formadas por membros com seis ligações, chamadas de piranoses. Elas estão ligadas por átomos de oxigênio entre o C-1 da piranose e o C-4 do próximo anel (CELLULOSE, 2015).

A celulose é o maior biopolímero presente na natureza e possui grande importância econômica mundial, sendo o principal constituinte do algodão (acima de 94%) e da madeira (acima de 50%). Juntos, tais produtos formam as maiores fontes de celulose para distintas aplicações, tais como: papéis, indústrias têxteis, materiais de construção, bem como, derivados de celulose: rayon e acetato de celulose (BROWN, 2015).

As hemiceluloses são conjuntos de polímeros ramificados e amorfos baseados em hexoses, pentoses e ácido glicurônico. Possuem baixos graus de polimerização são

facilmente hidrolizáveis (RESENDE, 2003). As estruturas da celulose e hemicelulose são apresentadas na Figura 5.

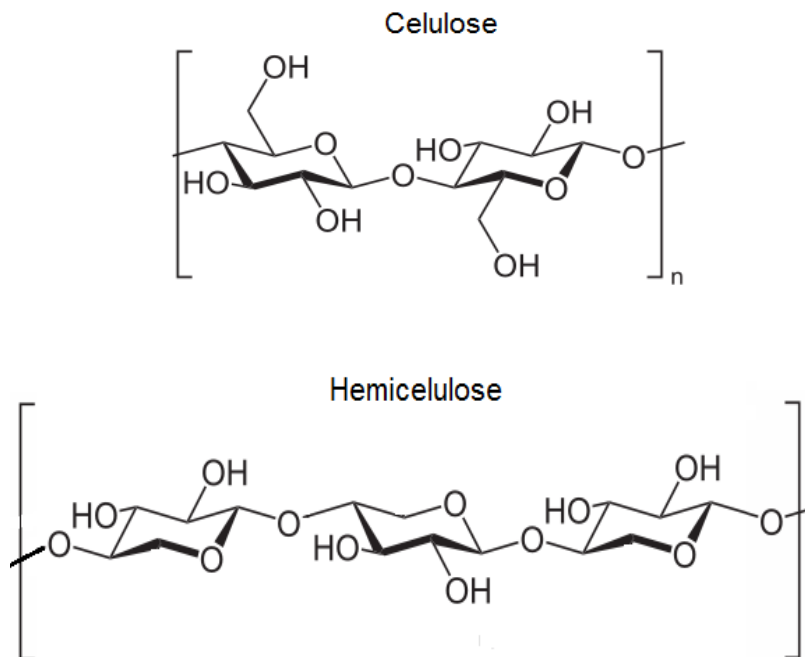


Figura 5 – Estruturas da celulose e hemicelulose.

Fonte: BOUDET *et al.*, (2003).

Toda célula vegetal possui parede celular. Ela determina o tamanho e a forma da célula, confere resistência mecânica e proteção contra o ataque de predadores e patógenos, promove a adesão entre as células, delimita o tamanho e propriedades químico-físicas das moléculas que têm acesso ao interior da célula, controla o nível de umidade e ainda pode funcionar como reserva (BUCKERIDGE; SANTOS; SOUZA, 2008).

A parede celular é composta por uma mistura de polissacarídeos, proteínas, compostos fenólicos e sais minerais. Os polissacarídeos representam cerca de 90% do peso seco da parede e consistem em celulose, que compõe de 20-40% da parede celular, hemiceluloses (15-25%) e pectinas (~30%). Essa matriz é altamente ordenada e

dinâmica podendo tornar-se mais rígida ou mais frouxa conforme as necessidades ontogênicas e comportamentais da célula ou da planta (KRONEMBERGER, 2009).

Seis a oito moléculas de celulose se alinham paralelamente para formar uma fibra onde ocorre a completa expulsão das moléculas de água, tornando a microfibrila extremamente longa e resistente. Sobre a superfície das microfibrilas, aderem-se as hemiceluloses (polímeros heterogêneos que são classificados de acordo com a composição em monossacarídeos) que cobrem a celulose formando o chamado domínio celulose-hemicelulose da parede celular (KRONEMBERGER, 2009).

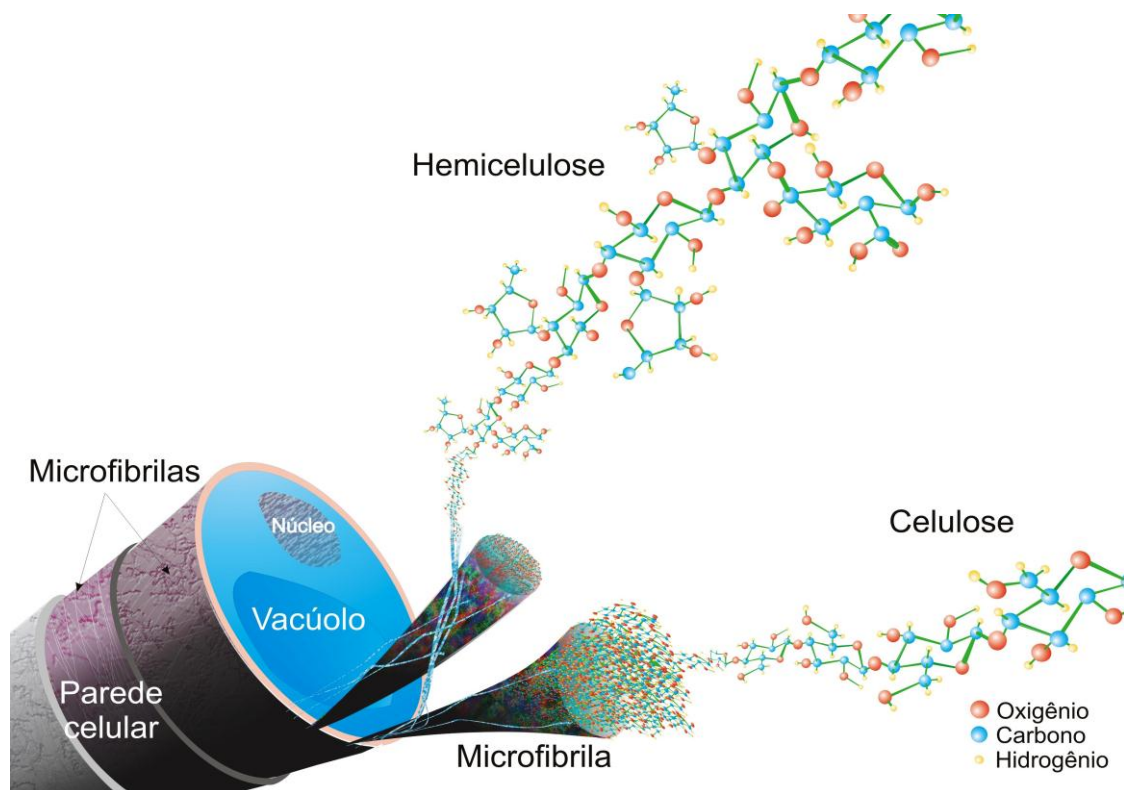


Figura 6 – Esquema da parede celular vegetal.
Fonte: BUCKERIDGE; SANTOS; SOUZA (2015).

A figura acima mostra a estrutura de uma microfibrila, que contém 36 moléculas de celulose depositadas umas sobre as outras. Uma das moléculas de celulose se apresenta aumentada e prolongada, mostrando as unidades de glicose ligadas entre si por ligações do tipo β -1,4. Uma das moléculas de hemicelulose (o

glucuronoarabinoxilano) também é mostrada em detalhe na parte de cima da figura (BUCKERIDGE; SANTOS; SOUZA, 2015).

As hemiceluloses impedem que as moléculas de celulose de fibras paralelas colapsem entre si, mas também permitem a interação fraca entre uma fibra e outra, formando uma rede. O domínio celulose-hemicelulose fica imerso em um domínio formado por pectinas, que são açúcares altamente ramificados que dentre outras funções, determinam a porosidade da parede e sinalizam a presença de organismos patogênicos e insetos (BUCKERIDGE; SILVA; CAVALARI, 2008).

As principais hemiceluloses encontradas em plantas são os xiloglucanos (XyG), os glucuronoarabinoxilanos (GAX) e os mananos (MN). Em todos os casos, há uma cadeia principal de monossacarídeos de glicose, xilose e manose, respectivamente, que pode ser ramificada com diferentes monossacarídeos. Os XyG são os mais abundantes, encontrados na maioria das eudicotiledôneas. Os GAXs ocorrem em maior proporção em paredes celulares de gramíneas (família Poaceae) e os MN são de ampla ocorrência, mas geralmente aparecem em baixa proporção, exceto em alguns grupos de samambaias (Pteridophytae) (SILVA, 2005). De fato, pode-se dizer que todas as hemiceluloses ocorrem em todas as espécies, mas em diferentes proporções. Uma exceção são os chamados glucanos de ligação mista ou β -glucanos (BG) que são compostos de uma cadeia não ramificada de glicose com ligações β -1,4, interrompida regularmente com ligações β -1,3. Esta é uma hemicelulose que ocorre principalmente em plantas do grupo da ordem Poales (que inclui Poaceae). Porém, sabe-se que está presente também em líquens (uma associação de fungos e algas) o que indica ser possível que os genes necessários para sintetizar β -glucanos estejam presentes na maioria das espécies de plantas superiores (BUCKERIDGE; SILVA; CAVALARI, 2008).

3.2.2 Coco verde (*Cocos nucifera* L.)

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) é uma das frutíferas mais difundidas naturalmente no globo terrestre, ocorrendo em praticamente todos os continentes. Em virtude desta dispersão e adaptabilidade, seu cultivo e sua utilização se dão de forma expressiva em todo o mundo, com os mais variados produtos, tanto de forma in natura quanto industrializada (MARTINS, 2015).

O coqueiro cresce nas costas arenosas através dos trópicos e na maioria das regiões subtropicais. O coqueiro é uma palma alta e reta, medindo de 10 a 20 m de altura, sendo o seu fruto utilizado como fonte de alimentação e bebida, óleo, fibra, combustível, madeira e outros produtos (MARTINS, 2015).

O coco é constituído por três partes, Mesocarpo parte mais espessa do coco de onde a fibra e o pó de coco são retirados, o Endocarpo, uma casca bastante dura e o Epicarpo, parte externa do coco (Figura 7).

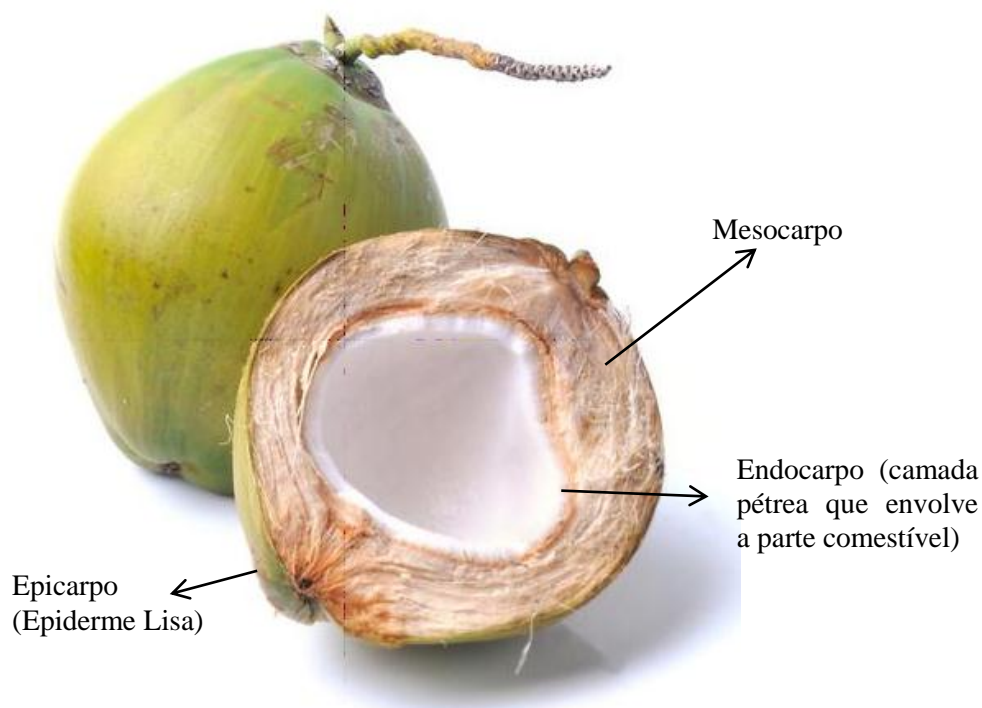


Figura 7 – Partes do coco verde.

Fonte: <http://www.quitandaonline.com.br/produto/frutas/coco-verde/35>.

Os principais produtos derivados do coco são: a água de coco, obtida dos frutos não maduros; é utilizado na indústria de cosméticos o óleo, extraído da copra seca (polpa do coco seco), que pode ser utilizada para a alimentação do gado; a fibra, utilizada para a produção de tapetes, colchões, pincéis, vassouras e bolsas; a casca de coco, utilizada para fazer diferentes utensílios como canecas, colheres, vasos, etc., assim como para fazer carvão ativado de alta qualidade (GOMES, 2000).

O coco é cultivado e utilizado na Índia e na Ásia continental há pelo menos 3000 anos e chegou ao Brasil pela colonização portuguesa. As regiões de maior produção de coco são: o arquipélago malaio, os países do sudoeste da Ásia, a Índia, Sri Lanka, ilhas do Pacífico e países sul e centroamericanos. Na última década, o cultivo mundial do coqueiro registrou acréscimo na produção sem alteração substancial de área de plantio e também de colheita. De acordo com o IBGE (2016), em 2015, a produção brasileira foi de 1,8 milhões de frutos e a previsão para o ano de 2016 cerca de 1,9 milhões de frutos (IBGE, 2016).

Nos últimos anos a produção de coco tem sido voltada para comercialização de água de coco, que representa 1,4% do consumo de bebidas no Brasil. Este fato traz um sério problema ambiental, pois cerca de 80 a 85% do peso bruto do coco verde representa resíduo (cascas), levando até oito anos para se decompor. Um copo de 250 mL de água de coco gera mais de um quilo de resíduo. Este problema se agrava principalmente nos centros urbanos, onde esse material é de difícil descarte, sendo enviado para lixões e aterros sanitários (PINO, 2005; MARTINS, 2015).

Portanto, a utilização da casca do coco verde processada, além da importância econômica e social, é também importante sob o ponto de vista ambiental (CARRIJO; LIZ; MAKISHIMA, 2002; ROSA, 2002).

Visando oferecer alternativas para reutilização de resíduos sólidos gerados pela casca de coco verde, há relatos na literatura da sua utilização como adsorvente de corantes e principalmente metais, devido à presença de alguns grupos funcionais, os quais têm afinidades por íons metálicos e corantes catiônicos (SUKSABYE; THIRAVETYAN; NAKBANPOTE, 2008).

A composição química da casca de coco depende de vários fatores que influenciam o crescimento da planta e a produção do fruto, entre estes fatores encontram-se: a fonte, a época do ano, a quantidade de chuvas, etc. Na Tabela 2 observam-se os resultados de uma análise química típica da casca de coco verde.

Tabela 2 - Caracterização química típica da casca de coco verde.

Elemento	g/kg
N	6,52
P	1,42
K	11,5
Ca	6,8
Mg	1,79
Na	12,5
Fe	1,97
Cu	0,006
Zn	0,032
Mn	0,024
M.O. ¹	72,58

¹M.O. Matéria orgânica em porcentagem
Fonte: SILVA (1999).

A utilização do coco verde como material biosorvente, apresenta grande potencial devido ao seu elevado teor de matéria orgânica composta principalmente por lignina, cerca de 35 a 45%, e celulose, cerca de 23 a 43 % (CARRIJO; LIZ; MAKISHIMA, 2002; HAN, 2015) (Tabela 3).

Tabela 3 - Composição química da casca de coco e da fibra de coco.

Tipo de fibra	Composição química/%						
	Lignina	Glicose	L-Arabinose	Galactose	L-ramose	Xilose	Manose
Pó de coco	35,72	25,91	0,29	0,32	0,21	23,93	0
Fibra de coco	33,50	34,87	0,05	0,36	0,16	16,98	0,12

Fonte: HAN (2015).

A celulose e a lignina são biopolímeros reconhecidamente associados à remoção de corantes catiônicos (MCMILLAN, 2004).

3.2.3 Bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum L.*)

O aumento da cultura da cana-de-açúcar é algo notório e contínuo, sendo que o Brasil é atualmente o principal produtor de cana-de-açúcar do mundo. Segundo o Anuário Estatístico da Agroenergia (2015), em 2012, a produção mundial foi ao redor de 1832,5 milhões de toneladas, numa área colhida de 8485,0 hectares. O Brasil representou 32,5 % da produção mundial, alcançando 594,3 milhões de toneladas de cana-de-açúcar produzida. A produção Brasileira, safra 2013/14 foi de 659,6 milhões de toneladas (Figura 8) (BRASIL, 2016).

Desde 2003, o maior produtor mundial de cana-de-açúcar é sem dúvida o Brasil. Os usos da cana-de-açúcar incluem a produção de açúcar, melados, rum, cachaça e etanol para combustível. Segundo a União da Indústria de Cana de Açúcar (Unica, 2012), uma tonelada de cana-de-açúcar produz em média 280 kg de bagaço. O bagaço que resta da cana-de-açúcar é esmagado e usado para produzir energia em forma de calor, usado no moinho e gerando eletricidade para o consumo (BRASIL, 2016; UNICA, 2015).

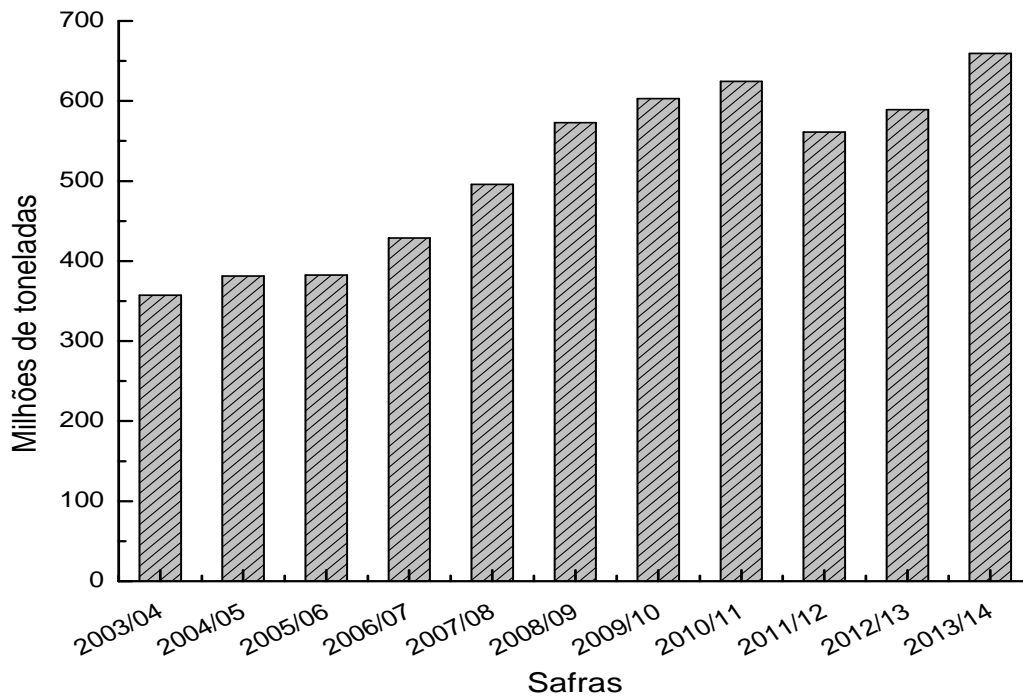


Figura 8 – Produção brasileira de cana-de-açúcar para produção de açúcar e álcool, por safra.

Fonte: BRASIL (2016).

A cana-de-açúcar pertence à família das Poáceas do gênero *Saccharum*. Compõe-se essencialmente de duas partes: uma subterrânea constituída pelos rizomas e pelas raízes e, outra, aérea, pelo colmo, folhas e flores (Figura 9a) (OLIVEIRA, 2006).

O colmo é constituído pelos gomos (também chamados entrenós, internódios ou meritalos), pelos nós e pelas gemas. O tecido fundamental do colmo é chamado de parênquima ou tecido suporte (Figura 9b), neste que se encontram as células com a principal função de armazenar o suco açucarado da planta. A Figura 9c ilustra a cana-de-açúcar e os respectivos colmos (OLIVEIRA, 2006).

A composição química da cana depende da interação de inúmeros fatores: variedade, clima, solo (propriedades físicas e químicas), adubação, irrigação, florescimento, sistema de despalha (manual ou a fogo), tempo decorrido após a última colheita, condições e tempo de armazenamento (OLIVEIRA, 2006).

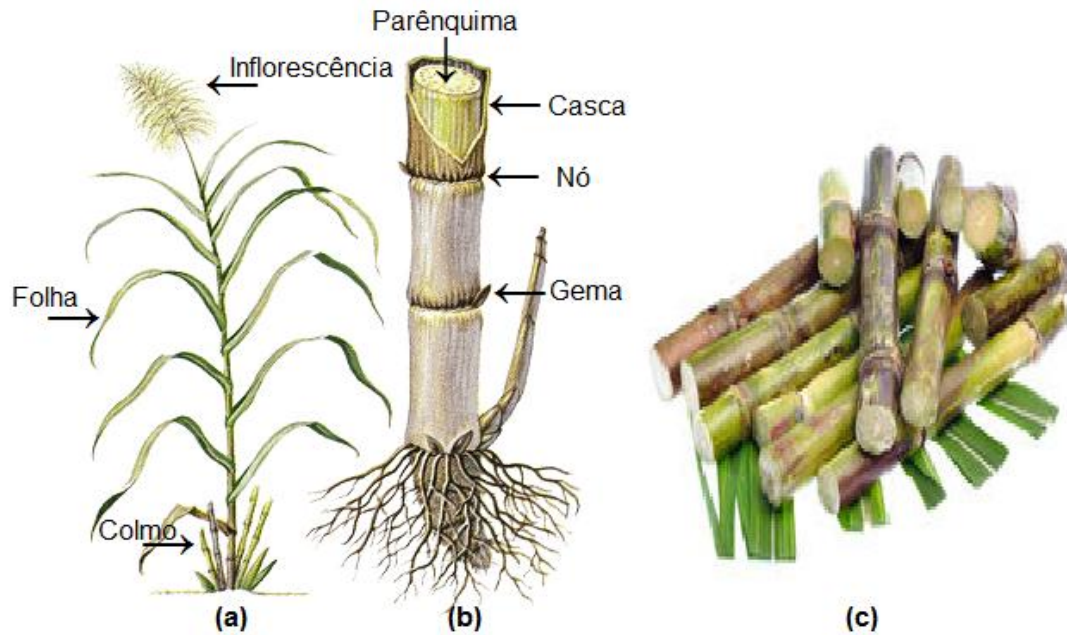


Figura 9 – (a) constituição morfológica da cana-de-açúcar; (b) localização do parênquima no colmo e (c) cana-de-açúcar.

Fonte: OLIVEIRA (2006).

A Tabela 4 apresenta a composição química da cana-de-açúcar.

Tabela 4 – Composição química da cana-de-açúcar.

Componentes	Massa/ %
Fibra	10,0 - 16,0 %
Caldo	84,0 - 90,0 %
Água	75,0 - 82,0%
Sólidos solúveis	18,0 - 25,0%
Açúcares	15,5 - 24,0%
Sacarose	4,5 - 24,0%
Glicose	0,2 - 1,0%
Frutose	0,0 - 0,5%
Não-açúcares	1,2 - 2,5%
Orgânicos (aminoácidos, gorduras, ceras, materiais corantes, ácidos, etc.).	0,8 - 1,8%
Inorgânicos (sílica, potássio, fósforo, cálcio, magnésio, sódio, ferro, enxofre e cloro).	0,2 - 0,7%

Fonte: Modificado de CHEN; CHOU (1993)

3.2.4 Casca de Laranja (*Citrus aurantium L.*)

A laranja é o fruto produzido pela laranjeira (*Citrus sinensis*), uma árvore pertencente à família *Rutaceae*, gênero *Citrus*, espécie *sinensis*. A laranja é um fruto híbrido, criado na antiguidade a partir do cruzamento do pomelo (*Citrus maxima*) com a tangerina (*Citrus reticulata*) (MATTOS JÚNIOR *et al.*, 2015).

O fruto geralmente é formado de *pericarpo* e *semente*. O pericarpo origina-se do ovário da flor, que se desenvolve depois da fecundação, e apresenta três partes: *epicarpo*, *mesocarpo* e *endocarpo* (SOUZA, 2009).

O epicarpo é a porção externa, a casca. O mesocarpo é a parte muitas vezes carnosa e comestível. O endocarpo é a camada interna que envolve a semente como pode ser visto na Figura 10 (SOUZA, 2009).

De todas as árvores frutíferas, uma das mais conhecidas, cultivadas e estudadas em todo o mundo é a laranjeira. Assim como todas as plantas cítricas, a laranjeira é nativa do Sudeste da Ásia, mas a região de origem ainda é motivo de controvérsia. A mais antiga descrição de cítricos aparece na literatura chinesa, por volta do ano 2000 a.C. Segundo pesquisadores, a laranja foi levada da Ásia para o norte da África e, posteriormente, para o sul da Europa, onde teria chegado na Idade Média. A partir da Europa, foi trazida para as Américas por volta de 1500 (ABECITRUS, 2015).

A laranja espalhou-se pelo mundo sofrendo mutações e dando origem a novas variedades. Durante a maior parte deste período, o cultivo de sementes modificava aleatoriamente o sabor, o aroma, a cor e o tamanho dos frutos. As pesquisas e experimentos para aprimorar as variedades da laranja começaram a ser desenvolvidas a partir do século XIX, na Europa. Todos os estudos sempre estiveram voltados para o melhoramento do aspecto, tamanho e sabor dos frutos, como também o aprimoramento

genético para a obtenção de árvores mais resistentes a doenças e variações climáticas (ABECITRUS, 2015).

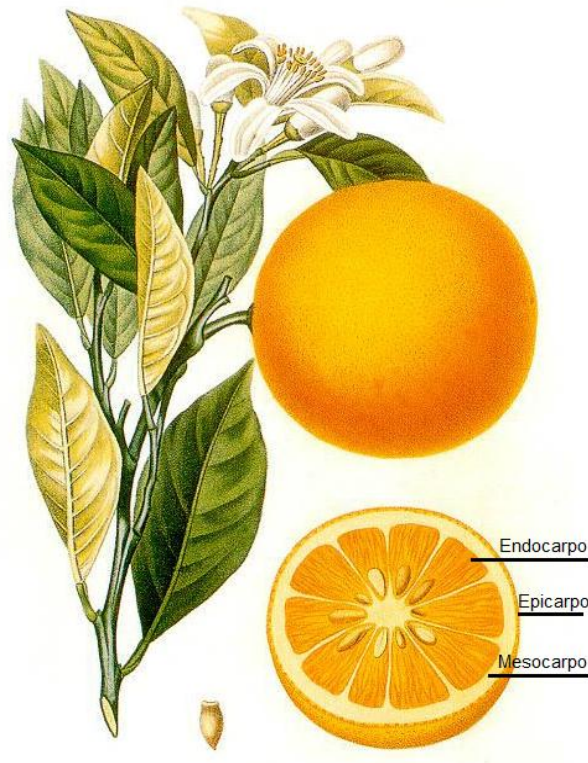


Figura 10 – Partes da Laranja.

Fonte: Histoire et culture des orangers A. Risso et A. Poiteau-Paris Henri Plon, Editeur (1872).

A industrialização de citros para a produção de sucos gera grandes quantidades de resíduos, que equivale a 50% do peso da fruta e tem uma umidade aproximada de 82%. A valorização de resíduos inicia com a caracterização dos mesmos, a casca da laranja contém 16,9% de açúcares solúveis, 9,21% de celulose, 10,5% de hemicelulose e 42,5% de pectina como o componente mais importante. Devido à sua composição rica em carboidratos solúveis e insolúveis, esse subproduto apresenta grande potencial para ser utilizado em produtos de alto valor agregado obtidos através da hidrólise química ou enzimática e posterior conversão biológica (RIVAS *et al.*, 2008). Atualmente, os resíduos da laranja são utilizados principalmente como complemento para ração animal (ABECITRUS, 2015).

Segundo o *United States Department of Agriculture*, o Brasil é o maior produtor e exportador mundial de suco de laranja com 80% das exportações, produz em torno de 53% da produção mundial, tal fato justifica-se pela produção em larga escala e na sua estrutura logística estratégica. A laranja representa aproximadamente 49% da produção brasileira de frutas. Em 2013, a produção de laranja foi de 16.252.815 t (398,4 milhões de caixas de 40,8 kg). Dentre os estados brasileiros que mais se destacam na produção de cítricos estão São Paulo, Paraná, Minas Gerais, Goiás, Pará, Bahia, Santa Catarina, Sergipe, Rio Grande do Sul e Rio de Janeiro (IBGE, 2015).

Os açúcares solúveis da casca de laranja são glicose, frutose e sacarose. Os polissacarídeos insolúveis da parede celular da casca de laranja são compostos de pectina, celulose e hemicelulose. A pectina e as hemiceluloses são ricas em ácido galacturônico, arabinose, galactose e pequenas quantidades de xilose, ramnose e glicose (GROHMANN; CAMERON; BUSLIG, 1995; CYPRIANO, 2015).

Após a extração do suco, os resíduos sólidos da indústria da laranja, representados pelas cascas, sementes e polpas são geralmente transformados em farelo peletizado para ração animal. Dentre os despejos líquidos, a “água amarela” formada por proteínas, óleos essenciais, pectina, açúcares, ácidos orgânicos e sais, é o que mais preocupa, pelos seus altos índices de matéria orgânica, o que a torna um agente de alto potencial poluidor (TAVARES *et al.*, 1998). Os subprodutos da indústria citrícola possuem valor comercial expressivo. Destacam-se os óleos essenciais da casca utilizados como insumos na indústria de alimentos, bebidas, cosméticos e perfumes; essências aromáticas obtidas na concentração do suco; limoneno empregado na fabricação de tintas e solventes, farelo de polpa cítrica destinado à produção de ração e polpa de laranja utilizada pelas indústrias de alimentos e bebidas (PEREIRA, 2008; BENELLI, 2010).

3.3 Corantes e a Indústria Têxtil

O uso de corantes pela humanidade é bastante antigo. Existem relatos da utilização de corantes na coloração de tecidos pelos egípcios a cerca de 3200 a.C e também pelos indianos há 2000 a.C. No período glacial, caçadores pintavam, com fuligem e ocre, as paredes das cavernas reservadas ao culto, criando obras que resistem há milênios. Com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descobertos. O vermelho das capas dos centuriões romanos era obtido de um molusco chamado *Murex*, um caramujo marinho. Nesse período os corantes naturais provenientes de plantas, predominavam e os processos de tingimento eram bastante rudimentares (ABIQUIM, 2016).

Atualmente, a tecnologia de tingimento consiste de várias etapas que são escolhidas de acordo com natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, considerações econômicas entre outras. Devido a exigências do mercado consumidor em relação à diversidade de cores, tonalidades, resitência da cor à exposição à luz, lavagem etc, estima-se que cerca de dez mil tipos de corantes sejam produzidos em escala insustrial, sendo cerca de 30% disponíveis para a indústria têxtil. A maior parte dos corantes fabricados destina-se a indústria têxtil, mas as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também utilizam grandes quantidades de corantes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominadas fibras naturais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em celulose e proteína, presente na lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como viscose, acetato de celulose, poliamida, poliéster e acrílico (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

3.3.1 Corantes: Classificação, Propriedades e Toxicidade.

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao elevado crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Nesse sentido os problemas ocasionados pela interferência do ser humano têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água (KUNZ *et al.*, 2002).

Nesse contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu grande parque industrial instalado gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ *et al.*, 2002).

Os efluentes da indústria têxtil são considerados os mais poluentes entre os setores industriais em termos de volume e composição, além de apresentar elevada toxicidade em baixas concentrações (LOPEZ *et al.*, 2006), caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (O'NEILL *et al.*, 1999, DAMASCENO, 2008).

Os corantes têxteis são compostos orgânicos que possuem a capacidade de conferir uma determinada cor a uma fibra, sob condições de processo preestabelecidas. São substâncias que impregnam as fibras de substrato têxtil, reagindo ou não com o material, durante o processo de tingimento (ABIQUIM, 2016).

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo é a estrutura responsável pela fixação à fibra (KUNZ *et al.*, 2002).

Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes. O grupo mais representativo e largamente empregado pertence a família dos azocorantes (Figura 11), que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos -N=N ligados a sistemas aromáticos. Os azocorantes são considerados a classe química mais importante para a indústria de tingimento, pois atualmente são os mais utilizados no mundo além de representar cerca de 50% a 65% das formulações comerciais e que além da aplicação têxtil, é empregada pelas indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosméticos (CATANHO *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2005).

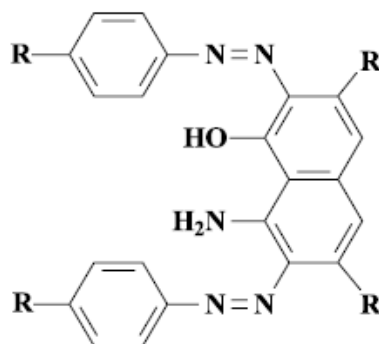


Figura 11 – Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.

Fonte: OLIVEIRA, 2005.

A outra parte da molécula do corante, ligada ao grupo cromóforo, é responsável pela fixação do corante à fibra. Existem atualmente várias classes de corantes classificados pelo modo de sua fixação, como por exemplo, ácidos, diretos, azóicos, dispersivos, pré-metalizados, branqueadores, de enxofre e reativos. (GUARATINI; ZANONI, 2000; KUNZ *et al.*, 2002). Dentre eles, destacam-se os corantes reativos. Sendo estes os mais utilizados em nível mundial e assim chamados devido a sua capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra, podendo ser utilizados no tingimento de fibras celulósicas apresentando boas características de tingimento, solidez e estabilidade química (KUNZ *et al.*, 2002). Os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e

sulfatoetilsulfonila como grupos reativos (GUARATINI; ZANONI, 2000; ABIQUIM, 2016).

A classificação dos corantes pode ser pelo tipo de fibra, tais como corantes para nylon, algodão, poliéster etc.; pelos métodos de aplicação no substrato, ou seja, pela maneira que eles são fixados à fibra, e de acordo com a sua estrutura química. Com relação à estrutura química, podem ser azocorantes, antraquinona, indigoides etc. (CATANHO *et al.*, 2006; ABIQUIM, 2016).

O descarte de efluentes contendo compostos coloridos e normalmente tóxicos representa um dos maiores problemas ambientais, pois tais substâncias apresentam alto grau de persistência, decorrente de sua composição química que normalmente envolve anéis aromáticos, ligações azóicas, aminas e grupos sulfônicos.

Estes compostos provocam, além da poluição visual, efeitos adversos em termos de impacto na Demanda Química de Oxigênio (DQO), além de alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. Além deste fato, estudos tem mostrado que algumas classes de corantes e seus subprodutos, são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (KUNZ *et al.*, 2002). Apresentam características como, baixa degradabilidade em água devido a moléculas poliaromáticas e geralmente resistentes a degradação microbiana (BALAN; MONTEIRO, 2001; YESILADA; ASMA; CING, 2003; GANESH; BOARDMAN; TINCHER, 1994; ABIQUIM, 2016).

Os riscos toxicológicos à saúde humana estão relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele e sensibilização das vias respiratórias (GUARATINI; ZANONI 2000). Tais substâncias apresentam-se extremamente tóxicas para o homem, podendo provocar males, como: asma, sensibilização da pele, câncer de bexiga entre outros (ZANAROTTO; GODOI; SENA, 2007).

A análise do grau de toxicidade oral de corantes, medido através de 50% da dose letal (LD₅₀) tem demonstrado que um elevado número de corantes pode apresentar toxicidade aguda (LD₅₀ < 5g/kg) e são encontrados particularmente nos corantes bis-azo e catiônicos. Estudos biocinéticos têm mostrado evidências de que os azocorantes solúveis em água, se oralmente administrados são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis (GUARATINI; ZANONI, 2000; ABIQUIM, 2016).

No entanto, os corantes insolúveis em água poderiam ser biodegradados no fígado, formando conjugados solúveis em água que seriam então transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal. Nesse sentido, existe grande possibilidade de que nem o corante ou seus metabólitos mostre potencial de bioacumulação. Entretanto, os riscos crônicos destes tipos de corantes e intermediários levam em consideração suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas (FILHO *et al.*, 2008; GUARATINI; ZANONI, 2000; ABIQUIM, 2016).

O grupo que tem atraído maior atenção tem sido os corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica (CLARKE; ANLIKER, 1980; GUARATINI; ZANONI, 2000). Esse processo pode originar espécies reativas capazes de interagir com estruturas do DNA, promovendo danos estruturais nesta molécula e, conseqüentemente, efeitos carcinogênicos (FILHO *et al.*, 2008; GUARATINI; ZANONI, 2000; ABIQUIM, 2016).

Os principais mecanismos de biotransformação envolvendo este tipo de corante consistem principalmente em modificações devido à processos de oxidação, hidrólise, conjugação e redução, onde a velocidade de degradação é acelerada através de

processos catalíticos enzimáticos. Nesse sentido, reações como clivagem da ligação azo e formação de aminas nos processos de redução, hidroxilação da molécula ou parte dela em processos de oxidação, podem ser geradas de forma extremamente rápida, uma vez que estas enzimas contribuem na degradação, sendo incapazes de diferenciar os produtos gerados como nocivos ou não ao organismo (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Considerando as diferentes rotas metabólicas possíveis destes corantes e as características estruturais dos possíveis metabólitos gerados, é possível fazer uma avaliação superficial do potencial cancerígeno de cada um destes compostos. Corantes do tipo azo são bastante solúveis e seguem um metabolismo centrado em processos de redução e a formação de amina aromática deve ser considerada como principal produto na clivagem da ligação. As aminas aromáticas parecem estar associadas à etiologia do câncer em órgãos como o fígado, mama, pulmões, esôfago, rins e bexiga, variando o órgão afetado com o tipo de composto (BELAND; POIRIER, 1989; GUARATINI; ZANONI, 2000). A natureza carcinogênica desta amina formada pela ação da enzima reductase esta relacionada à formação de produtos finais compostos como: benzidina, o-dianisidina, o-toluidine, etc. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes com estruturas químicas contendo grupos amino; aquilamino, ou acetilamino, porém, sem nenhum grupo sulfonado são propensos à ação de um metabolismo oxidativo. O processo poderia envolver reações de hidroxilação ou possível formação de íon nitrenium ($-NH^+$), originando espécies reativas capazes de interagir com grupos nucleofílicos do DNA, promovendo danos estruturais nesta molécula podendo apresentar potencialidade mutagênica e carcinogênica (FILHO *et al.*, 2008; GUARATINI; ZANONI, 2000).

Já os corantes do grupo reativos e/ou grupos cromóforos diazo portadores de grupos sulfonados, ainda que sejam bastante solúveis e sua toxicidade seja minimizada

em função da menor absorção, são capazes de se ligar a grupos amina e hidroxila presentes em proteínas (GUARATINI; ZANONI, 2000).

3.3.2 Azul de metileno: Propriedades e Aplicação

Os corantes, pigmentos e branqueadores ópticos são compostos complexos, muitas vezes é impossível traduzi-los por uma fórmula química - alguns são misturas de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida. Por esse motivo, a nomenclatura química usual raramente é usada, preferindo-se utilizar os nomes comerciais (ABIQUIM, 2016).

Neste estudo foi utilizado o corante azul de metileno (Figura 12) como adsorbato. É um corante orgânico de caráter alcalino, pertence à classe das fenotiazinas, aromático, heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água ou álcool, produz solução azul, inodoro, com fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$ (LIMA *et al.*, 2007).

Corantes alcalinos são solúveis em água e produzem cátions coloridos em solução. Por isso, frequentemente refere-se a eles como corantes catiônicos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O aquecimento do azul de metileno pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico; além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água (FISPQ, 2016).

O corante azul de metileno é comumente empregado na produção de papel e outros materiais como poliésteres, algodão e nylons. O azul de metileno apresenta em sua composição a estrutura da fenotiazina, composto que está presente em antihistamínicos e antipsicóticos (FABRICIO *et al.*, 2010).

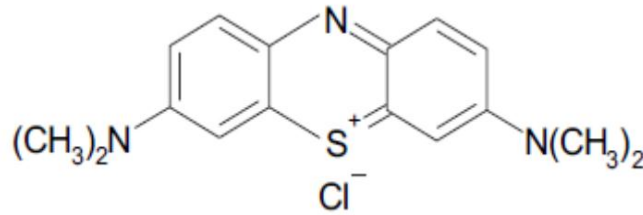


Figura 12 – Estrutura molecular do corante azul de metileno.

Fonte: MERK CHEMICALS (2011).

Baseando nas características acima mencionadas, o azul de metileno pode ser considerado um poluente em potencial de difícil tratamento e, devido a seu caráter catiônico, elevada reatividade e capacidade de reagir com diversos substratos.

3.4 Processos de tratamento para a remoção dos corantes

Atualmente ainda não existe um método geral para a descoloração de efluentes da indústria têxtil. A maioria dos corantes apresenta uma cinética de degradação lenta para os processos biológicos convencionais, outros são recalcitrantes, permanecendo no ambiente de forma inalterada (AQUINO NETO, 2011). Dessa forma, com a complexidade e diversidade dos corantes, há uma preocupação constante em desenvolver formas de tratamento adequadas para os efluentes de indústrias têxteis (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Atualmente existem inúmeros métodos de tratamento, entretanto nenhum é absolutamente eficaz, ou em algumas situações necessitam da combinação de dois métodos de tratamento em conjunto para se tornar eficaz, sendo muitas vezes inviável por apresentar elevado custo operacional (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os principais métodos de tratamento disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos físico-químicos e biológicos (ALPENDURADA, 2002). As técnicas de tratamento físico-químicos

fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. Entretanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostram-se deficientes. Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam uma eficiência significativamente maior, contudo em função da superfície química do carvão ser positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante (KUNZ *et al.*, 2002).

Geralmente na indústria têxtil os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% do corante do efluente (KUNZ *et al.*, 2002). Um problema verificado nesse processo consiste em produzir elevado volume de lodo, visto que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento.

Além dos métodos mencionados anteriormente existem outros considerados recentes no tratamento de corantes em efluentes têxteis. Dentre eles o método de biodegradação é muito promissor para o tratamento de efluentes. Esse processo consiste na aplicação de microrganismos capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional (KUNZ *et al.*, 2002). No entanto, corantes sintéticos são em uma maioria xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de microrganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbicas (presença de ar), e sob condições anaeróbicas a degradação do corante se processa muito lentamente (GUARATINI; ZANONI, 2000). Na prática, no entanto sabemos que isto é muito difícil principalmente em função da diversidade, concentração e composição de espécies químicas presentes em cada

efluente (KUNZ *et al.*, 2002). Existe uma busca contínua por pesquisadores para encontrarem microorganismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional (KUNZ *et al.*, 2002).

A Coagulação/Floculação é uma técnica que vem utilizando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos com grau variável de sucesso como tratamento terciário para a remoção da cor do efluente têxtil. O método pode efetivamente remover a coloração de rejeitos tratados logo na fonte de saída, ou seja, antes da descarga nos reservatórios a níveis de padrão permitidos. O resultado depende do tipo de corante a ser removido, composição, concentração e fluxo de produção do rejeito. Entretanto, para se obter uma alta eficiência da técnica normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólito ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, amônia, etc.), que por sua vez irá acrescentar um resíduo potencial no efluente (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A Degradação química é uma técnica fundamentada principalmente na reação oxidativa pelo cloro ou ozônio. As técnicas de destruição baseadas no uso de ozônio têm se mostrado mais efetivas do que aquelas com cloro, que são insatisfatórias para alguns tipos de corantes (corantes dispersos e diretos), além de apresentarem a vantagem adicional de não produzir íons inorgânicos, como no tratamento com cloro (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O método é baseado na remoção da cor do efluente através de clivagem das moléculas do corante em processo catalítico ou radiação ultravioleta. Tais técnicas podem ser usadas em grandes volumes de efluente, sendo razoavelmente rápidas, porém apresentam um alto custo (GUARATINI; ZANONI, 2000). Entretanto, um inconveniente encontrado refere-se ao aumento da toxicidade de alguns subprodutos intermediários formados na reação, necessitando o acompanhamento do processo através de testes de toxicidade.

No sistema de processo de eletrólise ocorre à degradação da molécula eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de reagentes secundários gerados eletroliticamente. O alto gasto com energia usada, além da produção de reações paralelas, tais como cloro, radicais hidroxila e outras reações indesejáveis, tem diminuído a potencialidade do método (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O método de degradação baseado em reações fotoquímicas tem se mostrado importante como etapa primária na degradação de alguns corantes, uma vez que os corantes sintéticos apresentam a princípio alta estabilidade quando submetidos á luz visível ou ultravioleta. O uso de radiação eletromagnética para produzir intermediários mais reativos capazes de promover degradação subsequente mais rápida ou mais eficiente, tem sido empregado para melhorar sua aplicação como método de tratamento (GUARATINI; ZANONI, 2000). Apesar da elevada eficiência permite uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem vários inconvenientes de ordem prática que tem dificultado bastante a sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala. Dentre as mais importantes limitações contam-se: necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos fotocatalisadores apresentam um “band gap” correspondente à região ultravioleta; dificuldades na penetração da radiação no meio de reação e dificuldades na separação dos fotocatalisadores, uma vez que estes são utilizados na forma de finas suspensões; e dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala, principalmente em função dos inconvenientes anteriores (KUNZ *et al.*, 2002).

Atualmente, o tratamento de efluentes que apresente baixo custo é um dos parâmetros mais importantes objetivados pelas indústrias, principalmente aquelas cujos efluentes contém corantes, já que estas substâncias demandam métodos específicos para

serem removidos, como é o caso do carvão ativado, utilizado em grande escala e limitado devido ao seu elevado custo. A legislação ambiental tem se tornado mais exigente, nesse sentido a efetividade e a redução do custo dos processos de tratamentos tem se tornado mais importante.

Na procura de alternativas para despoluir áreas contaminadas por diferentes compostos, procura-se identificar técnicas que apresentem eficiência na descontaminação, simplicidade na execução, menor tempo demandado pelo processo e menor custo. Uma alternativa bastante promissora para a remoção de corantes e que atenda a essa demanda é baseada no mecanismo de adsorção / biosorção, e diversos materiais de origem natural, denominados adsorventes naturais vêm recentemente sendo utilizados com êxito em tratamento de resíduos (COUTINHO, 2007).

3.5 Adsorção

O mecanismo de adsorção consiste na separação de componentes de uma mistura através do fenômeno físico de transferência de massa. Na mistura, há um componente diluído na fase fluida, que pode estar na forma gasosa ou líquida, denominado adsorbato e há uma fase sólida, denominada adsorvente. Quando as duas fases entram em contato, o componente diluído na mistura se difunde, transferindo-se do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é determinada pela diferença entre a concentração no seio da solução e a superfície do material sólido. No caso de um sistema de leito fixo ou um sistema agitado, existe uma componente de difusão forçada originada pelo fluxo da fase fluída (RUTHVEN, 1984; MELLO, 2011).

Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção).

Adsorção física, ou adsorção de van de Waals, é um fenômeno reversível. A fisissorção é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. O adsorvato encontra-se ligado a superfície somente por forças de interação. Esta substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície (RUTHVEN, 1984; MELLO, 2011).

As contribuições de van de Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como as zeólitas que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984; MELLO, 2011).

Adsorção química (quimissorção) é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. Envolvendo a formação de um composto bidimensional do qual pode ser acompanhada cineticamente por modelos específicos. O processo é frequentemente irreversível. Na quimissorção, as forças de interação adsorbato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Na quimissorção há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, o que direciona o fenômeno na constituição de uma monocamada de moléculas adsorvidas (RUTHVEN, 1984; MELLO, 2011).

Na biossorção, a captura do corante catiônico pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre a parte catiônica do corante e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo baseia-se em diferentes mecanismos que não são afetados pelo metabolismo da biomassa. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de corantes catiônicos (KUYUCAK; VOLESKY, 1988).

A biossorção é uma nova tecnologia, que utiliza propriedades seqüestrantes

baseadas no método de adsorção por materiais naturais ou biomassa microbiana para a remoção de poluentes de ambientes aquáticos (PORPINO, 2009).

Inúmeros fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afetam sua adsortibilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior (VASQUES, 2008)

A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, etc. Contudo, o primeiro passo, para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo (IMMICH, 2006; MAGDALENA, 2010). Os materiais adsorventes, por sua vez, são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto. Atualmente, o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado.

Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente sua utilização torna-se onerosa. Além disso, apesar do processo de adsorção em carvão ativado apresentar uma eficiência significativamente maior do que em outros materiais, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante em função de a sua superfície ser positiva (KUNZ *et al.*, 2002; MAGDALENA, 2010).

A literatura reporta trabalhos onde se utilizaram resíduos agroindústrias *in natura* como adsorventes na remoção de corantes. Segundo Oliveira (2003) o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* utilizado como material adsorvente na remoção do corante Remazol black B apresentou capacidade máxima adsortiva igual a $1,098 \text{ mg.g}^{-1}$.

O tratamento de efluentes fundamentado no mecanismo de adsorção é uma alternativa promissora, especialmente quando se usa adsorventes naturais, economicamente viáveis e de fácil obtenção. Nesse contexto tem se tornado crescente o número de estudos objetivando a busca de materiais adsorventes naturais como alternativa que apresente eficiência para remover corantes em sistemas aquosos, visando minimizar os impactos ambientais gerados com a contaminação dos recursos hídricos.

3.5.1 Cinética de adsorção

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa (VIEIRA, 2009).

Os modelos cinéticos descrevem a relação entre a eficiência do processo de adsorção em função do tempo de agitação. Com o decorrer do tempo a concentração do adsorbato que permanece em solução, alcança um valor constante, nesse ponto não ocorre mais a remoção do adsorbato da solução. Diz-se que atingiu o estado de equilíbrio, pois a quantidade de adsorbato que está sendo adsorvida pelo adsorvente está em equilíbrio com a quantidade de adsorbato que está desorvendo. O tempo requerido para atingir este estado é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade de poluente adsorvida neste tempo reflete a capacidade máxima adsortiva do adsorbato pelo adsorvente sob aquelas condições de operação particulares.

O processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas:

- 1) Transporte das moléculas do fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido (SOARES, 1998; OLIVEIRA, 2010);
- 2) Movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos (SOARES, 1998; OLIVEIRA, 2010);
- 3) Difusão das moléculas do fluido no interior dos poros do sólido (SOARES, 1998; OLIVEIRA, 2010);
- 4) Adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido (SOARES, 1998; OLIVEIRA, 2010).

O processo de adsorção pode ser afetado pela concentração do adsorbato e pela agitação. Nesse sentido, um aumento considerável da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido (SOARES, 1998; OLIVEIRA, 2010).

Alguns fatores podem afetar a velocidade com que o processo de adsorção de corantes ocorre, por exemplo, a temperatura, o pH, a concentração de sais, a concentração inicial, a agitação, o diâmetro médio das partículas, distribuição do tamanho dos poros e da variabilidade do efluente (SUN; XIANGJING, 1997; MONARIN, 2012).

Os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem (VIEIRA, 2009). O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula de Weber e Morris pode ser empregado, tal como o modelo cinético de quimiossorção de Elovich.

Modelo de pseudo primeira ordem

A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudo primeira ordem dada por Lagergren para a adsorção em sistema líquido/sólido baseada na capacidade do sólido (LAGERGREN, 1898; CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010). Ele assumiu que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A equação cinética de Lagergren é a mais usada para a adsorção de um adsorbato de uma solução aquosa (HO; MCKAY, 1998a; CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010).

Uma análise simples da cinética de adsorção realizada pela Equação de Lagergren (1898), de pseudoprimeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos é dada pela Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

em que, k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), e q_e e q_t são as quantidade adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}). Após a integração da Equação 1 e aplicando-se condições de contorno: $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_t, t = t$ obtém-se a Equação 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

O valor de k_1 pode ser determinados através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

O ajuste da equação aos dados experimentais exige que a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , seja conhecida. Em muitos casos, q_e é desconhecido e é medida que a adsorção tende a ficar imensuravelmente lenta, a quantidade adsorvida

ainda é significativamente menor que a quantidade em equilíbrio. Além do mais, na maioria dos casos a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem à faixa inteira do tempo de contato e é geralmente aplicável nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (HO; MCKAY, 1998b; MAGDALENA, 2010).

Modelo de pseudo segunda ordem

Os dados cinéticos foram também analisados usando as cinéticas de pseudo segunda ordem (HO, WASE; 1996b), onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. O modelo linear de pseudo segunda ordem pode ser expresso de acordo com a equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

em que, k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Integrando a Equação 3, similarmente, à Equação 1 obtém-se a Equação 4.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (4)$$

Linearizando a Equação 4, tem-se a Equação 5:

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

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudo segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar relação linear próxima a 1 (HO, WASE; 1996b).

Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela equação 6.

$$q_t = k_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (6)$$

sendo, q_t a quantidade de corante adsorvida (mg.g^{-1}), t o tempo de agitação (min) e C (mg.g^{-1}) uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (WEBER; MORRIS, 1963).

Estudos prévios mostraram que o gráfico pode apresentar uma multilinearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo (ALLEN; MCKAY; KHADER, 1989). Quando o gráfico apresentar multilinearidade, o valor de C é calculado pela primeira porção linear.

Modelo de quimissorção de Elovich

A equação de Elovich é aplicada para a cinética de quimissorção (JACQUES *et al.*, 2007). Essa equação tem sido aplicada satisfatoriamente em alguns processos de quimissorção e tem sido aplicada com sucesso em processos de cinética de adsorção

lenta (WEBER; MORRIS, 1963). A equação cinética é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorbente é heterogênea e é formulada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (7)$$

Integrando essa equação nas condições de contorno, $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ para $t = t$, origina-se:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln(t_0) \quad (8)$$

Na qual α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e β é uma constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimiossorção (g.mg^{-1}) e $t_0 = 1/\alpha\beta$ (JACQUES *et al.*, 2007).

Se t for muito maior que t_0 , a equação cinética pode ser simplificada como (JACQUES *et al.*, 2007):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha.\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (9)$$

3.5.2 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver um determinado adsorbato, sendo este um dos critérios mais importantes na seleção de um adsorbente satisfatório.

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorbente efetivamente adsorverá contaminantes em meio aquoso e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode-se ter uma estimativa da quantidade máxima de

contaminantes que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente e na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (ROOSTAEI *et al.*, 2004).

A condição de equilíbrio de adsorção é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio. Estes gráficos são denominados de isotermas de adsorção e refletem a capacidade de adsorção do adsorvente pelo soluto sob determinadas condições experimentais em que o processo é submetido. Em geral, as isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem frequentemente, ser representadas por equações matemáticas que relacionam diretamente a quantidade do material adsorvido em função da concentração do material na solução. São descritas e baseadas em modelos matemáticos e são uma simplificação do processo de adsorção e dessorção, o qual é relatado por dados experimentais com equações e parâmetros empíricos (CHAKROBORTY; DASGRUOTA; BASU, 2005).

O estudo de um processo de adsorção de um dado adsorvente requer o conhecimento de informações de equilíbrio de adsorção. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas, para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula (FURLAN, 2008). A forma do gráfico da isoterma é determinada pelo mecanismo de adsorção e pode ser usada para sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato (GILES *et al.*, 1960).

Definir o perfil da isoterma é um ponto importante nos estudos relacionados ao processo de adsorção, já que elas não apresentam sempre o mesmo perfil, e dependem da natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições do meio, como por exemplo, pH, temperatura e outros. A classificação dada por Giles em 1974, baseia-se nas

inclinações iniciais e curvaturas das isotermas. Podem-se distinguir as isotermas de grande afinidade (H), Langmuir (L), constantes (C) e as de forma sigmóide (S) (Figura 13). Para contar os platôs, pontos de inflexão e máximos, as isotermas podem ser classificadas em subgrupos. Esta classificação é baseada na observação e não revela a ligação entre o processo e a forma da isoterma (HINZ, 2001).





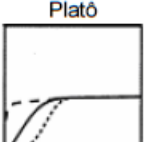
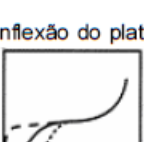
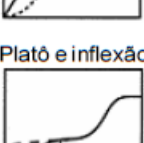
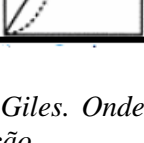

CLASSE	SUB-GRUPO	q versus C
S	1	Côncavo 
		Convexo 
L	1	Convexo 
		Linear 
H	1	Linear 
		Platô 
S,L,H	2	Platô 
S,L,H	3	Inflexão do platô 
S,L,H	4	Platô e inflexão 

Figura 13 – Classificação das isotermas segundo Giles. Onde q é a quantidade de material adsorvido e C a concentração de equilíbrio em solução.

Fonte: Hinz (2001).

De forma geral as isotermas do tipo S têm uma forma côncava a baixas concentrações. Enquanto as isotermas H e L têm uma forma convexa, a inclinação das isotermas H alcança valores altos e as isotermas L ficam constantes. Isto indica que a afinidade de sorção das isotermas H se incrementa com a diminuição da concentração. As isotermas tipo C são definidas pela afinidade de sorção constante, expressa por uma linha reta. Os subgrupos são definidos por seu comportamento a altas concentrações, subgrupo 1 não apresenta platôs, subgrupo 2 caracteriza-se por apresentar 1 platô, subgrupo 3 tem um ponto de inflexão devido à mudança para forma côncava. Dois platôs são característicos do subgrupo 4 (HINZ, 2001).

As isotermas relacionam a concentração de adsorbato na fase líquida e na fase sólida em uma determinada temperatura. Apresentam-se de várias formas que refletem o comportamento do mecanismo de adsorção. As formas mais comuns de isotermas estão representadas na Figura 14.

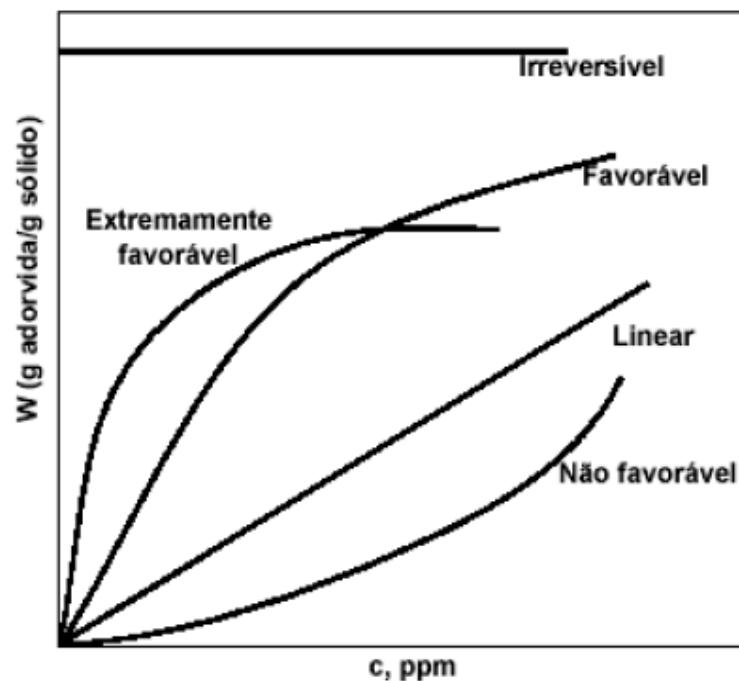


Figura 14 – Isotermas de adsorção.
Fonte: McCabe *et al.*, (2003).

Uma isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido. Isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de adsorbato na fase líquida são necessárias para baixas concentrações de adsorbato no sólido. De um modo geral, isotermas convexas são as mais favoráveis, representam geralmente a adsorção por sólidos microporosos. As formas mais complexas podem estar associadas com adsorção multicamada e/ou com variações nos tamanhos dos poros do material adsorvente. Grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (GONÇALVES, 2003; MAGDALENA, 2010).

Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida q_e e a concentração da fase fluida C_{eq} a uma dada temperatura é chamada de Isoterma de Adsorção.

As isotermas de adsorção indicam (GONÇALVES, 2003; MAGDALENA, 2010):

- 1) como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- 2) uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- 3) informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich são os mais freqüentemente utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção, técnica esta, aplicada em tratamento de águas e efluentes (PERRICH, 1981; FAUST; ALY, 1987; FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009).

Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é muito utilizada em inúmeros processos de adsorção principalmente na adsorção de corantes sobre superfícies sólidas.

A equação de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio baseada em um modelo teórico a qual relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Este modelo é baseado na hipótese de que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente que é energeticamente homogênea contendo um número finito de sítios idênticos (WALKER; WEATHERLEY, 2001). A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido. O modelo assume energias uniformes de sorção na superfície e que não há transmigração do adsorbato no plano da superfície.

Segundo o modelo de Langmuir, a adsorção acontece em sítios específicos e igualmente disponíveis para a adsorção (WALKER; WEATHERLEY, 2001).

Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme, uma molécula se liga a um sítio independentemente se os demais estão ocupados ou não. Teoricamente, o adsorvente tem capacidade finita pelo adsorbato (ÖZCAN; ÖZCAN, 2004).

A Figura 15 apresenta uma isoterma de equilíbrio típica do modelo de Langmuir no processo de adsorção. A parte inicial linear da isoterma quase reta indica que nesta região a adsorção é proporcional às concentrações de equilíbrio, devido à existência considerável de sítios ainda livres na superfície do adsorvente. A parte quase horizontal da isoterma corresponde aos valores mais elevados de concentrações, indicando que nesta região a superfície do adsorvente se encontra completamente saturada com o adsorvente a quantidade de substância adsorvida não dependerá mais da

concentração da solução. E na parte central da isoterma corresponde a diferentes graus de adsorção na superfície do adsorvente (GONÇALVES, 2003).

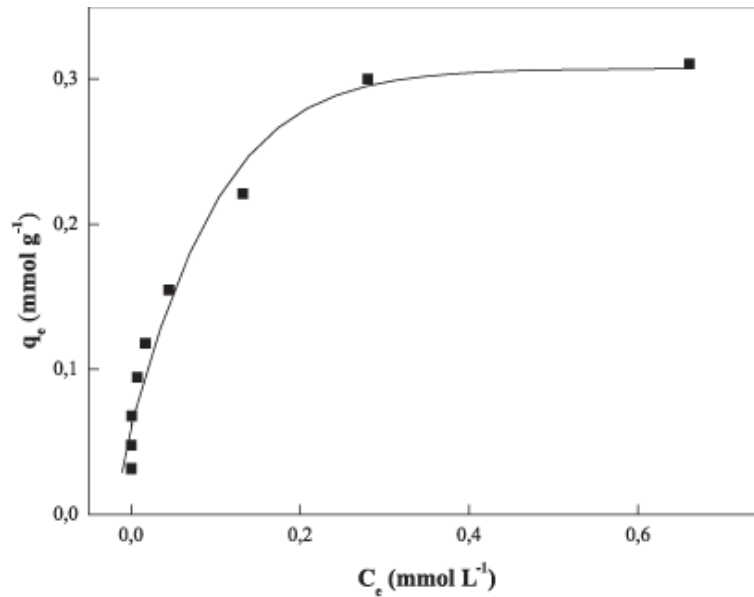


Figura 15 – *Isotermas de adsorção de Langmuir.*
Fonte: GEREMIAS *et al.*, (2010).

A isoterma de Langmuir é representada pela equação 10.

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_{eq} \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (10)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida ($mg \cdot g^{-1}$), q_{max} é a quantidade máxima de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção e indica a energia de ligação e C_{eq} é a concentração de equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$).

Invertendo os termos da equação de Langmuir, temos:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max} C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}} \quad (11)$$

Multiplicando a equação 11 por C_{eq} , tem-se a forma linearizada para a equação de Langmuir:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (12)$$

Considerando C_e/q_e como variável dependente e C_{eq} como variável independente, obtêm-se os valores de K_L e q_{max} , onde $1/(K_L q_{max})$ é o coeficiente linear e $1/q_{max}$ é o coeficiente angular da reta. A partir dos parâmetros de adsorção obtidos pode-se avaliar a capacidade máxima de adsorção do adsorbato pelo adsorvente.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela equação 13. O valor de R_L indica o tipo de isoterma de adsorção, mostrado na Tabela 5 (VASQUES, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (13)$$

Tabela 5 – Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio.

R_L	Tipos de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: VASQUES (2008).

Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. A equação de Freundlich é dada pela equação 14 (AKSU; TEZER, 2005):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (14)$$

Onde K_F é a constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção e n é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção.

A forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação 15:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (15)$$

Sendo K_F (mg.g^{-1}) e n constantes relacionadas com a capacidade de adsorção. Os valores de K_F e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q_e$ vs $\log C_e$. O valor de n entre 1 e 10 indica adsorção favorável.

3.7 Avaliação Estatística dos Modelos cinéticos e Isotérmicos

Os modelos de equilíbrio e cinética de adsorção foram ajustados empregando o método de ajuste não linear, com interações sucessivas, calculadas pelo método de Levenberg-Marquardt. Foram calculadas também, a partir do software Origin 7.0 interações não lineares do método Simplex. Além disso, os modelos também serão avaliados pela função de determinação ajustada (R^2), bem como pela função erro (F_{error}) apresentada na equação 16, que mede as diferenças entre a quantidade de corante adsorvida, previstas pelos modelos, e as quantidades medidas experimentalmente. Os modelos que possuírem menor valor de F_{error} são os mais adequados para descrever o comportamento experimental (LIMA *et al.*, 2007).

$$F_{\text{error}} = \sqrt{\sum_i^p \left(\frac{Q_i \text{ modelo} - Q_i \text{ experimental}}{Q_i \text{ experimental}} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{p-1} \right)} \quad (16)$$

Onde: $q_i \text{ modelo}$ é a capacidade de adsorção do adsorbato pelo adsorvente fornecida pelo modelo, $q_i \text{ experimental}$ é a capacidade de adsorção experimental e p é o número de pontos experimentais realizados (LIMA *et al.*, 2007).

O valor do coeficiente de determinação (R^2) fornecido pelo software Origin 7.0 também foi empregado para avaliar o ajuste.

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (q_{i,\text{experimental}} - \bar{q}_{\text{experimental}})^2 - \sum_i^n (q_{i,\text{experimental}} - q_{\text{modelo}})^2}{\sum_i^n (q_{i,\text{experimental}} - \bar{q}_{\text{experimental}})^2} \quad (17)$$

$\bar{q}_{\text{experimental}}$ é a medida de todos os valores de $q_{i,\text{experimental}}$

3.8 Técnicas de Caracterização / Quantificação Empregadas

3.8.1 Espectrofotometria no UV-Vis

A espectrofotometria é o método de análise óptica mais usado nas investigações biológicas e físico-químicas. Ela se baseia na absorção de moléculas com a energia radiante. Quando estimulada com um tipo radiação, a molécula do composto pode sofrer transições eletrônicas por ocasião da absorção de energia quantizada. O espectro eletrônico de absorção é o registro gráfico da resposta do sistema ao estímulo (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm. Espectrofotometria na região UV-VIS do espectro eletromagnético é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função de robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas (ROCHA, 2004).

A absorção de energia UV-Vis modifica estrutura eletrônica da molécula em consequência de transições eletrônicas envolvendo geralmente elétrons π e n (não ligantes) envolvidos em ligações. Isto requer que a molécula contenha pelos menos um

grupo funcional insaturado (C=C, C=O, por exemplo) para fornecer os orbitais moleculares π e n. Tal centro de absorção é chamado cromóforo, sendo responsável principalmente pelas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. Estas resultam da absorção de radiações eletromagnéticas que se enquadram em uma região espectral experimentalmente conveniente, ao contrário das transições $n \rightarrow \sigma^*$ e $\sigma \rightarrow \sigma^*$ que requerem geralmente radiações mais energéticas ($\lambda < 200$ nm) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O espectrofotômetro é um aparelho que permite a passagem de um feixe de luz monocromática através de uma solução, com isso ele mede a quantidade de luz que foi absorvida (absorbância) e a luz que atravessou essa solução (transmitância). A partir de um prisma, o aparelho separa a luz em diversos feixes com diferentes comprimentos de onda. O espectrofotômetro permite saber qual a quantidade de luz que é absorvida em cada comprimento de onda específico. Esse registro é chamado de espectro de absorbância. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu “espectro de absorção” (VINADÉ; VINADÉ, 2005).

As partes essenciais de um espectrofotômetro são uma fonte de energia radiante, um monocromador, um dispositivo para o isolamento de luz monocromática, mais exatamente, faixas estreitas de energia radiante da fonte de luz, células de vidro ou de sílica feixes de energia radiante que passam através do solvente ou da solução e um detector (EWING, 1972).

O espectro ultravioleta e visível fornece informações limitadas sobre as estruturas químicas de uma substância. Mas, por causa da sensibilidade destas técnicas e do alto grau de precisão e exatidão em suas medidas, elas são empregadas extensivamente em determinações quantitativas. As aplicações da espectrofotometria

são para determinação de compostos orgânicos e inorgânicos, resumindo (VINADÉ; VINADÉ, 2005):

- 1) Análise comparativa de substâncias (problema e padrão);
- 2) Análise de compostos orgânicos e inorgânicos que apresentam ligações duplas e triplas, ligações conjugadas, cromóforos, complexos inorgânicos com metais de transição;
- 3) Em compostos orgânicos que apresentam grupos carbonilas, dienos conjugados, aromático, etc.

De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação de quanta luz é absorvida pela amostra. Isto é descrito pela *Lei de Beer-Lambert*, que dá a relação entre a intensidade da luz incidindo na solução (I_0), e a intensidade da luz saindo da solução (I) (EWING, 1972).

$$\text{Log } (I_0/ I) = A = \epsilon cl \quad (18)$$

onde: A= absorbância

ϵ = absorvidade molecular ou coeficiente de extinção

c= concentração do material absorvedor

l= espessura da amostra da amostra através da qual a luz passa

A determinação de concentração de um soluto em uma solução-problema por espectrofotometria envolve a comparação da absorbância da solução-problema com uma solução de referência, na qual já se conhece a concentração do soluto. Em geral, é utilizada uma solução-padrão com diferentes concentrações (pontos), que tem sua absorbância determinada. Esses pontos são preparados diluindo-se a solução-padrão na proporção necessária para a obtenção das concentrações desejadas.

Com os valores de absorvância e de concentração conhecidos, pode-se traçar um gráfico cujo perfil é conhecido como “curva-padrão”. Nesse gráfico, a reta, indica a proporcionalidade entre o aumento da concentração e da absorvância e a porção linear correspondente ao limite de sensibilidade do método espectrofotométrico para o soluto em questão (EWING, 1972).

3.8.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Várias técnicas permitem obter informações sobre estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas. A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo (SALA, 2008). Quase todos os compostos que tenham ligações covalentes, sejam orgânicos e inorgânicos, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho (PAVIA *et al.*, 2012).

A região denominada de infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de números de ondas entre 14290 cm^{-1} - 200 cm^{-1} , sendo denominado de infravermelho próximo. A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho se estende de aproximadamente $0,75\text{ }\mu\text{m}$ até quase 1 mm , mas o segmento mais freqüentemente utilizado pelos químicos está situado entre $2,5$ e $25\text{ }\mu\text{m}$ (4000 a 400 cm^{-1}), conhecido como região fundamental ou infravermelho médio. A região de mais baixa freqüência (600 a 200 cm^{-1}) é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta freqüência (4000 cm^{-1} até a região do visível) como infravermelho próximo ou região de sobretons (BARBOSA, 2007).

A absorção de radiação IR (região espectral do infravermelho) é limitada principalmente a espécies moleculares que possuem pequenas diferenças de energia entre diversos estados vibracionais e rotacionais. A condição para ocorrer absorção da radiação IR é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Apenas sob estas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação incidente pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos, originando os espectros (HOLLER, 2009).

Nesse sentido, pode-se dizer que a formação do espectro de absorção no infravermelho origina-se quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência compatível a uma transição entre dois níveis vibracionais.

Os espectros fornecem as transições (diferenças de energia entre os níveis) e a partir destas medidas determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos. No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas dependendo do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibrações na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (SALA, 2008).

Assim como ocorre em outros tipos de absorção de energia, as moléculas, quando absorvem radiação no infravermelho, são excitadas para atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação no infravermelho é, como outros processos de absorção, um processo quantizado. No processo de absorção são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas mais covalentes (PAVIA *et al.*, 2012).

No processo de absorção são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão, e a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. Observa-se, contudo, que nem todas as ligações em uma molécula são capazes de absorver energia no infravermelho, mesmo que a frequência de radiação seja exatamente igual à do movimento vibracional. Apenas as ligações que têm momento dipolo que muda em função do tempo são capazes de absorver radiação no infravermelho (PAVIA *et al.*, 2012).

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos no que tange a identificação de grupos funcionais (PAVIA *et al.*, 2012).

3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras adiversas. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de fácil interpretação. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. O MEV apresenta elevada resolução da ordem de 2 a 5 nm (20-50 Å) e facilidade na preparação de amostras (DEDAVID *et al.*, 2007).

Entretanto, não são apenas estas características que fazem do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise

microestrutural com a microanálise química são fatores que contribuem para o amplo uso desta técnica (DEDAVID *et al.*, 2007).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes que estes atinjam a amostra analisada (DEDAVID *et al.*, 2007).

3.8.4 Difração de raios-X

A difração de raios X é uma técnica de caracterização de materiais mais adequada para determinação das fases cristalinas presentes em materiais. Os átomos, na maior parte dos sólidos, se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (ALBERS *et al.*, 2002).

Um feixe de raios X ao ser incidido em um cristal interage com átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam (ALBERS *et al.*, 2002).

A possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases cristalinas e amorfas é uma das vantagens da técnica de difração de raios X. Destacam-

se também a simplicidade, rapidez do método e confiabilidade dos resultados obtidos (ALBERS *et al.*, 2002).

Através da comparação dos difratogramas de material in natura e tratado é possível perceber as diferenças nos materiais com surgimento ou desaparecimento de picos ou mudanças nas intensidades relativas (CAO *et al.*, 2005).

4 Procedimento experimental

4.1 Reagentes

- Azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), 10%; M.M.= 319.85 g.mol⁻¹; Sigma Chemical, USA; CAS:61-73-4.
- Cloreto de potássio (KCl), 99%; NUCLEAR; CAS:7447-40-7.
- Hidróxido de sódio (NaOH), 99%, Cinética-Reagentes e soluções, M.M.= 40,00 g.mol⁻¹; CAS: 1310-73-2.
- Ácido clorídrico (HCl), 35%, Cinética-Reagentes e soluções, M.M.= 36,5 g.mol⁻¹; CAS: 7647-01-0.
- KBr, pastilhas infravermelho.
- Solvente hexano P.A, Cinética-Reagentes e soluções, M.M.= 86,18 g.mol⁻¹; CAS: 110-54-3.

4.2 Materiais e equipamentos utilizados

Toda a vidraria utilizada foi deixada em banho de ácido nítrico 10% por aproximadamente 24 horas e lavada com água deionizada. Para a purificação da água foi utilizado um Ultrapurificador Master System MS2000. Medidas de pH foram realizadas utilizando pHmetro Digital Modelo HI 2223-01 marca Hanna. Para a secagem utilizou-se Estufa Tecnal TE 393/1. As análises granulométricas peneiras Bertel de 9, 20, 32 e 60 mesh. A separação da biomassa da solução de azul de metileno foi realizada com centrífuga modelo C-215 (Fanem do Brasil). A quantificação do azul de metileno remanescente na solução após os ensaios de adsorção foi realizado com espectrômetro de Absorção Molecular UV-Vis HACH DR/4000 com cubeta de quartzo. Identificação dos grupos funcionais dos materiais adsorventes Espectrômetro de infravermelho, Marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21. Avaliação da morfologia da superfície das amostras através de microfotografia foi utilizado Microscópio Eletrônico de Varredura Modelo JSM-

6610 da marca Jeol equipado com EDS (Espectrômetro de Raios-X de energia dispersiva). O difratômetro utilizado para as medidas é da marca Shimadzu, modelo XRD-6100, utilizando-se voltagem de 40 kV e a corrente de 30 mA, com fonte de radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e um intervalo de 2θ varrido de 5° a 80° padrão ($5\text{-}80^\circ$). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4.3 Soluções

As soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada ultrapura ($0,06 \mu\text{S cm}^{-1}$).

Solução Azul de metileno

O corante catiônico, Azul de metileno (C.I. 52030, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) foi obtido pela Sigma Chemical, USA, com grau analítico e foi usado sem purificação suplementar. A solução foi preparada pela dissolução precisa do corante em água deionizada na concentração de $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As soluções de trabalho foram obtidas por diluição da solução estoque do corante. A fim de ajustar o pH das soluções, soluções de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizadas, usando pHmetro Hanna HI 255 equipado com eletrodo de vidro combinado. As soluções para utilização nos ensaios de adsorção foram preparadas por diluição da solução estoque no dia da sua utilização.

Solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

A solução para a determinação do pH no ponto de carga zero (PCZ) foi preparada pesando-se $14,9100 \text{ g}$ de KCl, em seguida transferido para um balão volumétrico de 2L completado o volume do balão com água deionizada, obtendo uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹

A solução de hidróxido de sódio utilizada para o controle do pH na determinação do PCZ, foi preparada pesando-se 11,700 g de NaOH, em seguida transferido para um balão volumétrico de 2L e completando o volume do balão com água deionizada, obtendo uma solução 0,1 mol L⁻¹.

Solução de HCl 0,1 mol L⁻¹

A solução de ácido clorídrico utilizada para o controle do pH na determinação do PCZ, foi preparada retirando uma alíquota de aproximadamente 16 mL de ácido concentrado, em seguida transferido para um balão volumétrico de 2 L e completando o volume do balão com água deionizada, obtendo uma solução 0,1 mol L⁻¹.

4.4 Materiais adsorventes

Os resíduos agroindustriais (fibra de coco verde, bagaço de cana-de-açúcar e casca da laranja) foram obtidos do comércio local de Monte Carmelo-MG.

4.5 Determinação da Umidade

A unidade dos resíduos agroindustriais foi determinado por gravimetria, com base na perda em massa sofrida pelos materiais adsorventes quando aquecidos em condições na qual a água é removida. O procedimento utilizado foi o aquecimento da amostra a 45°C (318 K) em estufa de circulação de ar até massa constante (INSTITUTO ADOLFO LUIZ, 1985).

No laboratório, os resíduos agroindustriais após secagem foram triturados em um liquidificador doméstico (ARBEL Ltda).

4.6 Análise granulométrica

No laboratório, os resíduos agroindustriais após secagem foram triturados em um liquidificador doméstico (ARBEL Ltda).

O método mais usual de análise granulométrica é peneiramento, que consiste na passagem do material sólido por uma série de peneiras padrões (ABNT), em ordem crescente de malha. Foram utilizadas as peneiras da série TYLER de malhas 9, 20, 32 e 60 mesh (com aberturas de 0,25 mm; 0,50 mm; 0,84 mm; 2,0 mm, respectivamente) dispostas em forma de uma pilha nesta ordem de modo que cada uma das peneiras inferiores tenham abertura menor que as superiores. O recipiente colocado no fundo da pilha de peneiras consiste no coletor de finos, sem perfurações. As amostras analisadas foram colocadas na peneira superior. O conjunto de peneiras contendo os resíduos triturados, foram agitados por 15 minutos em agitador de peneiras eletromagnético (BERTEL), para peneiras circulares.

Após a separação granulométrica, as frações foram pesadas, catalogadas e acondicionadas em recipientes plásticos, dentro de um dessecador, para posterior utilização.

4.7 Tratamentos dos materiais adsorventes

Cerca de 25 g dos materiais adsorventes *in natura*, com diâmetro médio de partícula menor que 0,25 mm foram adicionados a 50 mL de solução de HCl 0,1 mol/L e submetidos a agitação por uma hora em mesa agitadora pendular. Posteriormente, a mistura foi filtrada em papel Watman n° 1. O resíduo da

filtração foi lavado várias vezes com água deionizada a fim de eliminar o excesso de HCl, até pH do filtrado igual a 7,00. Os materiais foram secos em estufa, a 45°C, até massa constante. Os materiais também foram tratados com NaOH 0,1 mol/L e hexano, utilizando o mesmo procedimento. Os materiais tratados foram acondicionados em recipientes plásticos e armazenados em dessecador.

4.8 Quantificação do azul de metileno

Espectros de absorção da solução de azul de metileno a 6 mg.L⁻¹ foram obtidos em espectrômetro de Absorção Molecular UV-Vis HACH DR/4000 UV-VIS, na faixa de 300 a 800 nm, com uma cubeta de caminho ótico de 1 cm.

Curva analítica padrão foi construída a partir de solução estoque de azul de metileno a 100 mg.L⁻¹, nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; e 10 mg.L⁻¹, com pH igual a 8,00. A absorção de luz das soluções padrões foram determinadas a 665 nm em cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm utilizando como branco água deionizada.

4.9 Ensaio de Adsorção

Ensaio de adsorção do corante azul de metileno, para materiais adsorventes *in natura* e tratado, foram realizados utilizando 10 mg do material adsorvente e 20,0 mL de solução do corante a 6,0 mg.L⁻¹, mantido sob agitação por um período de 20 minutos à temperatura ambiente. Após esse período foi realizada a separação da biomassa seguida de centrifugação por 5 minutos a 3.000 rpm, para a eliminação das partículas menores, com posterior quantificação do azul de metileno por Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) a 665,0 nm (Figura 16). Para a fibra de coco (*in natura* e tratada) foi

realizado o mesmo procedimento, entretanto, o volume da solução de azul de metileno utilizada foi de 25,0 mL.

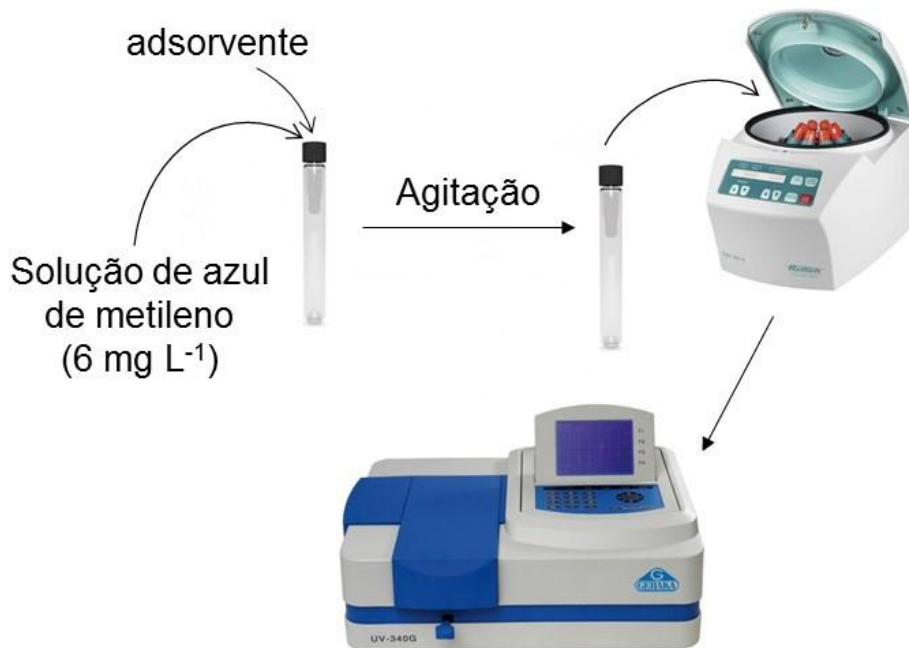


Figura 16 – Procedimento utilizado nos ensaios de adsorção.
Fonte: o próprio autor.

A quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (capacidade adsortiva q_e) foi calculada utilizando a Equação 19:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V_L}{m_{ads}} \quad (19)$$

onde q_e é quantidade de corante adsorvida, dada em mg de adsorvato g^{-1} de adsorvente; C_0 é concentração inicial de corante ($mg.L^{-1}$); C_e é concentração de corante no equilíbrio ($mg.L^{-1}$); V_L = volume da solução (L) e m_{ads} é massa de adsorvente (g).

4.10 Otimização dos parâmetros de adsorção

4.10.1 Granulometria do adsorvente

Ensaio de adsorção com as diferentes granulometrias dos materiais adsorventes foram realizados, utilizando 10 mg de material adsorvente em contato com uma solução de 20 mL de azul e metileno (6 mg.L^{-1}), sob agitação durante 20 minutos. O procedimento foi realizado em triplicata, em uma mesa agitadora pendular e temperatura ambiente. Em seguida procedeu-se a centrifugação e posterior determinação da concentração de azul de metileno, a partir da leitura da absorbância a 665 nm. Os ensaios foram realizados com a fibra de coco, bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja *in natura*. Para a fibra de coco *in natura* os ensaios foram realizados com o volume da solução de azul de metileno de 25,0 mL.

4.10.2 Efeito do pH

Ensaio de adsorção com os materiais adsorvente (diâmetro médio de partícula menor que 0,25 mm) e valores de pH inicial da solução de azul de metileno iguais a 2,00; 4,00; 6,00; 7,00; 8,00; 10,00 e 12,00 foram realizados com 10,0 mg de material adsorvente e 20 mL de solução de azul e metileno (6 mg.L^{-1}), tempo de agitação 20 minutos. Os ensaios foram realizados com a fibra de coco, bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado e casca de laranja *in natura*. Para a fibra de coco *in natura* e tratada os ensaios de adsorção foram realizados com o volume da solução de azul de metileno de 25,0 mL. Os valores de pH inicial da solução de azul de metileno foram previamente ajustados com soluções de Ácido

Clorídrico e Hidróxido de Sódio a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em medidor de pH, Modelo HI 2223-01, Marca Hanna).

4.10.3 Estudo Cinético

Ensaio de adsorção com os materiais adsorvente (diâmetro médio de partícula menor que 0,25 mm) e valores de pH inicial da solução de azul de metileno igual 8,00 foram realizados com 10,0 mg de material adsorvente e 20 mL de solução de azul e metileno (6 mg.L^{-1}), em diferentes tempos de agitação (5, 20, 40, 60 e 120 minutos). Os ensaios foram realizados com a fibra de coco, bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado e casca de laranja *in natura*. Para a fibra de coco *in natura* e tratada os ensaios de adsorção foram realizados com o volume da solução de azul de metileno de 25,0 mL. Para avaliar o processo cinético de adsorção, foram aplicados os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, difusão intrapartícula e quimiossorção.

4.10.4 Efeito da quantidade do material adsorvente

Ensaio de adsorção com os materiais adsorvente (diâmetro médio de partícula menor que 0,25 mm), pH inicial da solução de azul de metileno igual 8,00 foram realizados com diferentes massas do material adsorvente (2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 e 80,0 mg) e 50 mL de solução de azul e metileno (6 mg.L^{-1}), tempo de agitação conforme Tabela 6. Os ensaios foram realizados com a fibra de coco, bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado e casca de laranja *in natura*. Para a fibra de coco *in natura* e tratada os ensaios de adsorção foram realizados com o volume da solução de azul de metileno de 25,0 mL.

Tabela 6 – Tempo de agitação utilizado na avaliação do efeito da quantidade do adsorvente.

Material adsorvente		Tempo de agitação/ min
Casca de Laranja	<i>in natura</i>	40
	<i>in natura</i>	20
Bagaço de cana-de açúcar	HCl	40
	NaOH	40
	Hexano	20
	<i>in natura</i>	60
Fibra de coco verde	HCl	60
	NaOH	60
	Hexano	40
	<i>in natura</i>	60

4.10.5 Construção de isotermas de adsorção

Ensaio de adsorção em triplicata, com os materiais adsorvente (diâmetro médio de partícula menor que 0,25 mm), pH inicial da solução de azul de metileno igual a 8,00 foram realizados com 50 mL de solução em diferentes concentrações (6,0; 12,0; 18,0; 24,0; 28,0; 32,0; 36,0; 40,0; 44,0 e 48,0 mg.L⁻¹). O tempo de agitação, massa do material adsorvente estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições experimentais para ensaios de adsorção utilizados no estudo das isotermas.

Material adsorvente		Tempo de agitação */ min	Massa do adsorvente/ *mg
Casca de Laranja	<i>in natura</i>	40	20
	<i>in natura</i>	20	40
Bagaço de cana-de açúcar	Hexano	40	20
	NaOH	40	20
	HCl	40	20
Fibra de coco verde	<i>in natura</i>	60	10
	HCl	60	10
	NaOH	60	10
	Hexano	40	20

*parâmetros otimizados

Foram calculados os valores de C_e que é quantidade de soluto adsorvido na fase fluida (mg.L^{-1}) e q_e quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg.g^{-1}) e os modelos de Langmuir e Freundlich.

4.11 Caracterização dos materiais adsorventes

4.11.1 Ponto de carga zero (PCZ)

A avaliação do pH_{PCZ} foi realizada em duplicata adicionando 20 mg dos materiais adsorventes (diâmetro médio de partícula menor que 0,25 mm) em 20 mL de solução aquosa de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em diferentes valores de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustado com soluções de HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Após 24 h de agitação, em temperatura ambiente, as soluções foram filtradas e o pH final da solução foi avaliado.

4.11.2 Espectroscopia de infravermelho médio

O espectro na região do infravermelho médio dos materiais adsorventes *in natura* e tratados (diâmetro médio de partícula menor que 0,25 mm), foram obtidos empregando um Espectrofotômetro de Infravermelho por transformada Fourier, Marca Shimadzu, Modelo FTIR Prestige-21. Amostras do material adsorvente foram prensadas na forma de pastilha de KBr na proporção de 100:1 KBr/ amostra. A análise foi realizada na faixa de números de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.11.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microfotografia da estrutura física das amostras dos materiais adsorvetes *in natura* e tratados antes da adsorção foram obtidas em Microscópio

Eletrônico de Varredura Modelo JSM-6610 da marca Jeol equipado com EDS (Espectrômetro de Raios-X de energia dispersiva) do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), no Instituto de Física, da Universidade Federal de Goiás, em Goiânia-GO.

4.11.4 Difractometria de Raios-X

As medidas de difração de raios-X, dos materiais adsorvente, com diâmetro médio de partícula menor que 0,25 mm, foram obtidas com um Difractômetro de Raio X da marca Shimadzu, modelo XRD-6100, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e um intervalo de 2θ varrido de 5° a 80° . A voltagem e a corrente aplicadas foram 40 kV e a corrente de 30 mA, respectivamente. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

5 Resultados e Discussões

5.1 Caracterização dos materiais adsorventes

A capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada principalmente pelas suas propriedades texturais. A química da superfície de um adsorvente é igualmente importante para sua capacidade, particularmente na adsorção de soluções (YOUSSEF *et al.*, 2004). Desta forma, a caracterização dos adsorventes torna-se importante, uma vez que sua aplicação industrial se baseia tanto em suas características texturais, quanto em sua estrutura química (CARVALHO, 2013). Os materiais adsorventes foram caracterizados avaliando parâmetros como teor de umidade, análise granulométrica, pH no ponto de carga zero e técnicas como Espectroscopia de infravermelho, Microscopia eletrônica de varredura e Difração de raios X.

5.1.1 Teor de água livre e análise granulométrica

A umidade dos resíduos agroindustriais (Tabela 8) foi determinada por gravimetria, com base na perda em massa sofrida pelos materiais adsorventes quando aquecidos em condições na qual a água é removida.

Tabela 8 – Resultados da porcentagem de umidade dos resíduos agroindustriais.

Material	Umidade/%
Casca de Laranja	67,74 ± 0,90
Bagaço de cana-de açúcar	70,83 ± 0,15
Fibra de coco verde	55,34 ± 3,89

Os resultados do teor de água livre, permitiram verificar que o bagaço de cana-de-açúcar, possui maior porcentagem de umidade, proporcionando um rendimento em massa de material seco menor que os demais resíduos

agroindustriais, enquanto que a fibra de coco verde apresentou menor valor de umidade e, portanto, dentre os resíduos agroindustriais avaliados, possui o maior rendimento em matéria seca.

Os resíduos agroindustriais, secos e triturados, foram submetidos a análise granulométrica (Tabela 9) que consistiu no peneiramento, e posterior passagem material sólido retido por uma série de peneiras padrões (ABNT), em ordem crescente de malha.

Tabela 9 – Análise granulométrica.

Material	Peneira (Mesh;Tyler)	D_m/ mm	Fração retida / %	IC
Casca de Laranja	“+9”	> 2,00	0,00	0,00
	“-9+20”	1,425	12,81	1,65
	“-20+32”	0,670	19,41	2,70
	“-32+60”	0,375	41,35	2,95
	“-60”	< 0,250	19,23	2,58
Bagaço de cana-de açúcar	“+9”	> 2,00	1,88	1,27
	“-9+20”	1,425	23,37	2,33
	“-20+32”	0,670	21,37	1,45
	“-32+60”	0,375	17,29	1,54
	“-60”	< 0,250	35,61	2,24
Fibra de coco verde	“+9”	> 2,00	12,51	0,50
	“-9+20”	1,425	17,00	11,90
	“-20+32”	0,670	16,16	8,60
	“-32+60”	0,375	17,74	3,30
	“-60”	< 0,250	20,59	0,43

IC: Intervalo de confiança da média a nível de confiabilidade de 0,05; D_m: diâmetro médio da partícula.

A análise granulométrica é um importante parâmetro utilizado na caracterização dos materiais adsorventes, pois o tamanho das partículas pode influenciar o processo de adsorção, além de ser um parâmetro que influencia o

custo de operação de um processo de tratamento por adsorção, sendo que vários materiais apresentam uma melhor capacidade de adsorção com um tamanho de partícula menor, conseqüentemente, a superfície de contato entre o adsorbato e a fase líquida também tem um papel importante neste processo (TARLEY; ARRUDA, 2004). Os resultados da análise granulométrica estão descritos abaixo na Tabela 9.

Verifica-se que dentre os resíduos agroindustriais avaliados, a casca de laranja apresentou um maior rendimento, para uma granulometria específica, 41,35% de partículas com diâmetro médio de partícula (D_m) de 0,375 mm em relação aos demais resíduos agroindustriais. O bagaço de cana-de-açúcar apresentou 35,61% de partículas com $D_m < 0,250$ mm e a fibra de coco verde apresentou 20,59% das partículas com $D_m < 0,250$ mm.

5.1.2 Ponto de carga zero (PCZ)

Os mecanismos relacionados ao processo de adsorção ainda não são completamente compreendidos, pois envolvem vários processos de interação, os quais podem depender ou não do metabolismo celular (MIMURA *et al.*, apud GORGULHO, 2010). No entanto, em geral, aceita-se que a superfície do material adsorvente tem um papel importante qualquer que seja o processo de adsorção envolvido. Os adsorventes lignocelulósicos são formados basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. Essas substâncias apresentam grupos funcionais tais como hidroxilas, carbonilas, carboxilas, metoxilas etc. os quais podem constituir sítios ativos, sendo estes responsáveis pela carga superficial das partículas devido à dissociação dos grupos funcionais presentes (MONTEIRO, 2010).

A fibra de coco verde, o bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja representam materiais adsorventes que não envolvem metabolismo celular no processo de adsorção, mas que tem sido relacionado com a capacidade de troca iônica, quelação e adsorção física (ROCHA *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2012; NEMR *et al.*, 2009). Estes mecanismos, de forma geral, envolvem grupos superficiais que em meio aquoso podem atuar na captura e retenção de espécies catiônicas. Tais grupos podem ser modificados em meio aquoso pela variação do pH, o que afeta o processo de adsorção (GORGULHO *et al.*, 2006). Neste sentido, para avaliar a carga superficial líquida dos materiais adsorventes *in natura* e tratado foi realizado um estudo do comportamento ácido-básico, em meio aquoso, onde foram obtidos os valores do pH final em função do pH inicial da fase aquosa (Figura 17, Figura 19 e Figura 20).

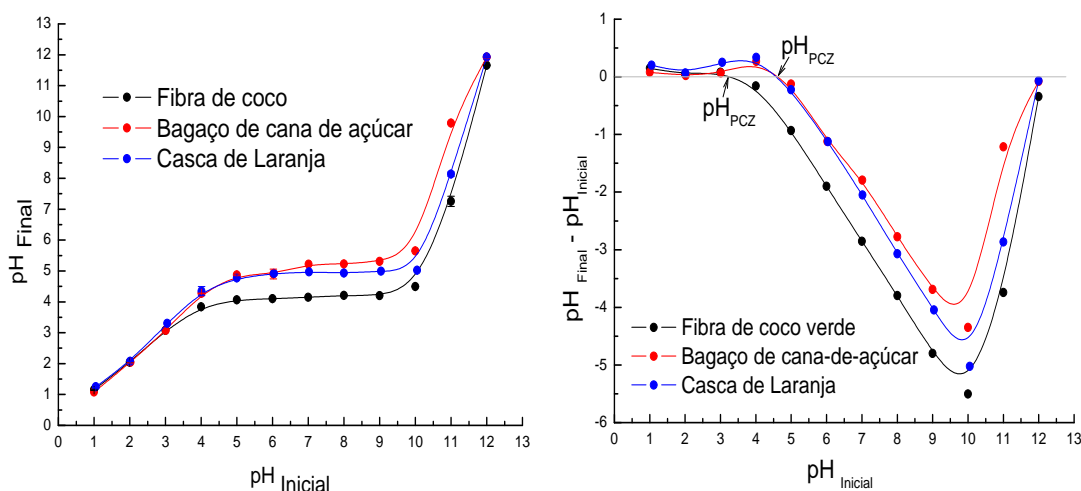


Figura 17 – Ponto de Carga Zero dos materiais adsorventes *in natura*.

Observando o comportamento do pH final em função do pH inicial da fase aquosa, em todos os materiais adsorventes, para a faixa de pH inicial da fase aquosa, aproximadamente entre 1,00 e 4,00 verifica-se carga superficial líquida positiva nos materiais adsorventes. Nesse sentido, quando o material adsorvente

está em contato com uma solução líquida com pH abaixo do pH_{PCZ} , a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Neste caso, os adsorventes são mais eficazes para a remoção, por exemplo, de corantes aniônicos.

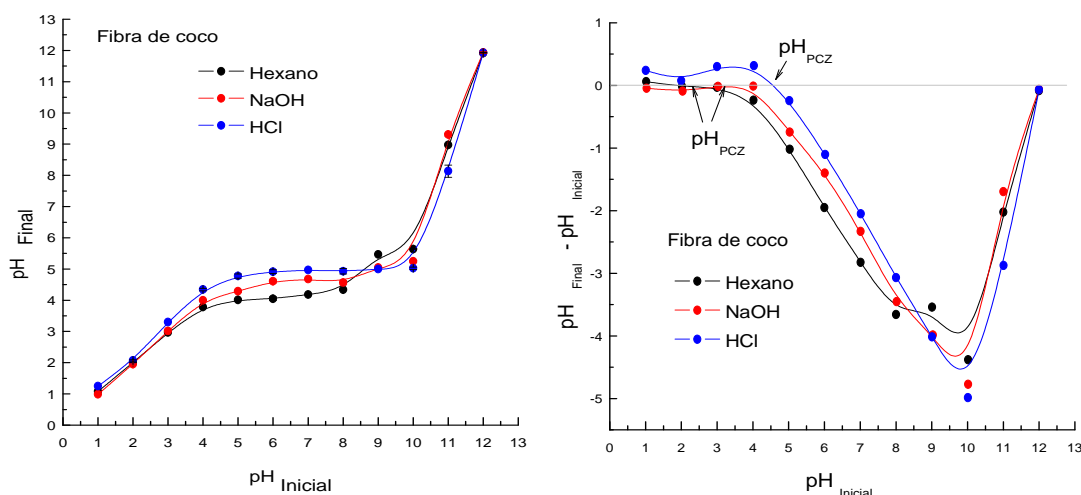


Figura 18 – Ponto de Carga Zero da fibra de coco verde tratada.

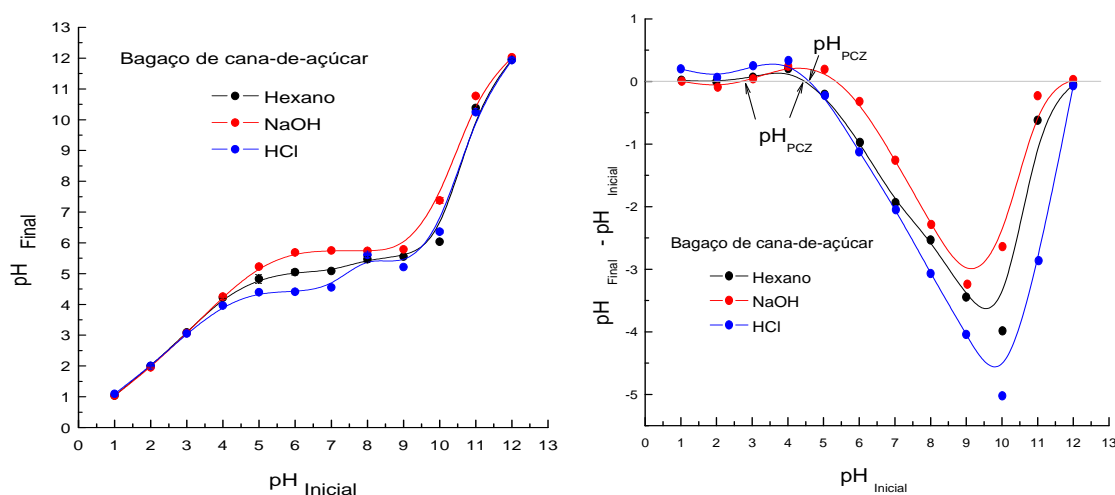


Figura 19 – Ponto de Carga Zero do Bagaço de cana-de-açúcar tratado.

Para valores de pH inicial maiores que 10,00 verifica-se carga superficial líquida negativa nos materiais adsorventes e, adsorve, preferencialmente, cátions. Este processo pode ser explicado pela atração eletrostática entre a carga gerada na

superfície do material adsorvente e o grupo aniônico ou catiônico da solução. Portanto, o adsorvente é indicado para a remoção de corantes catiônicos em específico o azul de metileno. Para valores de pH inicial aproximadamente entre 4,00 e 10,00 verifica-se uma carga superficial líquida neutra nos materiais adsorventes, região esta onde se encontra o pH_{PCZ} .

O pH da solução, em específico para os materiais adsorventes lignocelulósicos, influencia no equilíbrio de dissociação de grupos funcionais, sendo que se o pH da solução estiver acima do pH_{PCZ} do material adsorvente, os grupos funcionais deste apresentará cargas predominantemente negativas. Assim, exibirá um comportamento de atrair cátions, enquanto que se a solução estiver num pH abaixo do pH_{PCZ} , os grupos funcionais não estarão dissociados e provavelmente protonados, ou seja, em condições muito ácidas o material apresentará um comportamento de atrair ânions (YOUSSEF; 2004).

Os valores do pH_{PCZ} , foram obtidos de acordo com Regalbuto e Robles (2004), e correspondem ao pH inicial da fase aquosa onde a diferença entre o $pH_{final} - pH_{inicial}$ da fase aquosa é igual a zero. Os valores do pH_{PCZ} para os diferentes materiais adsorventes estudados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores pH_{PCZ} para materiais adsorvente *in natura* e tratado.

Material adsorvente		pH_{PCZ}
Casca de Laranja	<i>in natura</i>	4,56
	<i>in natura</i>	4,60
Bagaço de cana-de açúcar	Hexano	4,46
	NaOH	5,35
	HCl	4,58
Fibra de coco verde	<i>in natura</i>	3,22
	HCl	4,67
	NaOH	3,99
	Hexano	1,67

Os materiais submetidos aos diferentes tratamentos não apresentaram alterações significativas quanto ao valor do pH_{PCZ} , exceto para fibra de coco verde tratado com hexano que apresentou um valor menor. Verifica-se que o pH do ponto de carga zero, para os materiais adsorventes *in natura* e tratados, indicam uma propensão destes materiais em possuir carga superficial líquida negativa no pH de trabalho 8,00 favorecendo a adsorção do corante catiônico azul de metileno.

5.1.3 Espectroscopia de infravermelho

O fenômeno da adsorção ocorre devido à presença de grupos funcionais que constituem o material adsorvente. Desta forma, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) para elucidar os grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura do adsorvente. Esses grupos são responsáveis pelas propriedades adsorptivas, no que tange a capacidade desses adsorventes na remoção do corante azul de metileno.

Os espectros de infravermelho da fibra de coco verde (Figura 20), bagaço de cana-de-açúcar (Figura 21) *in natura* e tratada e casca de laranja *in natura* (Figura 22), apresentam perfil de bandas de absorção característico dos grupos funcionais constituintes de celulose, hemicelulose e lignina.

Os espectros no infravermelho para fibra de coco verde *in natura* e tratado (Figura 20) apresentam uma banda intensa em 3408 cm^{-1} que é atribuída às vibrações de estiramento, da ligação (OH), pertencentes à estrutura da celulose e hemicelulose, que se constitui no principal componente dos materiais lignocelulósicos (YANG *et al.*, 2007; JU *et al.*, 2011). As bandas ocasionadas pelos estiramentos em aproximadamente 2927 cm^{-1} , (C–H), e bandas localizadas em 1326 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do grupo $-\text{CH}_2$ presentes na celulose e

hemicelulose (CAO; TAN, 2004). A presença das bandas em 1514, 1449 e 1610 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos (C=C) de grupos aromáticos isolados da lignina (STEWART, 1998).

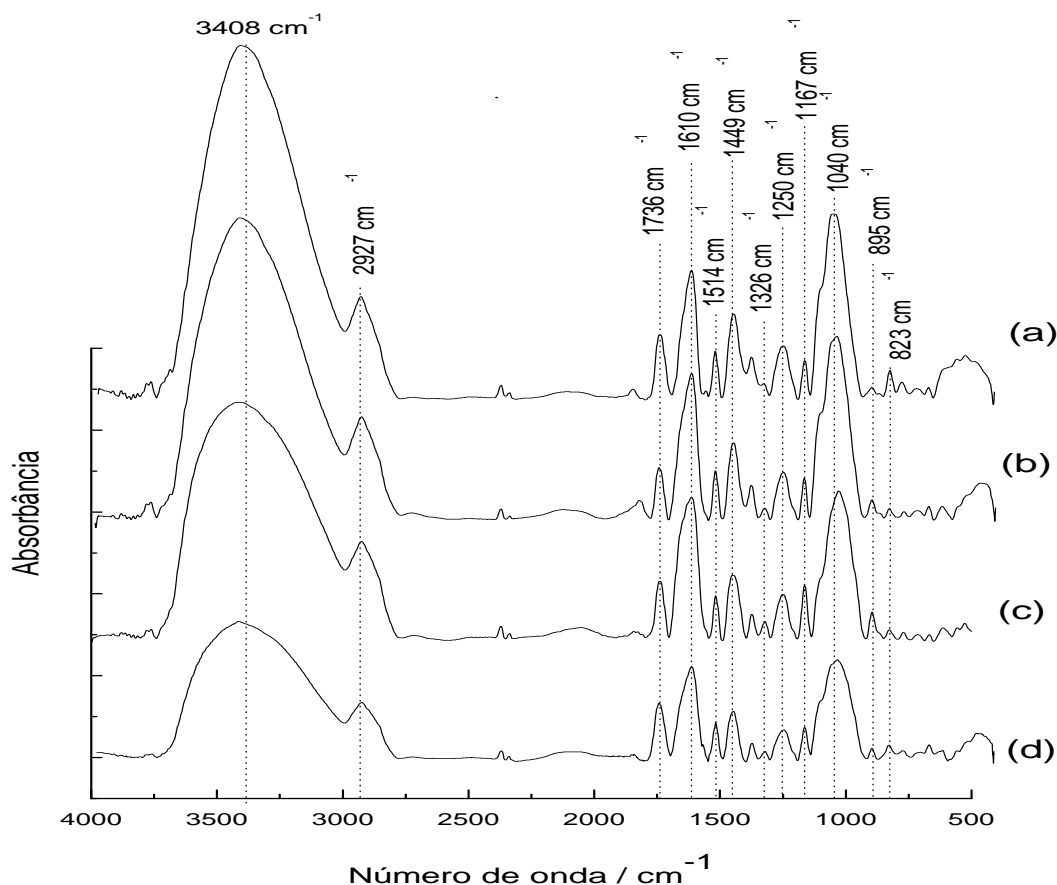


Figura 20 – Espectros no infravermelho da fibra de coco verde. In natura (a); tratado com HCl 0,1 mol.L⁻¹(b); tratado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹(c) tratado com Hexano (d).

Já as vibrações na região de 1736 cm^{-1} correspondem ao estiramento da carbonila (HOAREAU, 2004). A banda em 1250 cm^{-1} é atribuída às vibrações (C–O) de ésteres, éteres, ou grupos fenóis. A banda que surge em 1040 cm^{-1} é designada para (C–O) de álcoois primários. A banda de absorção em 895 cm^{-1} e característica das ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ (GUPTA *et al.*, 1987); a banda presente em 823 cm^{-1} é indicativa da presença de unidades de p-hidroxifenil (FAIX, 1991) um dos precursores da lignina e as bandas localizadas em 1167 cm^{-1}

derivam do estiramento do grupo C-O-C de ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ (OH, 2005).

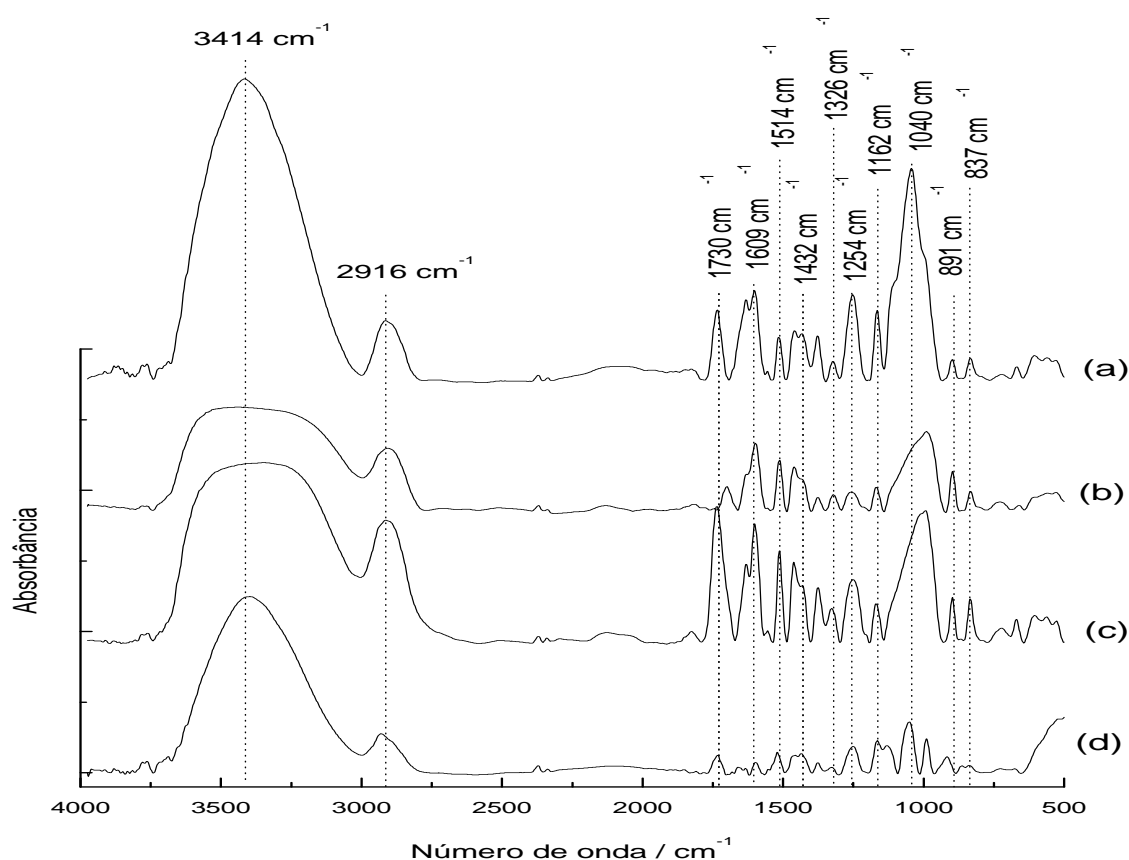


Figura 21 – Espectro no infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar. *In natura* (a); tratado com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (b); tratado com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (c) tratado com Hexano (d).

Os espectros no infravermelho para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado (Figura 21) apresentam uma banda em 3414 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações de estiramento, da ligação (OH), pertencentes à estrutura da celulose e hemicelulose, (YANG *et al.*, 2007; JU *et al.*, 2011). As bandas ocasionadas pelos estiramentos em aproximadamente 2927 cm^{-1} , (C-H), e bandas localizadas em 1326 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do grupo $-\text{CH}_2$ presentes na celulose e hemicelulose (CAO; TAN, 2004). A presença das bandas em 1514 , 1432 e 1609 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos (C=C) de grupos aromáticos isolados da lignina (STEWART, 1998).

Já as vibrações na região de 1730 cm^{-1} correspondem ao estiramento da carbonila (HOAREAU, 2004). A banda em 1254 cm^{-1} é atribuída às vibrações (C–O) de ésteres, éteres, ou grupos fenóis.

A banda que surge em 1040 cm^{-1} é designada para (C–O) de álcoois primários. A banda de absorção em 891 cm^{-1} é característica das ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ (GUPTA *et al.*, 1987); a banda presente em 837 cm^{-1} é indicativa da presença de unidades de p-hidroxifenil (FAIX, 1991) um dos precursores da lignina e as bandas localizadas em 1162 cm^{-1} derivam do estiramento do grupo C–O–C de ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ (OH, 2005).

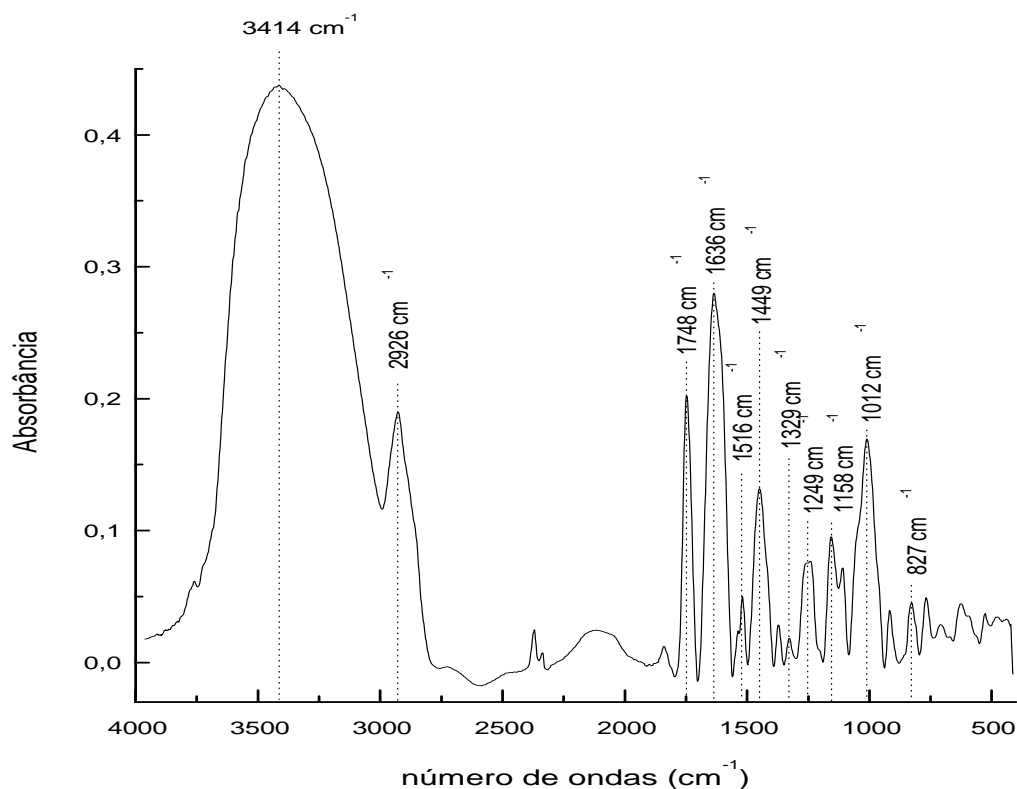


Figura 22 – Espectro no infravermelho da casca de laranja *in natura*.

Os espectros no infravermelho para a casca de laranja *in natura* (Figura 22), apresentam uma banda em 3416 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações de estiramento, da ligação (OH), pertencentes à estrutura da celulose e hemicelulose,

(YANG *et al.*, 2007; JU *et al.*, 2011). As bandas ocasionadas pelos estiramentos em aproximadamente 2926 cm^{-1} , (C–H), e bandas localizadas em 1329 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do grupo $-\text{CH}_2$ presentes na celulose e hemicelulose (CAO; TAN, 2004). A presença das bandas em 1516 , 1449 e 1636 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos (C=C) de grupos aromáticos da lignina (STEWART, 1998).

Já as vibrações na região de 1748 cm^{-1} correspondem ao estiramento da carbonila (HOAREAU, 2004). A banda em 1249 cm^{-1} é atribuída às vibrações (C–O) de ésteres, éteres, ou grupos fenóis.

A banda presente em 827 cm^{-1} é indicativa da presença de unidades de p-hidroxifenil (FAIX, 1991) um dos precursores da lignina e as bandas localizadas em 1158 cm^{-1} derivam do estiramento do grupo C–O–C de ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ (OH, 2005). A banda presente em 1012 cm^{-1} deve ser originada do estiramento de C–O em celulose, hemicelulose e lignina, ou estiramento de C–O–C em celulose e hemicelulose (JU *et al.*, 2011).

Desta forma é possível observar que os principais grupos oxigenados presentes na fibra de coco verde, bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado e casca de laranja *in natura* estão distribuídos na forma de ésteres, éteres, álcoois e fenóis. Os materiais adsorventes tratados (fibra de coco verde e bagaço de cana-de-açúcar) não apresentaram modificações nas intensidades das bandas características dos grupos funcionais identificados nos materiais *in natura*, como pode ser observado nos espectros (Figuras 20, 21 e 22).

Na Tabela 11 estão descritas as principais bandas características dos grupos funcionais identificados nos materiais adsorventes em estudo.

Tabela 11 – Posição das bandas dos materiais adsorventes

Posição da banda dos materiais adsorventes			
Fibra de coco verde in natura e tratada	Bagaço de cana-de-açúcar in natura e tratado	Casca de Laranja in natura	Grupos funcionais
3408 cm ⁻¹	3414 cm ⁻¹	3416 cm ⁻¹	Ligação (OH), estrutura da celulose e hemicelulose (YANG <i>et al.</i> , 2007; JU <i>et al.</i> , 2011)
2927 cm ⁻¹	2927 cm ⁻¹	2926 cm ⁻¹	Ligação (C–H)
1326 cm ⁻¹	1326 cm ⁻¹	1329 cm ⁻¹	grupo –CH ₂ presentes na celulose e hemicelulose (CAO; TAN, 2004).
1514, 1449 e 1610 cm ⁻¹	1514, 1432 e 1609 cm ⁻¹	1516, 1449 e 1636 cm ⁻¹	estiramentos (C=C) de grupos aromáticos isolados da lignina (STEWART, 1998).
1736 cm ⁻¹	1730 cm ⁻¹	1748 cm ⁻¹	estiramento da carbonila (HOAREAU, 2004)
1250 cm ⁻¹	1254 cm ⁻¹	1249 cm ⁻¹	vibrações (C–O) de ésteres, éteres, ou grupos fenóis (GUPTA <i>et al.</i> , 1987)
1040 cm ⁻¹	1040 cm ⁻¹	-	(C–O) de álcoois primários (GUPTA <i>et al.</i> , 1987)
895 cm ⁻¹	891 cm ⁻¹	827 cm ⁻¹	característica das ligações glicosídicas β(1→4) (GUPTA <i>et al.</i> , 1987)
823 cm ⁻¹	837 cm ⁻¹	-	unidades de p-hidroxifenil (FAIX, 1991)
1167 cm ⁻¹	1162 cm ⁻¹	1158 cm ⁻¹	estiramento do grupo C-O-C de ligações glicosídicas β(1→4) (OH, 2005).
-	-	1012 cm ⁻¹	estiramento de C-O em celulose, hemicelulose e lignina, ou estiramento de C-O-C em celulose e hemicelulose (JU <i>et al.</i> , 2011).

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica é uma técnica muito útil na investigação de fibras lignocelulósicas. Essa ferramenta é capaz de fornecer informações morfológicas necessárias para se analisar a superfície desses materiais. Foram analisadas amostras dos materiais adsorventes *in natura* e tratado, antes da adsorção. As imagens de superfície ampliadas 80X, 1000X e 5000X para os materiais adsorvente podem ser visualizadas nas Figuras 23 a 31.

Analisando as imagens da Figura 23 observa-se que existem pequenas irregularidades na superfície da fibra de coco *in natura* cujas camadas de cutículas revestem a fibra com uma cobertura em formato de couraça. Essas irregularidades são “promoções” externas (cutículas) que se instalam na superfície das fibras e propiciam uma morfologia irregular.

Na Figura 24 pode-se perceber que o tratamento com hexano promoveu a retirada de parte da camada de cutícula da fibra de coco, formando uma morfologia mais lisa e regular na sua superfície, porém existem pequenas irregularidades na superfície da fibra de coco, partículas globulares se apresentam como saliências fixadas em cavidades específicas da própria fibra. Essas irregularidades são “promoções” externas (partículas globulares) que se instalam na superfície das fibras e propiciam uma morfologia irregular.

Na Figura 25, a análise das imagens para a fibra de coco verde tratada com NaOH, mostra uma morfologia lisa e regular na sua superfície, devido a ausência de cutículas. Entretanto existem pequenas irregularidades na superfície da fibra de coco, que se apresentam na forma de cavidades específicas da própria fibra, provocadas provavelmente pela retirada das partículas globulares.

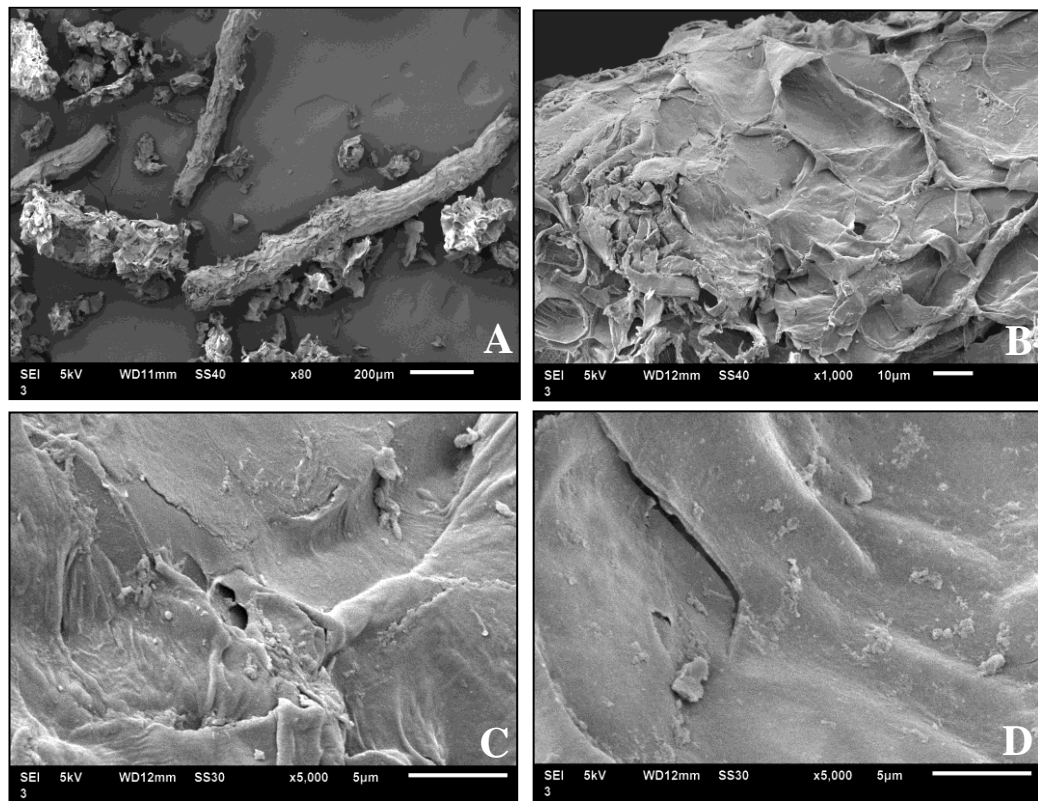


Figura 23 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para a amostra da fibra de coco verde in natura. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).

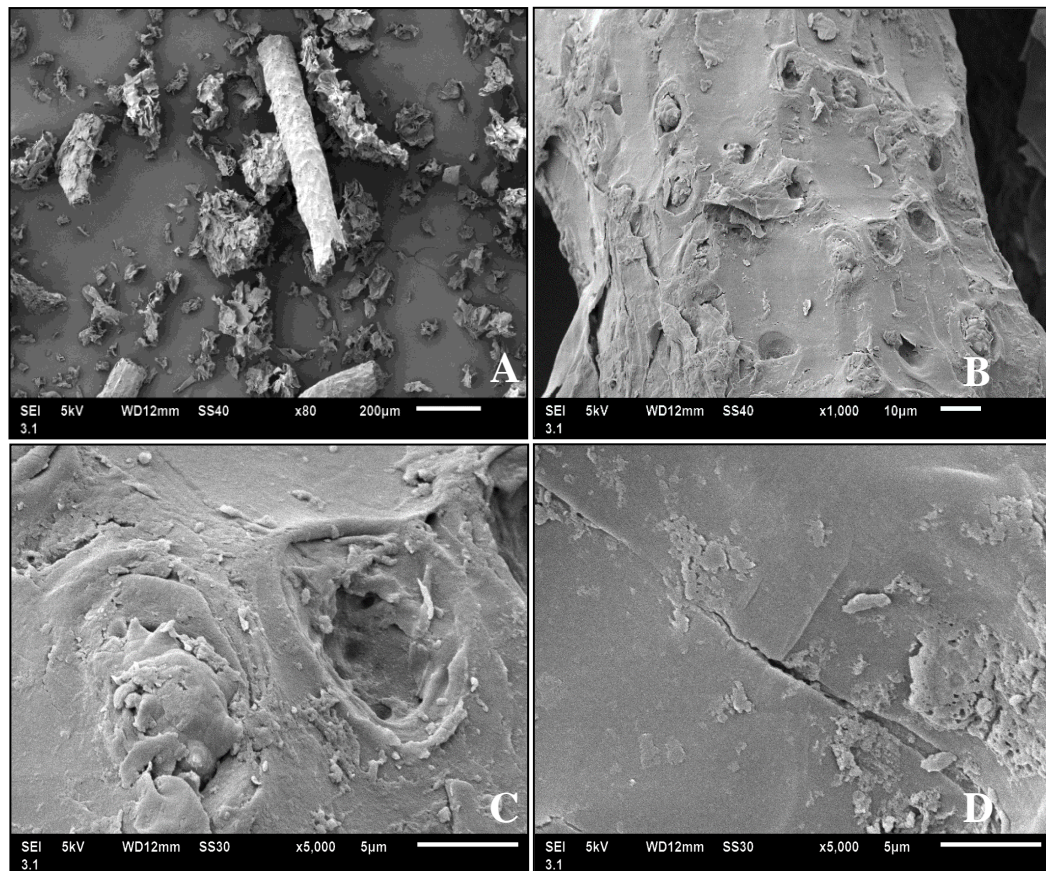


Figura 24 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para fibra de coco verde tratada com hexano. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).

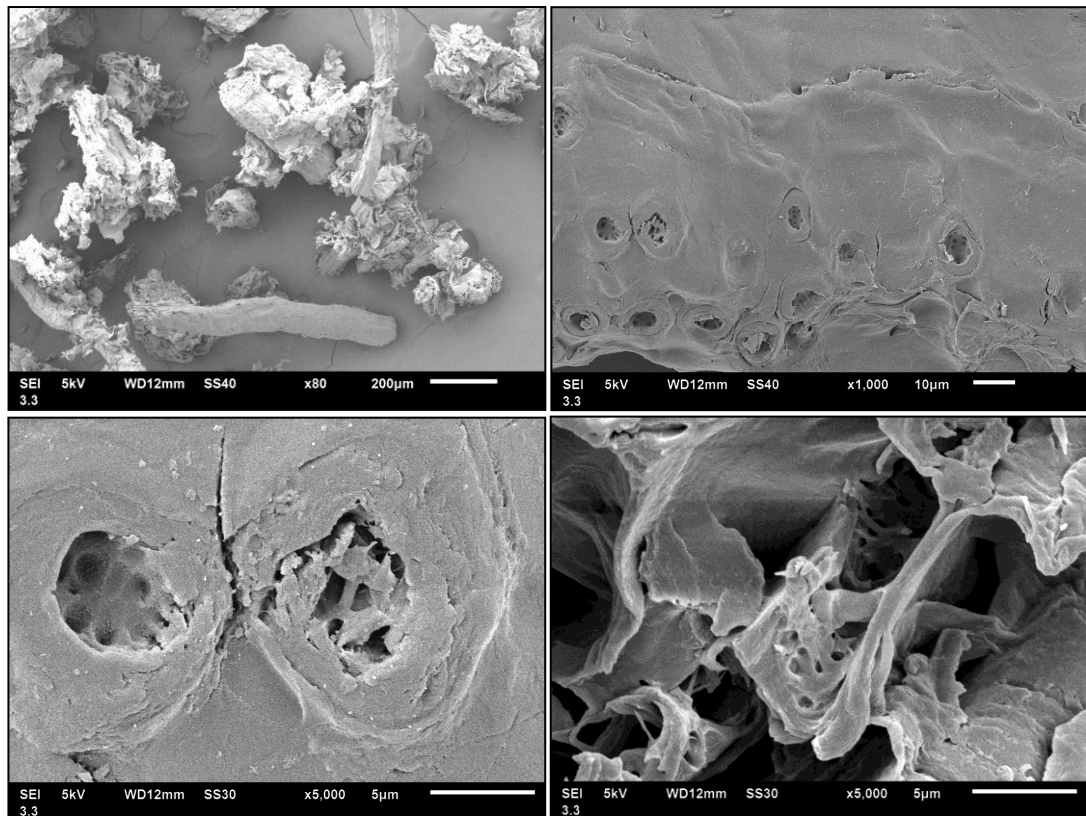


Figura 25 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para fibra de coco verde tratada com NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).

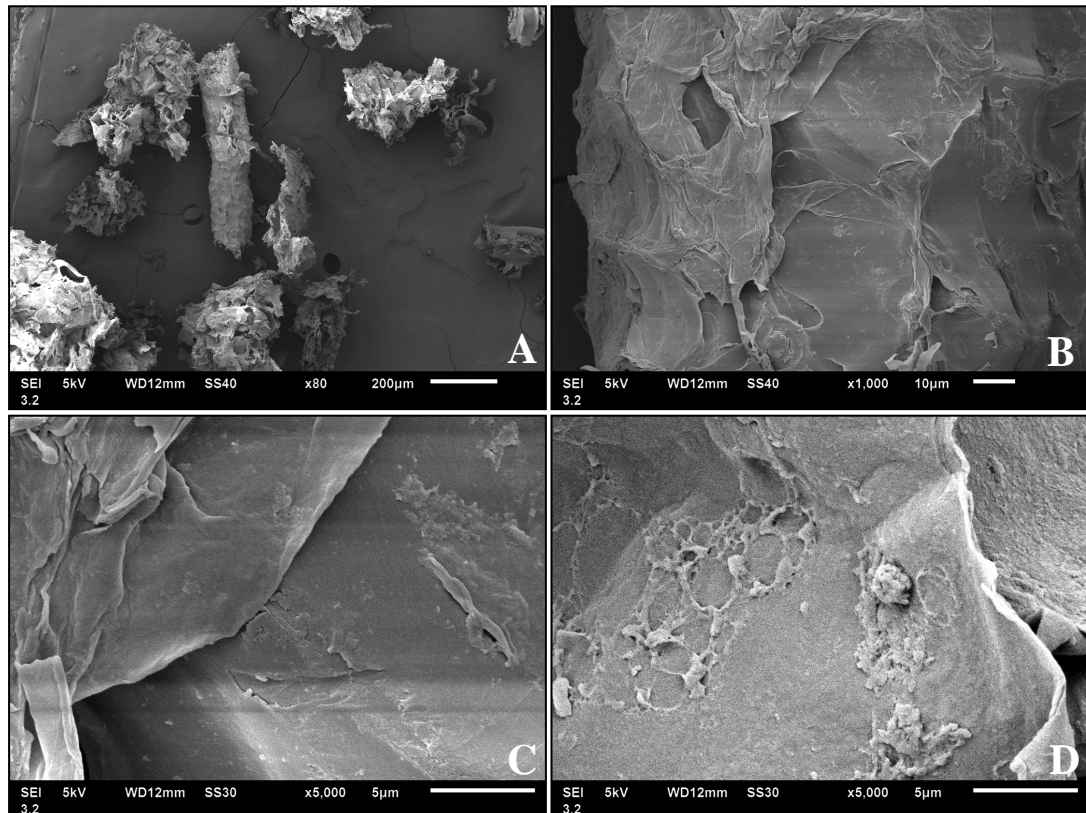


Figura 26 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para fibra de coco verde tratada com HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).

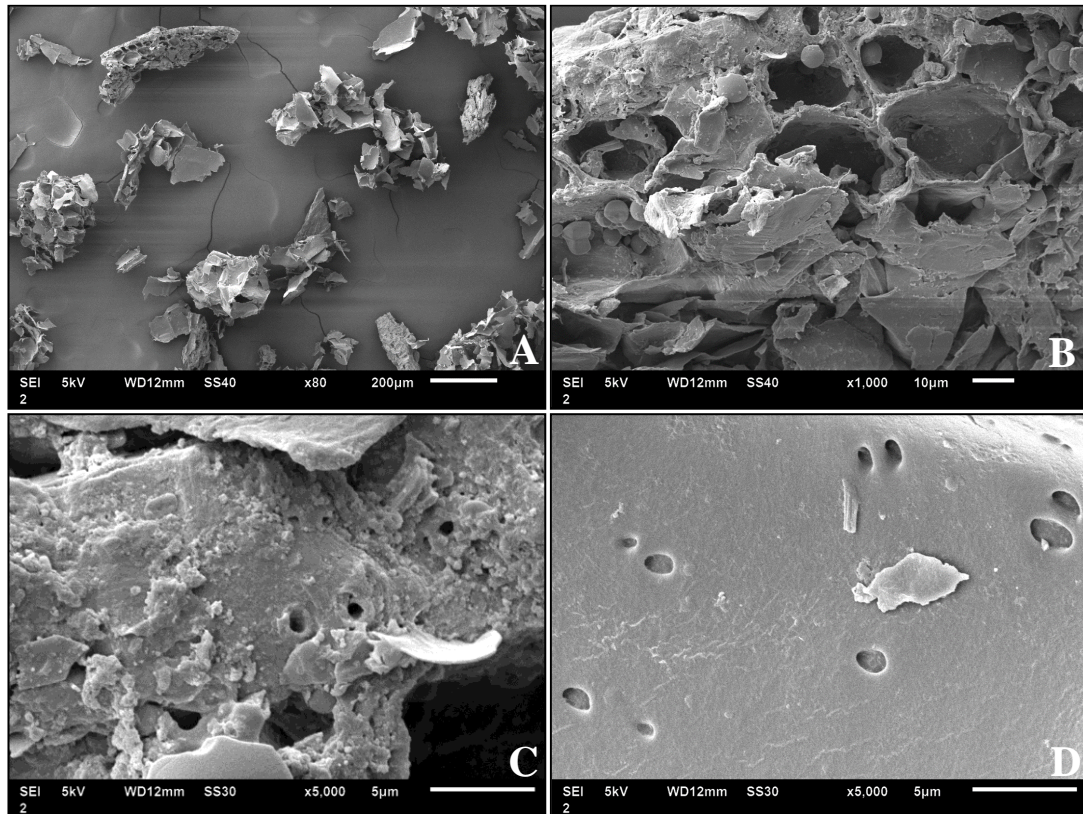


Figura 27 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para bagaço de cana-de-açúcar *in natura*. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).

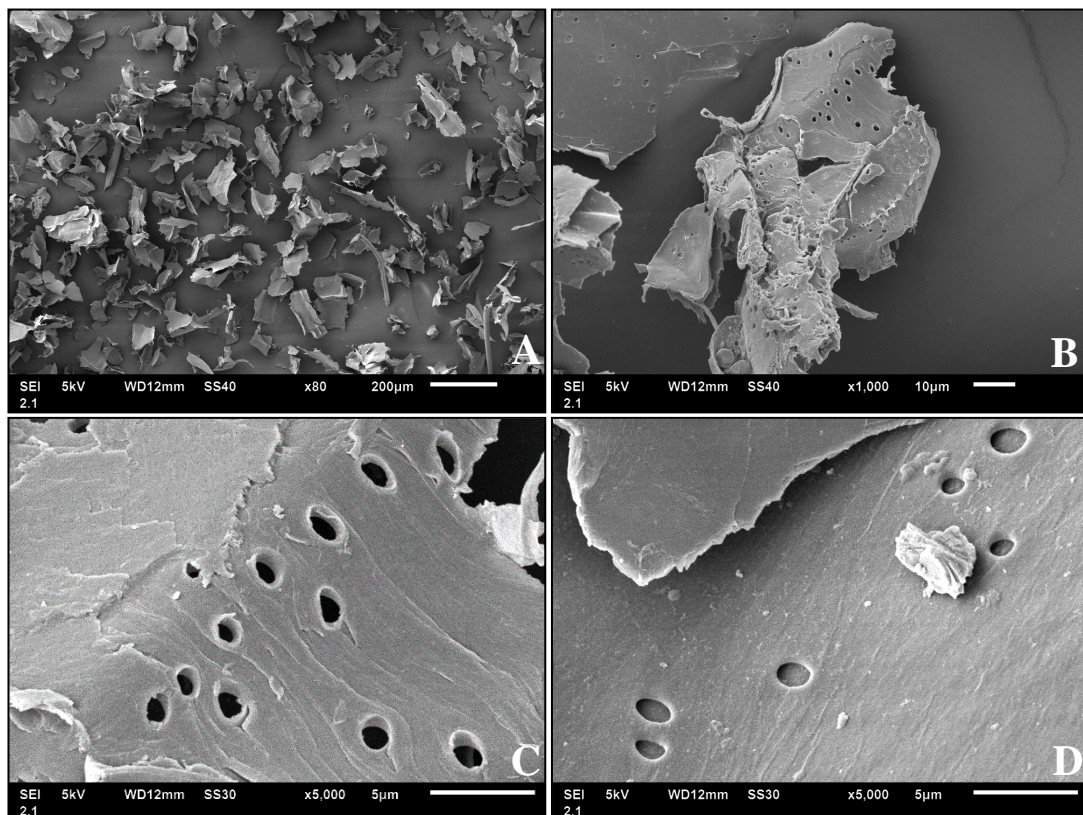


Figura 28 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para bagaço de cana-de-açúcar tratado com hexano. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).

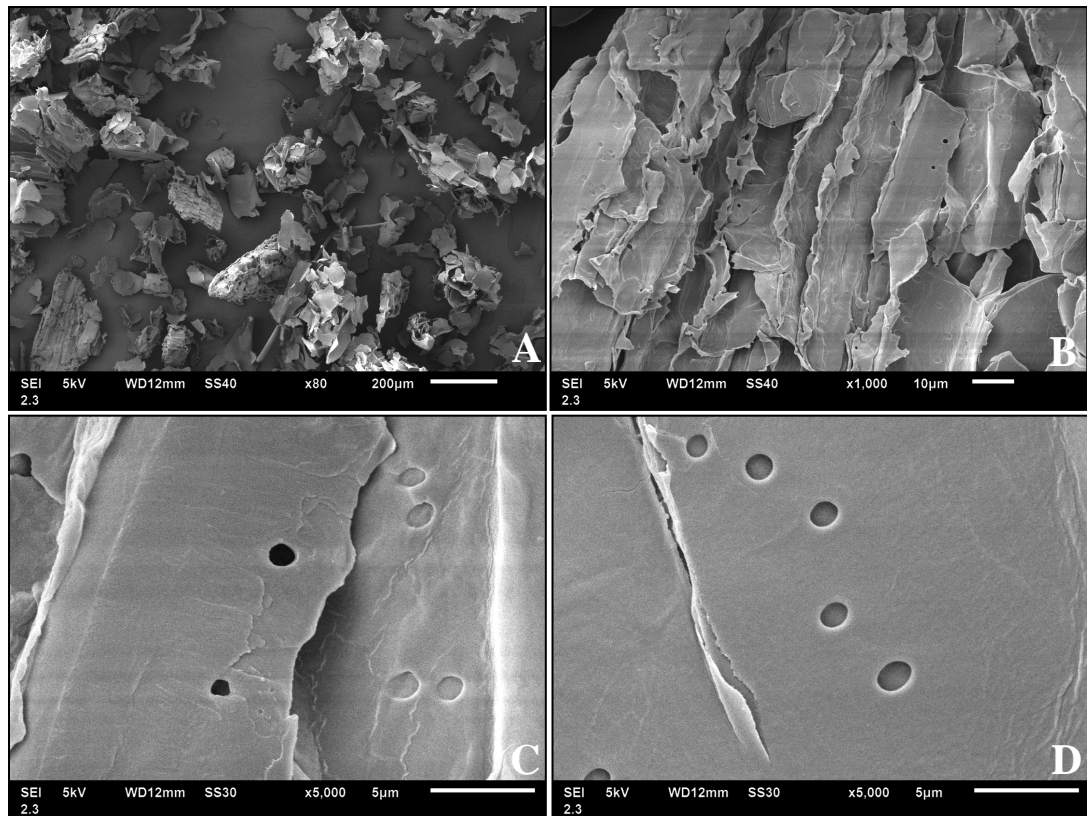


Figura 29 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para bagaço de cana-de-açúcar tratado com NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).

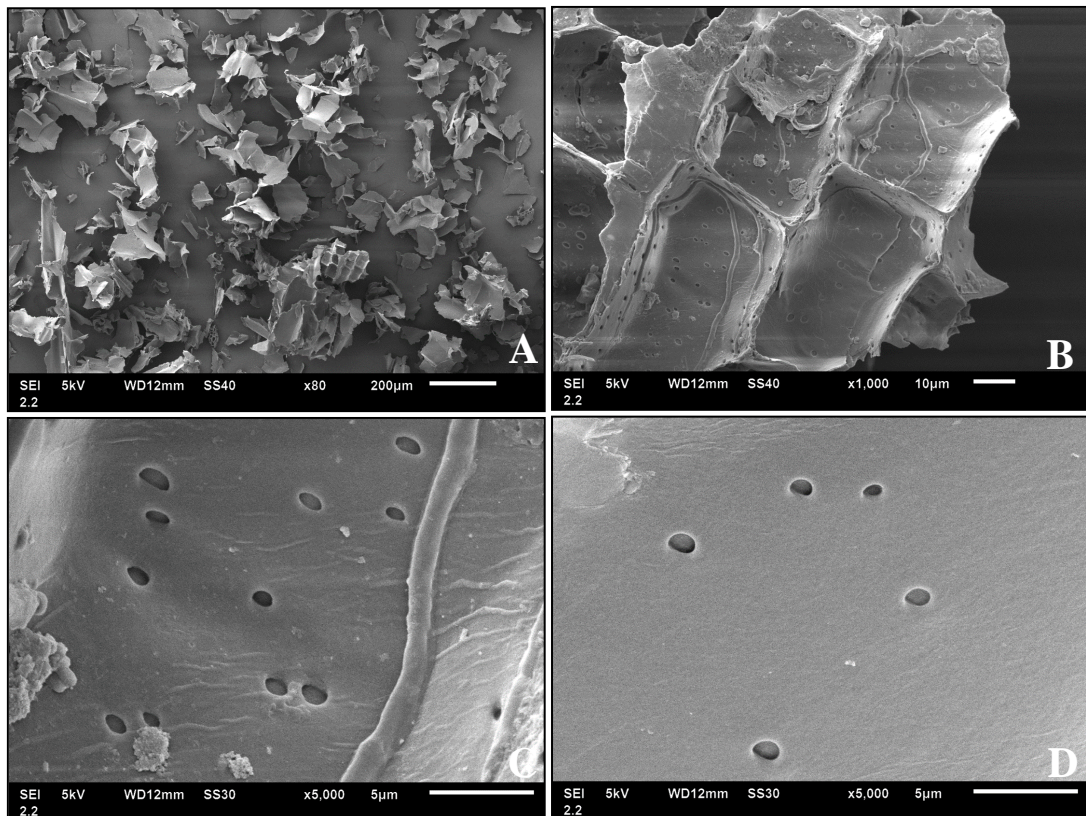


Figura 30 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para bagaço de cana-de-açúcar tratado com HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).

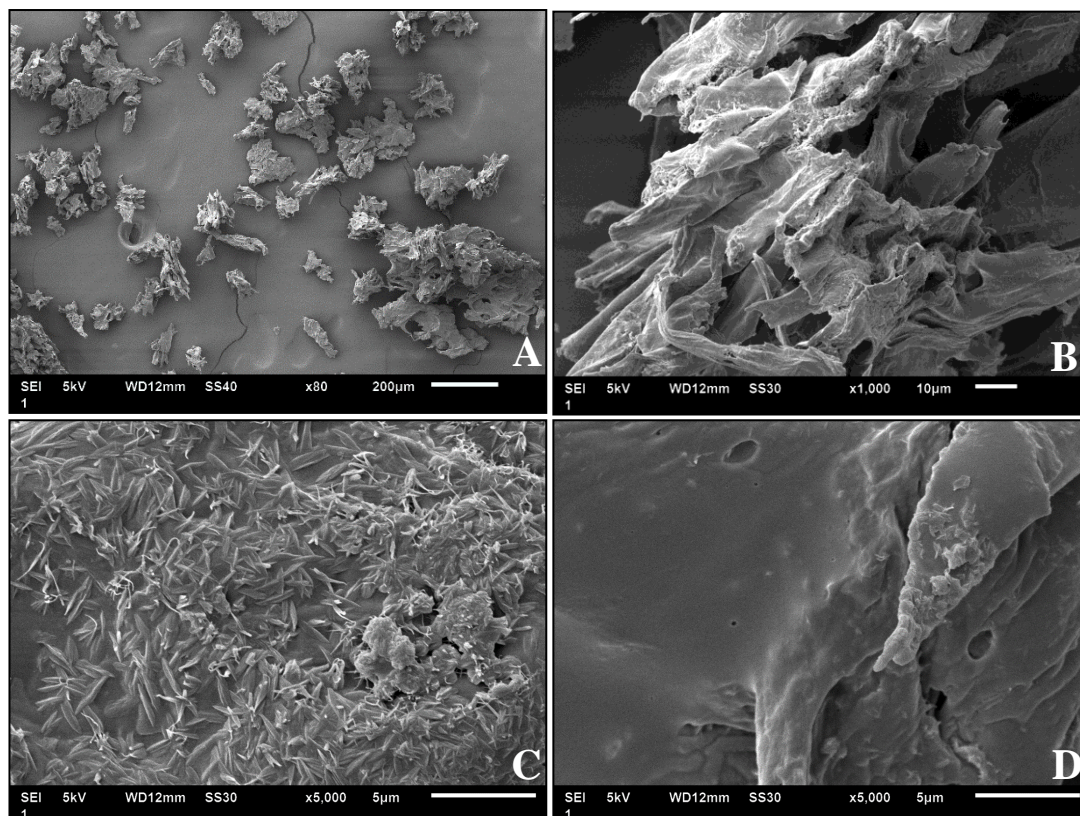


Figura 31 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura para casca de laranja in natura. Aumento: 80X (A); 1000X (B); 5000X (C) e (D).

A fibra de coco verde tratada com HCl, apresenta imagens (Figura 26), onde se verifica camadas de cutículas que revestem a fibra com uma cobertura em formato de couraça, originando uma morfologia irregular. Não são verificadas cavidades contendo partículas globulares, mas é percebido depósitos irregulares que contribuem mais ainda para a rugosidade da fibra.

As micrografias do bagaço de cana-de açúcar in natura e tratado (Figuras 27 a 30) mostram uma estrutura bastante fibrosa, formada basicamente por flocos de medula. Observa-se que a medula é fragmentada e apresenta pequenos poros (REZENDE *et al.*, 2011), sendo que para o bagaço de cana de açúcar tratado com HCl observa-se um maior número de pequenos poros.

A Figura 31 apresenta a micrografia para casca de laranja in natura. Verifica-se uma morfologia heterogênea, com regiões lisa e rugosa, e apresenta baixa quantidade de pequenos poros.

A Microscopia Eletrônica de Varredura forneceu informações morfológicas necessárias para analisar a superfície dos materiais adsorventes. Os materiais adsorventes se apresentaram com superfícies irregulares, camadas fibrosas e cavidades com pequenos poros, essas características podem estar associadas a remoção do corante azul de metileno devido a sua área superficial de contato.

5.1.5 Difração de raios X

A difratometria de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Sua principal aplicação é a identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos.

Na difração, os planos cristalinos e suas respectivas distância interplanares, assim como as densidades de átomos ao longo de cada plano, são características específicas e únicas de cada material cristalino. De acordo com estes parâmetros é gerado um padrão difratométrico, permitindo a identificação do material através das posições angulares e intensidades relativas dos feixes difratados (GUIMARÃES *et al.*, 2010).

Os espectros de difração de raios X obtido para a fibra de coco *in natura* e tratada são apresentados na Figura 32.

A fibra de coco verde *in natura* e tratada apresentou um pico intenso, próximo aos valores de $2\theta = 28^\circ$. Esse ($2\theta = 28^\circ$) corresponde ao plano cristalográfico (002) (SPINACÉ *et al.*, 2009; GUIMARÃES *et al.*, 2010). Segundo Troedec *et al.* (2008), o plano cristalográfico (002) corresponde à celulose nativa denominada celulose I.

A análise dos difratogramas de raios X indicou que as características dos sinais das fibras *in natura* e tratada foram semelhantes.

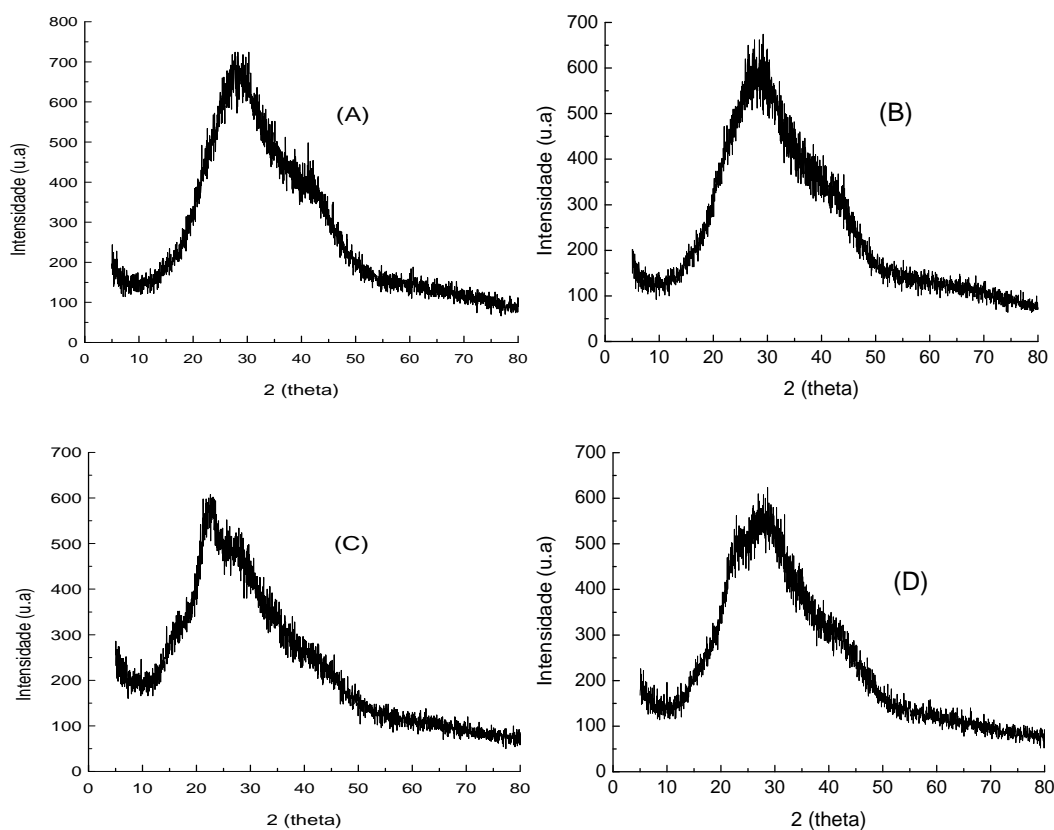


Figura 32 – Difratograma da fibra de coco verde. *in natura* (A); Tratada com: Hexano (B); NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (C); HCl 0,1 mol.L⁻¹ (D).

No entanto, os picos das fibras de coco verde tratadas apresentaram uma intensidade menor em relação aos da fibra *in natura*, indicando que ambos os tratamentos foram inadequados na remoção de parte do material amorfo constituinte da fibra, ou promoveram a remoção ou degradação da celulose nativa, diminuindo o teor de cristalinidade da amostra, o que se reflete na diminuição de intensidade do pico 002 (PIETAK, 2007).

Os espectros de difração de raios X obtidos para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado são apresentados na Figura 33. O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* apresentou regiões amorfas e cristalinas arranjadas entre si. Nos

picos em 12, 13, 19 e 25°, observa-se regiões cristalinas. Também se verifica um pico intenso e largo, próximo aos valores de $2\theta = 22^\circ$. Este ($2\theta = 22^\circ$) corresponde ao plano cristalográfico (002) (SPINACÉ *et al.*, 2009; GUIMARÃES *et al.*, 2010), corresponde à celulose nativa denominada celulose I. O mesmo comportamento é observado para o bagaço de cana-de-açúcar tratado com hexano, no entanto verifica-se ausência de picos finos de regiões cristalinas.

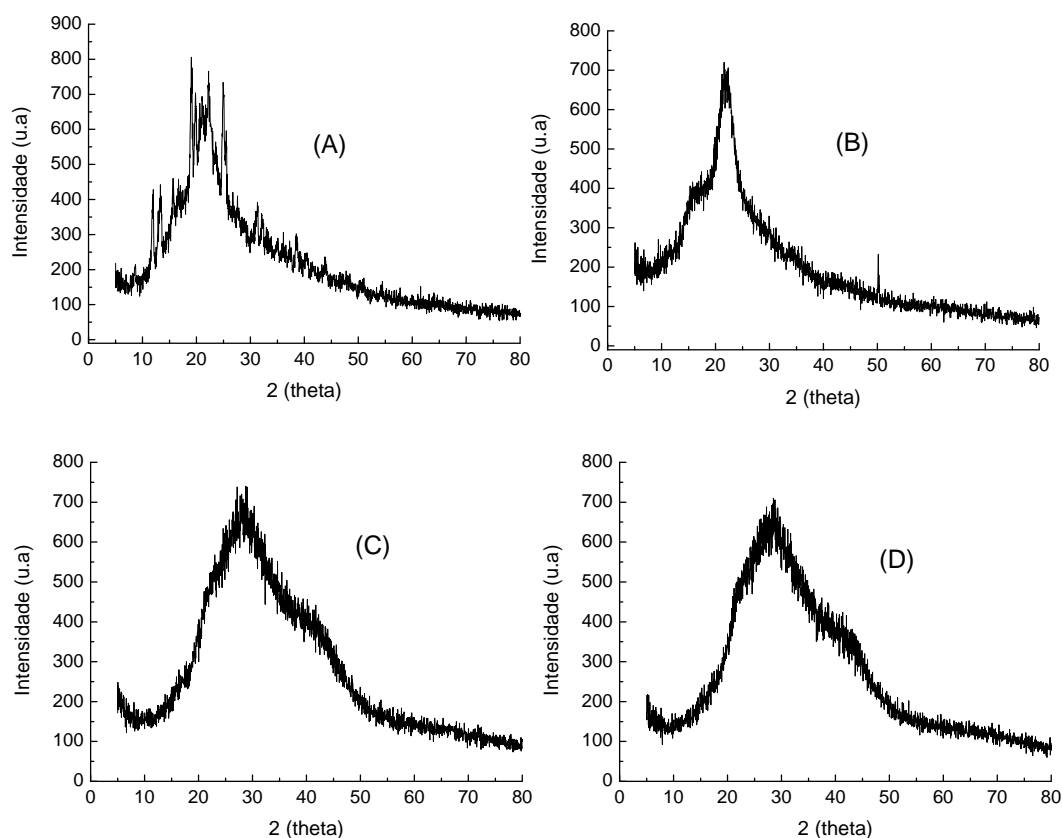


Figura 33 – Difratoograma da Bagaço de cana-de açúcar. *in natura* (A); Tratada com: Hexano (B); NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (C); HCl 0,1 mol.L⁻¹ (D).

Os difratogramas correspondentes ao bagaço de cana-de-açúcar tratado com NaOH e HCl, se verifica um pico intenso e largo, próximo aos valores de $2\theta = 28^\circ$, corresponde ao plano cristalográfico (002).

Os espectros de difração de raios X obtido para a casca de laranja *in natura* é apresentado na Figura 34. A casca de laranja *in natura* apresentou um pico largo e intenso, próximo aos valores de $2\theta = 27^\circ$, correspondente ao plano

cristalográfico (002) (SPINACÉ *et al.*, 2009; GUIMARÃES *et al.*, 2010) o qual refere-se ao plano cristalográfico da celulose nativa denominada celulose I.

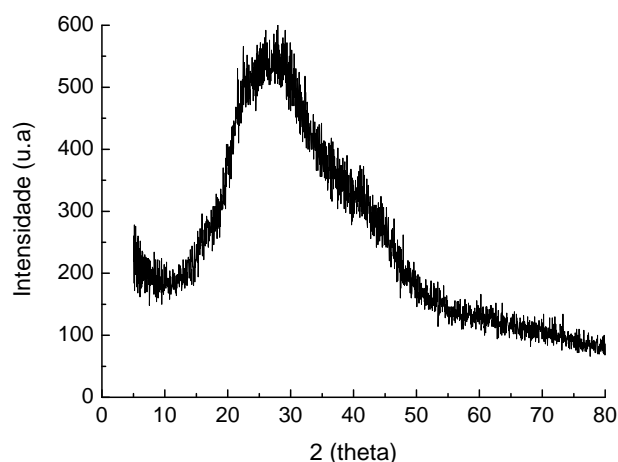


Figura 34 – Difratograma da Casca de laranja in natura.

Com os resultados obtidos no difratômetro foi possível calcular os índices de cristalinidade das fibras lignocelulósicas por meio da Equação 20 desenvolvida pelo método empírico de Segal (SEGAL *et al.*, 1959).

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (20)$$

Onde:

I_c : índice de cristalinidade em porcentagem;

I_{002} : máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino na vizinhança de $2\theta = 28^\circ$;

I_{am} : mínima intensidade do pico de difração que representa o material amorfo na região de $2\theta = 10^\circ$.

Tabela 12 – Índice de cristalinidade dos materiais adsorventes.

Material adsorvente		I_{am}	I₀₀₂	I_c (%)
Casca de Laranja	<i>in natura</i>	190	530	64,2
	<i>in natura</i>	152	634	76,0
Bagaço de cana-de-açúcar	HCl	142	628	77,4
	NaOH	132	720	81,7
	Hexano	180	668	73,1
Fibra de coco verde	<i>in natura</i>	146	690	78,8
	HCl	196	566	65,4
	NaOH	170	466	63,5
	Hexano	144	624	76,9

Entre os materiais *in natura*, a fibra de coco verde e o bagaço de cana-de-açúcar apresentaram maiores índices de cristalinidade. Com relação aos tratamentos, para o bagaço de cana-de-açúcar tratado com NaOH possui um maior índice de cristalinidade, provavelmente devido o tratamento ter provocado alterações na estrutura molecular da celulose de tal forma a aumentar o grau de organização do material. Para a fibra de coco verde, o maior índice de cristalinidade foi observado para o tratamento com hexano, provavelmente pela maior remoção de lignina e hemicelulose.

5.2 Caracterização do corante e figuras de mérito do método

O corante azul de metileno dependendo da sua concentração no meio, poderá formar agregados, formas monomérica, dimérica e polimérica deste corante. Em meio aquoso o equilíbrio de formação de agregados tende a estar deslocado no sentido de formação de agregados iônicos. Os espectros do azul de metileno na concentração de 6 mg.L^{-1} (Figura 35) apresenta uma banda máxima em aproximadamente 665 nm, correspondente à forma monomérica do corante, e um banda em torno de 610 nm, correspondente a uma transição com acoplamento vibracional, característico do corante.

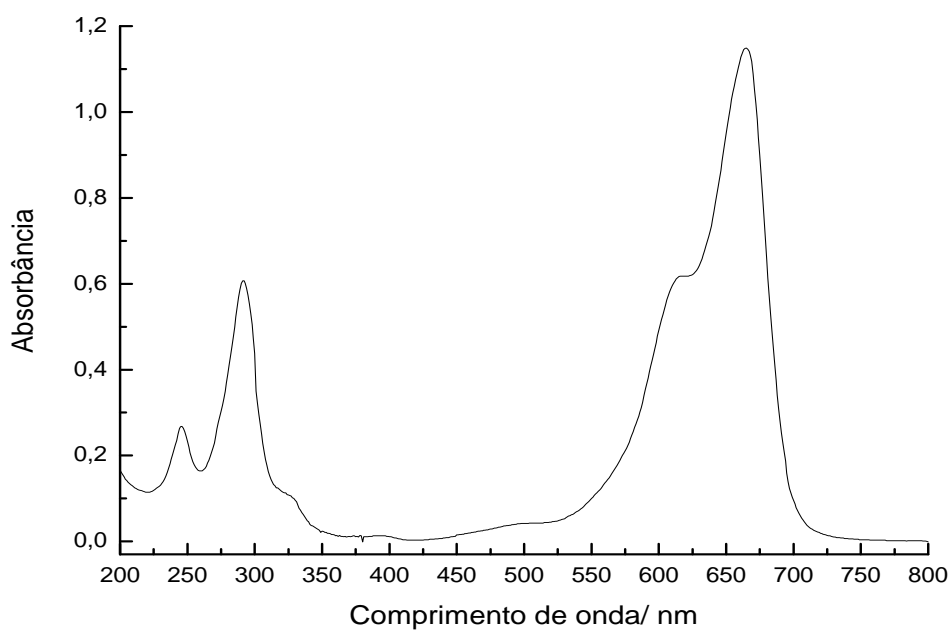


Figura 35 – Espectro de absorção da solução aquosa de azul de metileno 6 mg.L^{-1}

Uma vez determinado o comprimento de onda de absorção máxima para o corante, uma curva analítica padrão foi obtida a partir leitura da absorção de luz em $\lambda_{\text{máximo}} = 665 \text{ nm}$, de soluções padrões de azul de metileno em $\text{pH} = 8,00$ (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; e 10 mg L^{-1}) (Figura 36).

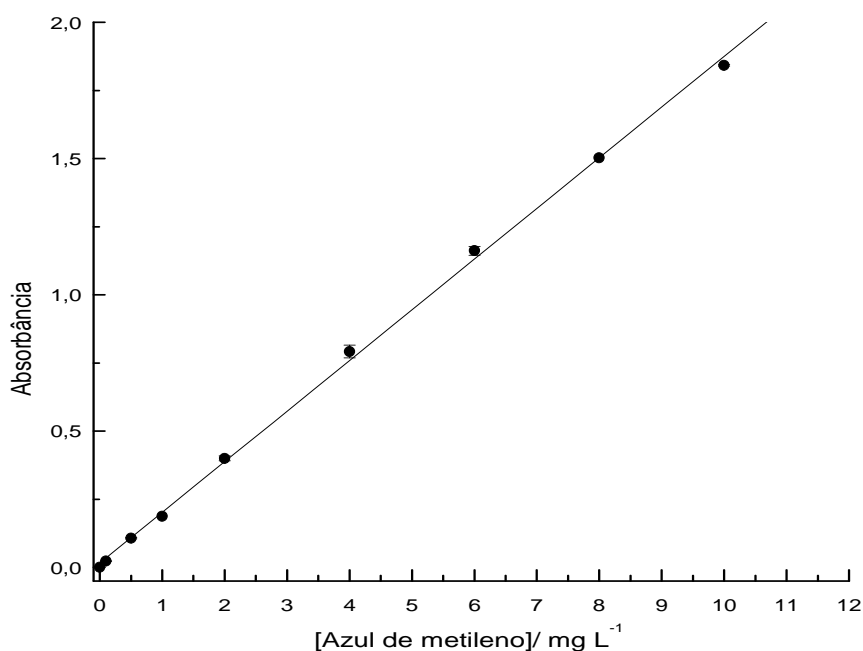


Figura 36 – Curva de calibração para o corante azul de metileno.

As figuras de mérito do método, sensibilidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), Linearidade, Faixa de trabalho estão descritas na Tabela 12.

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, sob as condições experimentais estabelecidas. É a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95 ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero (INMETRO, 2003). Portanto, o limite de detecção pode ser considerado como a menor quantidade de analito numa amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada com um valor exato (SWARTZ, 2007). O limite de detecção foi avaliado pelo método baseado em parâmetros da curva analítica conforme a equação $LD = 3,0 \times s/S$, onde s é a estimativa do desvio padrão do branco e S é a inclinação (“slope”) ou coeficiente angular da curva analítica.

É o limite inferior de quantificação (LQ) de um composto presente em uma amostra que possa ser determinado quantitativamente com precisão e

exatidão (ROZET *et al.*, 2011; INMETRO, 2003). Para Swartz (2007), limite de quantificação é definido como a menor concentração de um analito numa amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições operacionais específicas do método. O limite de quantificação foi avaliado pelo método baseado em parâmetros da curva analítica conforme a equação $LQ = 10 \times s/S$, onde s é a estimativa do desvio padrão do branco e S é a inclinação (“slope”) ou coeficiente angular da curva analítica.

Segundo INMETRO (2003), a faixa de trabalho é a faixa de concentrações do analito no qual o método pode ser aplicado, ou seja, é o intervalo entre os níveis inferior e superior de concentração do analito no qual foi demonstrado ser possível a determinação com precisão, exatidão e linearidade, sob as condições especificadas no ensaio. Faixa linear de trabalho também pode ser definida faixa de concentrações de analito ao longo da qual o método fornece resultados de ensaios proporcionais a concentração do analito, ou na qual um modelo linear pode ser aplicado com um nível de confiança conhecido (TAVERNIERS; DE LOOSE; BOCKSTAELE, 2004).

A sensibilidade é a capacidade do método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas. Sob o ponto de vista prático, a sensibilidade constitui o coeficiente angular do gráfico analítico (AMARANTE *et al.*, 2001; BRITO *et al.*, 2002).

A linearidade é a capacidade de um método analítico demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado. Ela pode ser calculada a partir da equação da regressão linear, determinada pela relação dos mínimos quadrados. (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

Tabela 13 – Figuras de mérito do método.

Limite de detecção- LD	0,04 mg.L ⁻¹
Limite de quantificação-LQ	0,12 mg.L ⁻¹
Sensibilidade	0,18587
Faixa de trabalho	0,1 a 10 mg.L ⁻¹
Linearidade	Abs = 0,01587 + 0,18587[C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl]

Abs: Absorvância

5.3 Ensaio de remoção do corante azul de metileno

5.3.1 Granulometria do material adsorvente

Ensaio de adsorção foram realizados a fim de definir qual a melhor granulometria de trabalho, ou seja, qual a faixa granulométrica apresenta maior capacidade adsorvente. A influência do tamanho de partícula na eficiência de remoção foi avaliada para as faixas de granulometria descritas na Tabela 13, com a realização de ensaios de adsorção com as diferentes granulometrias dos materiais adsorvente *in natura* (0,5 g. L⁻¹ para o bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja; fibra de coco verde 0,4 g. L⁻¹) em contato com uma solução de azul e metileno (6 mg.L⁻¹).

Os materiais adsorventes apresentaram diferenças na capacidade adsorvente (q_e), para todas as granulometrias avaliadas (Tabela 13 e Figura 37). Observa-se em todos os materiais adsorventes, quanto menor o D_m da partícula maior o valor de q_e e conseqüentemente maior eficiência de remoção. Em específico para D_m menores que 0,250 mm verifica-se que a fibra de coco verde apresentou q_e de 11,35 mg. g⁻¹, eficiência de remoção de 94,72%, o bagaço de cana-de-açúcar apresentou um q_e de 8,36 mg.g⁻¹, eficiência de remoção de 70,52% e a casca de laranja o valor do q_e de 6,55 mg.g⁻¹ e eficiência de remoção de 55,83%.

Tabela 14 – Remoção do corante azul de metileno em função da granulometria. Condições experimentais: Concentração de biomassa: bagaço de cana-de açúcar e casca de laranja ($0,5 \text{ mg. L}^{-1}$); fibra de coco verde ($0,4 \text{ mg. L}^{-1}$); concentração inicial do Azul de metileno (C_0) = 6 mg L^{-1} e tempo de agitação (t)= 20 min.

Material	D_m / mm	$C_f (\text{mg L}^{-1})$	$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	IC	Eficiência de remoção (%)
Fibra de coco verde	> 2,00	3,973	4,053	0,0	35,55
	1,425	2,317	7,363	0,0	62,40
	0,670	1,641	8,716	0,0	73,37
	0,375	1,412	9,176	0,0	77,09
	< 0,250	0,325	11,350	0,0	94,72
Bagaço de cana-de-açúcar	> 2,00	5,179	1,640	0,0	15,97
	1,425	4,651	2,696	0,0	24,55
	0,670	3,799	4,400	0,0	38,37
	0,375	2,540	6,920	0,0	58,79
	< 0,250	1,817	8,363	0,0	70,52
Casca de Laranja	> 2,00	5,201	1,600	0,0	15,62
	1,425	4,855	2,290	0,0	21,24
	0,670	4,181	3,636	0,0	32,17
	0,375	3,865	4,270	0,0	37,29
	< 0,250	2,723	6,553	0,0	55,83

D_m : diâmetro médio da partícula; C_f : Concentração final da solução ; IC: Intervalo de confiança da média.

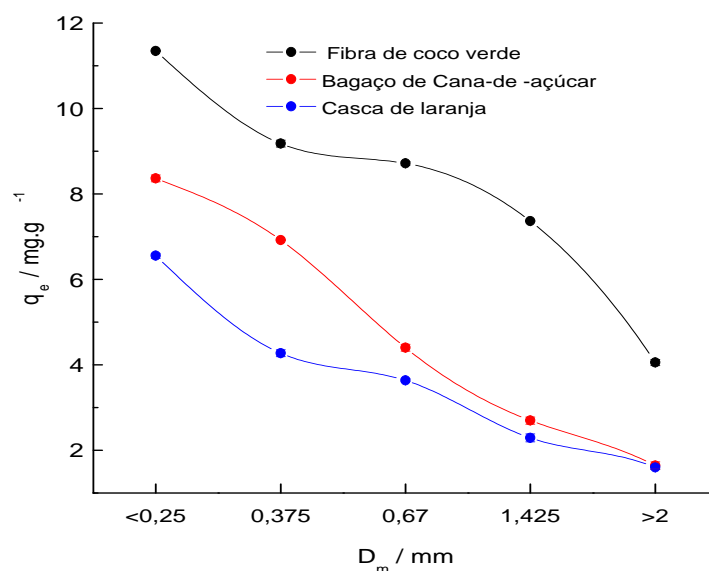


Figura 37 – Capacidade adsorptiva em função da granulometria.

5.3.2 Estudo do pH

Foram realizados testes variando-se o pH inicial das soluções para verificar o efeito deste parâmetro na adsorção do corante, uma vez que, o pH da solução pode modificar a carga na superfície dos adsorventes assim como influenciar no grau de ionização da molécula de adsorvato e o grau de dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos do adsorvente (MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006). A avaliação do efeito do pH na capacidade adsorptiva dos materiais adsorventes *in natura* e tratados está apresentada nas Tabelas 14 a 16 e Figuras 38 a 41.

Tabela 15 – Capacidade adsorptiva dos materiais adsorventes *in natura* em função do pH da solução de azul de metileno. Condições experimentais: Concentração de biomassa: bagaço de cana-de açúcar e casca de laranja ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$); fibra de coco verde ($0,4 \text{ mg.L}^{-1}$); concentração inicial do azul de metileno (C_0) = 6 mg.L^{-1} e tempo de agitação (t) = 20 min.

Material	pH	C_f (mg.L^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	IC	Eficiência de remoção (%)
Fibra de coco verde	2	3,046	8,60	0,056	52,96
	4	1,257	13,04	0,034	80,57
	6	1,028	13,62	0,032	84,12
	7	0,953	13,81	0,048	85,28
	8	0,861	14,03	0,025	86,69
	10	0,892	13,96	0,024	86,22
	12	0,870	14,01	0,092	86,55
Bagaço de cana-de-açúcar	2	4,723	3,56	0,086	27,40
	4	1,699	9,61	0,032	73,88
	6	1,177	10,66	0,044	81,90
	7	1,127	10,76	0,028	82,67
	8	1,095	10,82	0,016	83,17
	10	1,104	10,80	0,085	83,03
Casca de Laranja	12	0,904	11,20	0,048	86,09
	2	5,291	2,43	0,127	18,66
	4	3,225	6,55	0,284	50,42
	6	2,737	7,53	0,124	57,92
	7	2,577	7,85	0,028	60,37
	8	1,815	9,38	0,057	72,09
	10	1,703	9,60	0,340	73,82
	12	1,797	9,43	0,141	72,36

C_f : Concentração final da solução ; IC: Intervalo de confiança da média

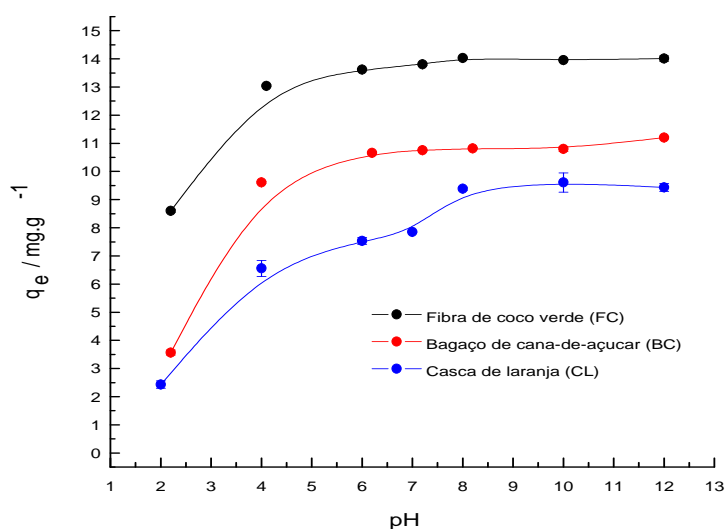


Figura 38 – Capacidade adsorptiva dos materiais adsorventes in natura em função do pH da solução de azul de metileno.

Tabela 16 – Capacidade adsorptiva da fibra de coco verde tratada em função do pH da solução de azul de metileno. Condições experimentais: Concentração de biomassa: 0,4 mg.L⁻¹; concentração inicial do azul de metileno (C₀) = 6 mg.L⁻¹ e tempo de agitação (t) = 20 min.

Tratamento	pH	C _f (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	IC	Eficiência de remoção (%)
Hexano	2	3,348	7,81	0,257	48,27
	4	1,358	12,79	0,210	79,02
	6	0,646	14,57	0,064	90,01
	7	0,639	14,59	0,060	90,12
	8	0,603	14,68	0,084	90,68
	10	0,693	14,45	0,145	89,29
	12	0,671	14,51	0,201	89,63
Ácido clorídrico (HCl)	2	3,791	5,42	0,136	41,71
	4	1,406	10,19	0,032	78,37
	6	1,055	10,90	0,081	83,77
	7	0,942	11,12	0,133	85,51
	8	0,961	11,08	0,087	85,21
	10	0,805	11,40	0,120	87,61
	12	0,908	11,19	0,045	86,03
Hidróxido de sódio (NaOH)	2	3,372	6,26	0,176	48,16
	4	2,663	7,68	0,098	59,05
	6	1,756	9,49	0,184	73,00
	7	1,559	9,89	0,088	76,03
	8	1,480	10,05	0,089	77,24
	10	1,438	10,13	0,199	77,87
	12	1,383	10,26	0,113	78,73

C_f: Concentração final da solução ; IC: Intervalo de confiança da média

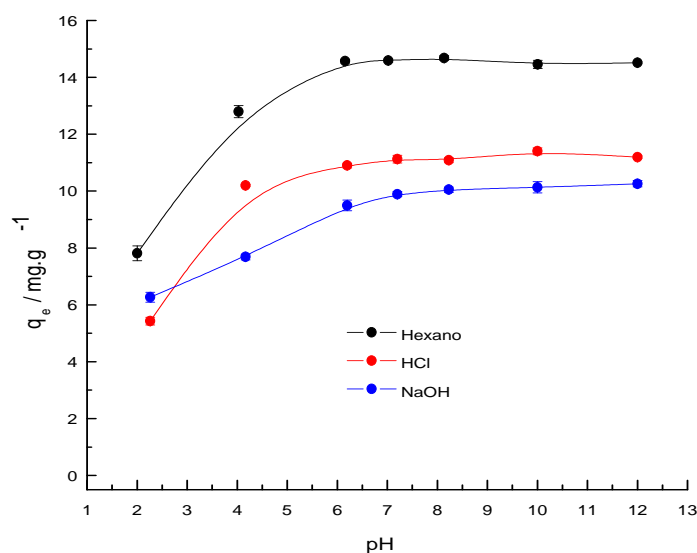


Figura 39 – Capacidade adsorptiva da fibra de coco verde tratada em função do pH da solução de azul de metileno.

Tabela 17 – Capacidade adsorptiva do bagaço de cana-de-açúcar tratado em função do pH da solução de azul de metileno. Condições experimentais: Concentração de biomassa: 0,5 mg.L⁻¹; concentração inicial do azul de metileno (C₀) = 6 mg.L⁻¹ e tempo de agitação (t) = 20 min.

Tratamento	pH	C _f (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	IC	Eficiência de remoção (%)
Hexano	2	3,648	7,04	0,124	43,65
	4	0,511	14,90	0,056	92,09
	6	0,223	15,63	0,052	96,55
	7	0,244	15,57	0,108	96,22
	8	0,178	15,74	0,032	97,24
	10	0,214	15,65	0,016	96,69
	12	0,011	16,16	0,023	99,82
Ácido clorídrico (HCl)	2	3,663	5,68	0,115	43,69
	4	0,660	11,68	0,164	89,84
	6	0,208	12,59	0,032	96,79
	7	0,088	12,83	0,024	98,63
	8	0,031	12,95	0,021	99,52
	10	0,011	12,98	0,041	99,82
	12	0,000	13,11	0,004	100,78
Hidróxido de sódio (NaOH)	2	3,721	5,56	0,128	42,78
	4	0,553	11,90	0,124	91,49
	6	0,271	12,47	0,068	95,82
	7	0,138	12,73	0,042	97,86
	8	0,167	12,67	0,055	97,42
	10	0,122	12,76	0,077	98,11
	12	0,072	12,84	0,070	98,88

C_f: Concentração final da solução ; IC: Intervalo de confiança da média

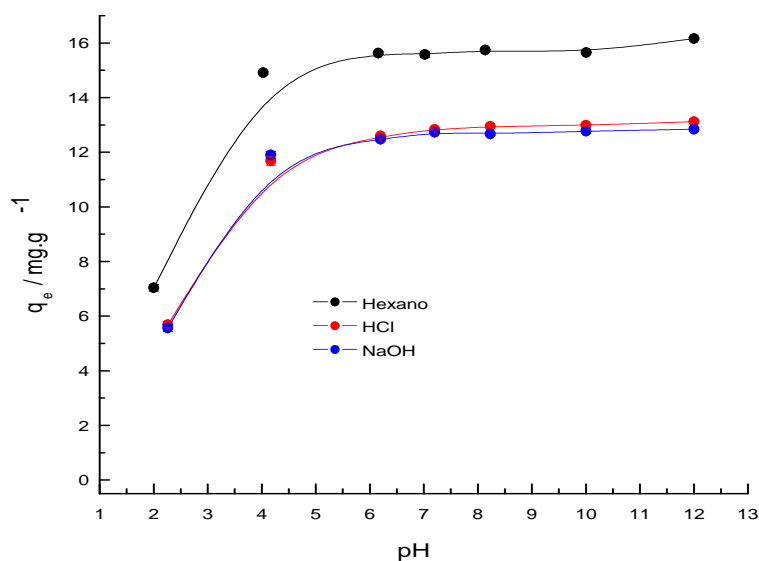


Figura 40 – Capacidade adsorptiva do bagaço de cana-de-açúcar tratado em função do pH da solução de azul de metileno.

A capacidade adsorptiva (q_e) de todos os materiais adsorventes, sofreu influência do pH da solução do corante. Verifica-se que o q_e aumentou em função do pH da solução de corante onde em meio alcalino a capacidade adsorptiva ou a eficiência de remoção do corante foi máxima e constante. Esse comportamento, pode ser devido a capacidade dos materiais adsorventes, quando em meio alcalino, ou acima dos valores do pH_{PCZ} , apresentarem carga superficial líquida negativa o que favorece a remoção do corante catiônico azul de metileno em meio alcalino (AL-GHOUTI *et al.*, 2003).

A Figura 41 apresenta o resultado da capacidade adsorptiva (q_e) para os materiais adsorvente no pH de trabalho igual a 8,00. Verifica-se que dentre os materiais *in natura* a fibra de coco verde apresentou maior capacidade adsorptiva (14,03 mg.g⁻¹). Os materiais submetidos ao tratamento com Hexano apresentaram maior capacidade adsorptiva, em específico para o bagaço de cana-de-açúcar, o efeito do com este solvente, foi mais acentuado onde a capacidade adsorptiva foi de 15,74 mg.g⁻¹, aproximadamente 31,26% a mais em relação ao material *in natura*.

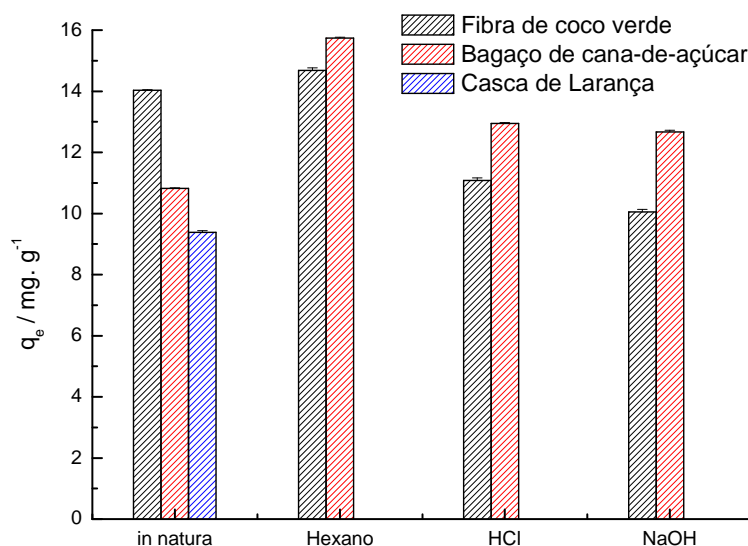


Figura 41 – Capacidade adsorptiva dos materiais adsorventes no pH de trabalho igual a 8,0.

5.3.3 Cinética de adsorção

O efeito do tempo de agitação na adsorção do corante azul de metileno sobre os materiais adsorventes foi investigado (Tabela 17 a 19 e figura 42 à 44). O estado de equilíbrio dinâmico foi alcançado, pois a quantidade de corante que está sendo adsorvida pelo adsorvente está em equilíbrio dinâmico com a quantidade de corante que está desorvendo. O tempo requerido para atingir este estado de equilíbrio, denominado de tempo de equilíbrio e a quantidade de corante adsorvida neste tempo reflete a capacidade máxima adsorptiva do azul de metileno pelo adsorvente.

No processo de adsorção, o estudo cinético é importante, pois revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de contaminante adsorvido pelo material adsorvente (DOTTO; PINTO, 2011). O estudo cinético de adsorção propõe avaliar informações sobre o tempo requerido para cada equilíbrio, como também descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período

curto de tempo são uma das indicações que os adsorventes são eficientes e também possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico.

Tabela 18 – Capacidade adsortiva dos materiais adsorventes in natura em função do tempo de agitação. Condições experimentais: Concentração de biomassa: bagaço de cana-de açúcar e casca de laranja ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$); fibra de coco verde ($0,4 \text{ mg.L}^{-1}$); concentração inicial do azul de metileno (C_0) = 6 mg.L^{-1} e pH da solução de azul de metileno igual a 8,00.

Materiais adsorventes	Tempo / min	C_f (mg.L^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	IC	Eficiência de remoção (%)
Fibra de coco verde	5	1,058	13,54	0,119	83,67
	20	0,856	14,05	0,136	86,77
	40	0,686	14,47	0,063	89,41
	60	0,133	15,86	0,068	97,94
	120	0,137	15,85	0,075	97,88
Bagaço de cana-de-açúcar	5	1,980	9,050	0,063	69,55
	20	1,338	10,33	0,107	79,42
	40	1,355	10,33	0,114	79,17
	60	1,349	10,31	0,085	79,26
	120	1,349	10,31	0,107	79,26
Casca de Laranja	5	2,633	7,743	0,072	59,52
	20	2,172	8,663	0,150	66,60
	40	1,941	9,133	0,294	70,16
	60	1,911	9,199	0,115	70,63
	120	1,912	9,186	0,104	70,60

IC: Intervalo de confiança da média; q_e : capacidade adsorvtiva.

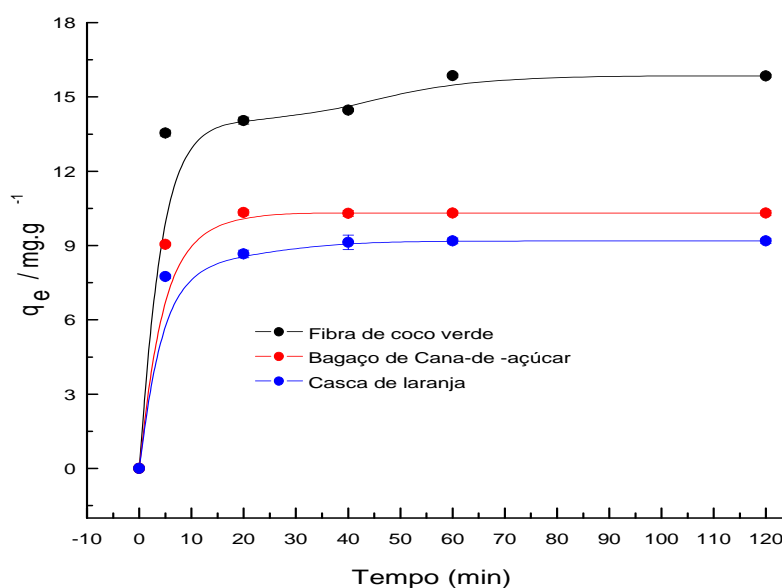


Figura 42 – Efeito do tempo de agitação na remoção do corante azul de metileno para materiais adsorventes in natura.

Tabela 19 – Capacidade adsortiva da fibra de coco verde tratada em função do tempo de agitação. Condições experimentais: Concentração de biomassa: 0,4 mg.L⁻¹; concentração inicial do azul de metileno (C₀) = 6 mg.L⁻¹ e pH da solução de azul de metileno igual a 8,00.

Tratamento	Tempo / min	C _f (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	IC	Eficiência de remoção (%)
Hexano	5	1,469	12,11	0,14	76,74
	20	0,929	13,46	0,20	85,28
	40	0,273	15,11	0,12	95,67
	60	0,156	15,40	0,11	97,52
	120	0,208	15,27	0,09	96,69
Ácido clorídrico (HCl)	5	1,304	12,53	0,16	79,35
	20	0,981	13,33	0,16	84,46
	40	0,931	13,46	0,20	85,25
	60	0,189	15,32	0,03	97,01
	120	0,208	15,27	0,04	96,69
Hidróxido de sódio (NaOH)	5	1,593	11,81	0,21	74,78
	20	1,431	12,21	0,24	77,33
	40	1,302	12,53	0,14	79,38
	60	0,201	15,29	0,01	96,81
	120	0,223	15,23	0,10	96,47

IC: Intervalo de confiança da média; q_e: capacidade adsortiva.

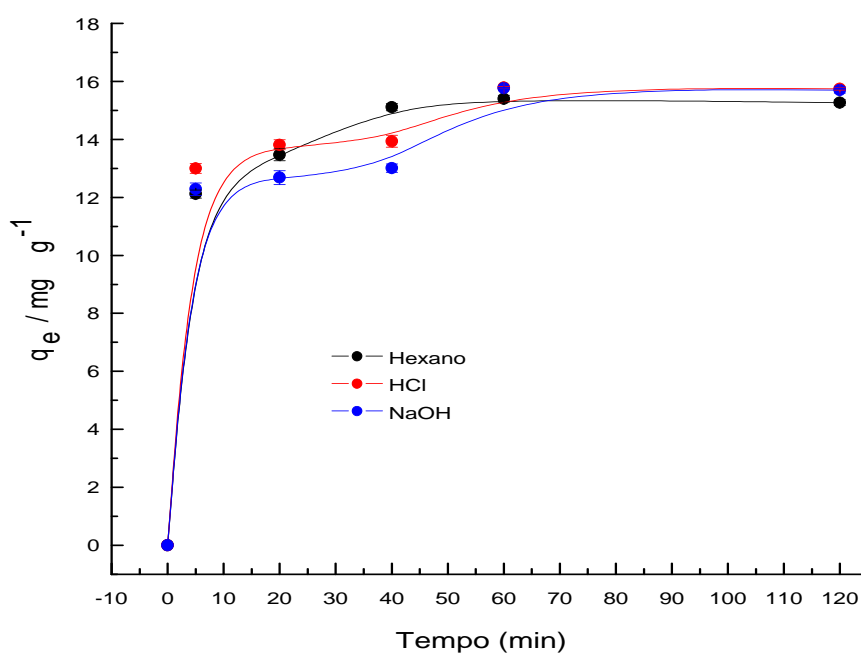


Figura 43 – Efeito do tempo de agitação na remoção do corante azul de metileno para fibra de coco verde tratada.

Tabela 20 – Capacidade adsortiva do bagaço de cana-de-açúcar tratado em função do tempo de agitação. Condições experimentais: Concentração de biomassa: $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$; concentração inicial do azul de metileno (C_0) = 6 mg.L^{-1} e pH da solução de azul de metileno igual a 8,00.

Tratamento	Tempo / min	$C_f (\text{mg.L}^{-1})$	$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	IC	Eficiência de remoção (%)
Hexano	5	1,309	10,55	0,10	80,11
	20	1,023	11,12	0,14	84,46
	40	1,096	10,97	0,14	83,35
	60	0,836	11,49	0,31	87,29
	120	0,877	11,41	0,31	86,67
Ácido clorídrico (HCl)	5	1,553	9,903	0,06	76,11
	20	0,813	11,39	0,21	87,50
	40	0,652	11,70	0,12	89,98
	60	0,662	11,68	0,03	89,82
	120	0,664	11,68	0,13	89,79
Hidróxido de sódio (NaOH)	5	1,634	9,743	0,27	74,87
	20	1,421	10,16	0,21	78,15
	40	0,605	11,80	0,06	90,69
	60	0,655	11,70	0,04	89,92
	120	0,655	11,70	0,14	89,93

IC: Intervalo de confiança da média; q_e : capacidade adsortiva.

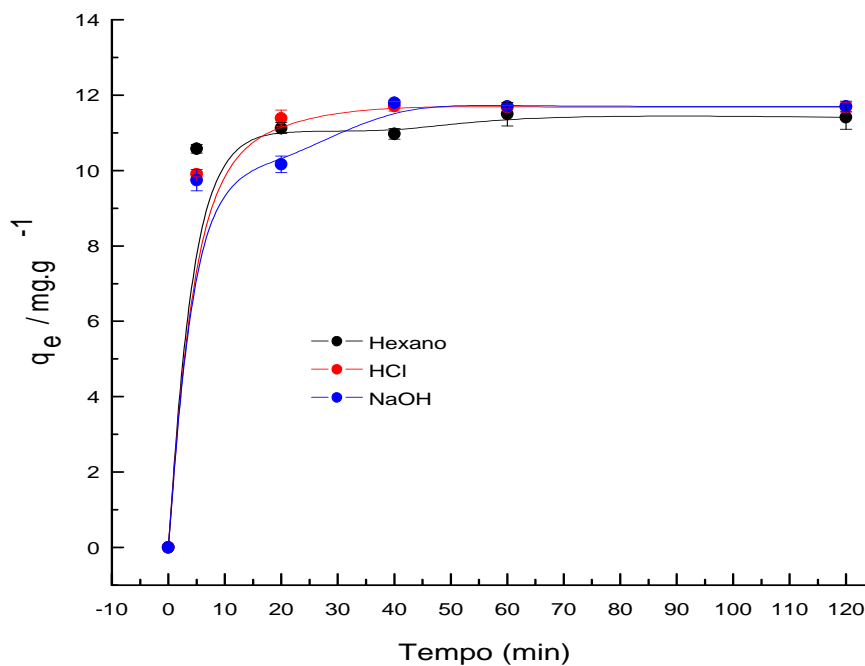


Figura 44 – Efeito do tempo de agitação na remoção do corante azul de metileno para o bagaço de cana-de-açúcar tratado.

A remoção do corante azul de metileno aumentou com o tempo de agitação até atingir um equilíbrio. Cada material adsorvente apresentou um tempo de agitação em que atingiu o equilíbrio de adsorção com sua respectiva capacidade adsorvente ou eficiência de remoção do corante (Tabela 20).

Tabela 21 – Tempo de agitação onde se evidencia o equilíbrio de adsorção. Condições experimentais: Concentração de biomassa: bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$); fibra de coco verde ($0,4 \text{ mg.L}^{-1}$); concentração inicial do azul de metileno (C_0) = 6 mg.L^{-1} e pH da solução de azul de metileno igual a 8,00.

Material adsorvente		Tempo de equilíbrio/min	q_e (mg.g^{-1})	Eficiência de remoção (%)
Casca de Laranja	<i>in natura</i>	40	9,17	70,46
	<i>in natura</i>	20	10,32	79,28
Bagaço de cana-de-açúcar	HCl	40	11,69	85,44
	NaOH	40	11,73	90,18
	Hexano	20	11,25	85,44
	<i>in natura</i>	60	15,85	97,91
Fibra de coco verde	HCl	60	15,29	96,85
	NaOH	60	15,26	96,64
	Hexano	40	15,26	96,63
	<i>in natura</i>	60	15,85	97,91

Para os materiais adsorventes *in natura* a fibra de coco verde apresentou um q_e ($15,85 \text{ mg.g}^{-1}$) e uma eficiência de remoção de 97,91% para o tempo de agitação de 60 minutos, o bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, q_e ($10,32 \text{ mg.g}^{-1}$) e uma eficiência de remoção de 79,28% para um tempo de agitação de 20 minutos e a casca de laranja apresentou um q_e ($9,17 \text{ mg.g}^{-1}$) e eficiência de remoção de 70,46% para um tempo de agitação de 40 minutos. Em relação aos materiais tratados verifica-se que o tratamento com hexano apresentou maior capacidade adsorvente e conseqüentemente uma melhor eficiência de remoção do corante azul de metileno, em um tempo de agitação (40 minutos para a fibra de coco verde; 20 minutos para o bagaço de cana-de-açúcar) menor ou igual em relação aos demais materiais adsorventes tratados e *in natura*.

O estudo da cinética de adsorção é um importante parâmetro utilizado em estudos relacionados ao tratamento de efluentes aquosos, pois fornece informações valiosas sobre processos de adsorção. Para avaliar a cinética de adsorção, os dados experimentais (Figura 42 a 44) foram ajustados aos modelos de Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem, Difusão intrapartícula de Weber e Morris e Quimissorção de Elovich e os parâmetros cinéticos do ajuste destes modelos estão apresentados nas tabelas 21 a 23.

Tabela 22 – Parâmetros cinéticos para a remoção do azul de metileno utilizando materiais adsorventes *in natura*. Condições experimentais: *m/v*: Bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja = $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e fibra de coco verde = $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=8$ e $C_0=6 \text{ mg.L}^{-1}$.

		Fibra de coco verde	Bagaço de cana-de-açúcar	Casca de Laranja
Pseudo primeira ordem	$K_f(\text{min}^{-1})$	0,015499	0,048225	0,020105
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	3,989973	1,741165	1,668054
	R^2	0,66779	0,8217	0,31393
	F_{error}	0,37546	0,72698	1,32103
Pseudo segunda ordem	$K_s(\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,03945	0,440522	0,166851
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	15,99488	10,33805	9,243853
	$h_0(\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1})$	10,09285	47,08098	14,2572
	R^2	0,99937	0,99998	0,99994
Quimissorção	F_{error}	0,11115	0,02851	0,0568
	$\alpha(\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1})$	2791949	7,779559	6,15641
	$\beta(\text{g.mg}^{-1})$	1,254453	0,504523	0,560337
	R^2	0,91282	0,84833	0,87124
Difusão intra-partícula	F_{error}	0,49816	2,44984	1,99118
	$K_{\text{dif}}(\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	1,17865	0,75633	0,69175
	C	6,05961	4,38432	3,66031
	R^2	0,75956	0,71795	0,74899
	F_{error}	4,43321	3,22084	2,68781

Para os materiais adsorventes *in natura*, o modelo cinético de Pseudo segunda ordem apresentou valores de F_{error} 0,11; 0,028 e 0,057 para fibra de coco verde, bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja respectivamente. Estes valores

foram menores que os valores do F_{error} dos demais modelos, indicando uma menor diferença do valor de q_e calculado pelo modelo com o q_e medido experimentalmente (VAGHETTI *et al.*, 2009; CARDOSO *et al.*, 2011; CALVETE *et al.*, 2010).

Tabela 23 – Parâmetros cinéticos para a remoção do azul de metileno utilizando fibra de coco verde tratada como adsorvente. Condições experimentais: m/v : Fibra de coco verde = 0,4 mg.L⁻¹; pH=8 e C_0 = 6 mg.L⁻¹.

		Hexano	HCl	NaOH
Pseudo primeira ordem	$K_f(\text{min}^{-1})$	0,032795	0,039934	0,040671
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	4,739254	7,20228	9,032126
	R^2	0,85479	0,95235	0,96576
	F_{error}	0,4326	0,27801	0,23748
Pseudo segunda ordem	$K_s(\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,057789	0,032581	0,020215
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	15,44402	15,43686	15,48947
	$h_0(\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1})$	13,7836	7,763975	4,850131
	R^2	0,99972	0,99881	0,99684
	F_{error}	0,07685	0,15803	0,25737
Quimissorção	$\alpha(\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1})$	8,81284	9,232772	7,902724
	$\beta(\text{g.mg}^{-1})$	0,3306	0,345105	0,346021
	R^2	0,89793	0,88232	0,90039
	F_{error}	2,93634	3,06108	2,76557
Difusão intra-partícula	$K_{dif}(\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	1,19239	1,15277	1,17706
	C	5,58749	5,5565	4,95527
	R^2	0,78505	0,77849	0,81333
	F_{error}	4,13236	4,08219	3,69819

O modelo de Pseudo segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste para os materiais adsorventes *in natura* fornecendo o valor de q_e calculado de 15,99; 10,34 e 9,24 mg.g⁻¹, para fibra de coco verde, bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja, respectivamente. O valores de q_e calculados pelo modelo de pseudosegunda ordem apresentaram boa concordância com os valores de q_e

experimental, 15,85, 10,31 e 9,86 mg.g⁻¹, para fibra de coco verde, bagaço de cana-de-açúcar e a casca de laranja, respectivamente.

Tabela 24 – Parâmetros cinéticos para a remoção do azul de metileno utilizando bagaço de cana-de-açúcar tratado como adsorvente. Condições experimentais: m/v : bagaço de cana-de-açúcar = 0,5 mg.L⁻¹; pH=8 e C_0 = 6 mg.L⁻¹.

		Hexano	HCl	NaOH
Pseudo primeira ordem	$K_f(\text{min}^{-1})$	0,011515	0,01692	0,036526
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	1,09974	1,30791	3,785908
	R^2	0,31406	0,30158	0,87487
	F_{error}	0,75704	1,16375	0,43948
Pseudo segunda ordem	$K_s(\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,0851	0,18876	0,082078
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	11,5714	11,7564	11,81893
	$h_0(\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1})$	11,39471	26,0892	11,46526
	R^2	0,99989	0,99997	0,99964
Quimissorção	F_{error}	0,06639	0,03096	0,11293
	$\alpha(\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1})$	3,045944	8,07676	7,278485
	$\beta(\text{g.mg}^{-1})$	3,42184505	0,43961	0,437838
	R^2	0,93028	0,86567	0,88221
Difusão intra-partícula	F_{error}	0,16098	2,60519	2,41407
	$K_{\text{dif}}(\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	0,1032	0,87612	0,89711
	C	10,45567	4,76076	4,44087
	R^2	0,89657	0,73947	0,76854
	F_{error}	0,19436	3,50322	3,28025

O modelo de Pseudo segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste (menor F_{error}) para os materiais adsorventes tratados (Tabela 22 e 23), exceto para fibra de coco verde tratada com NaOH 0,1 mol.L⁻¹, qual apresentou um valor de F_{error} muito próximo entre os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, mas o coeficiente de correlação R^2 para o modelo de pseudo segunda ordem foi melhor, indicando que este modelo também se ajusta melhor para a fibra de coco verde tratada com NaOH. Os valores de q_e calculado para fibra de coco verde tratada foram 15,44; 15,43 e 15,48 mg.g⁻¹, hexano, HCl e

NaOH, respectivamente. Os valores de q_e calculados pelo modelo de pseudo segunda ordem apresentou boa concordância com os valores de q_e experimental, 15,26; 15,26 e 15,29 mg.g^{-1} , para fibra de coco verde tratada com hexano, HCl e NaOH respectivamente.

Para o bagaço de cana-de açúcar tratado, os valores de q_e calculado foram 11,57; 11,76 e 11,82 mg.g^{-1} , hexano, HCl e NaOH, respectivamente. Os valores de q_e calculados pelo modelo de pseudo segunda ordem apresentou boa concordância com os valores de q_e experimental, 11,25; 11,73 e 11,69 mg.g^{-1} tratada com hexano, HCl e NaOH respectivamente, onde verifica-se que modelo cinético de pseudo segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais.

5.3.4 Estudo da relação massa de adsorvente/ volume da solução

Os resultados da razão entre massa de adsorvente por volume de solução de azul de metileno estão apresentados nas Figuras 45 a 47.

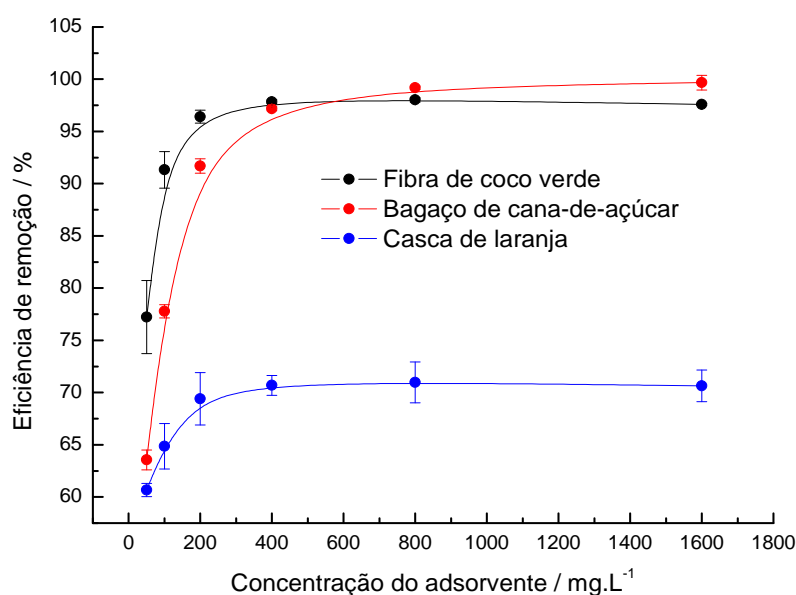


Figura 45 – Efeito da concentração do adsorvente na remoção do corante azul de metileno para materiais in natura.

Verifica-se que aumentando a massa dos materiais adsorventes, a eficiência de remoção do corante também aumenta. Este aumento na eficiência de remoção pode ser devido ao aumento do número de sítio adsorptivos ocasionados por uma maior quantidade de material adsorvente (CLARK, 2010; HAMZEH *et al.*, 2012).

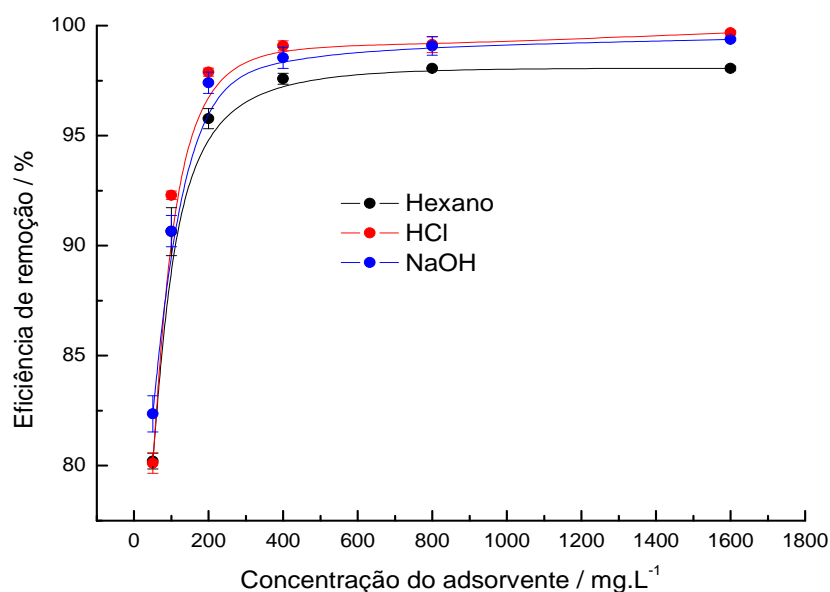


Figura 46 – Efeito da concentração do adsorvente na remoção do corante azul de metileno para Fibra de coco verde tratada.

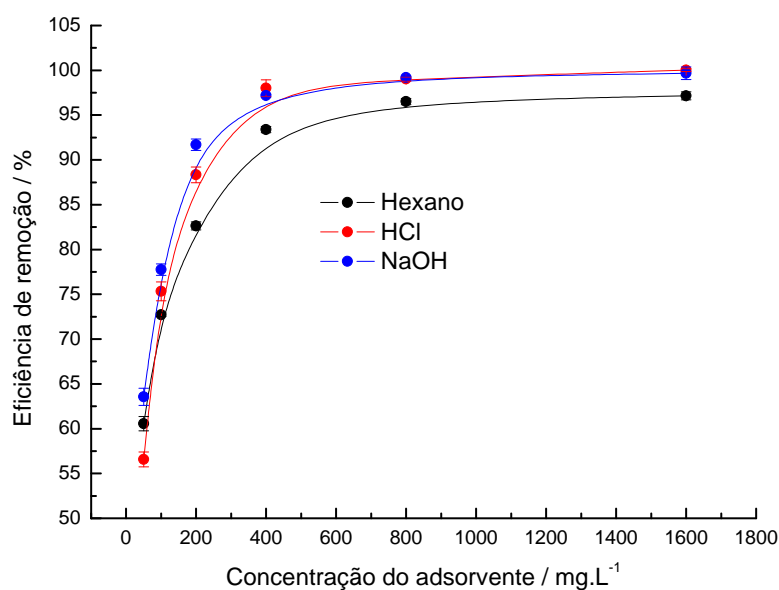


Figura 47 – Efeito da concentração do adsorvente na remoção do corante azul de metileno para Bagaço de cana-de-açúcar tratado.

Tabela 25 – Eficiência máxima de remoção do corante azul de metileno em função da concentração do material adsorvente. Condições experimentais: Concentração inicial do Azul de metileno (C_0) = 6 mg.L⁻¹ e pH da solução de azul de metileno igual a 8,00.

Material adsorvente		Tempo de equilíbrio/min	Concentração do material adsorvente (mg.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
Casca de Laranja	<i>in natura</i>	40	50	60,67
			400	70,76
Bagaço de cana-de-açúcar	<i>in natura</i>	20	50	63,55
			800	99,43
	HCl	40	50	56,57
			400	98,95
NaOH	40	50	63,55	
		400	98,67	
Fibra de coco verde	<i>in natura</i>	20	50	60,56
			800	96,82
	HCl	60	50	77,23
			200	97,46
NaOH	60	50	80,11	
		200	98,90	
Hexano	40	50	82,35	
		200	98,59	
		40	50	80,20
			400	97,89

As eficiências de remoção de azul de metileno, para menor e maior concentração de adsorvente estão apresentadas na Tabela 24. A eficiência de remoção de azul de metileno para a casca de laranja variou de 60,67 % para 70,76%, quando houve um aumento na concentração do adsorvente de 50 mg.L⁻¹ para 400 mg.L⁻¹. Para o bagaço de cana-de-açúcar, o destaque foi para o tratamento com HCl, o qual apresentou variação na eficiência de remoção de 56,57% para 98,95% de remoção do azul de metileno, quando a concentração do adsorvente variou de 50 mg. L⁻¹ para 400 mg.L⁻¹, respectivamente. A eficiência de remoção do corante, para fibra de coco verde, apresentou destaque para o material

in natura, onde a eficiência de remoção variou de 77,23% para 97,46%, quando ocorreu a variação na concentração do material adsorvente de 50 mg.L⁻¹ para 200 mg.L⁻¹, respectivamente.

5.3.5 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção (Figuras 48, 49 e 50). Elas expressam a relação entre a quantidade do corante que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do corante em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da adsorção do material adsorvente é uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (VOLESKY, 2004).

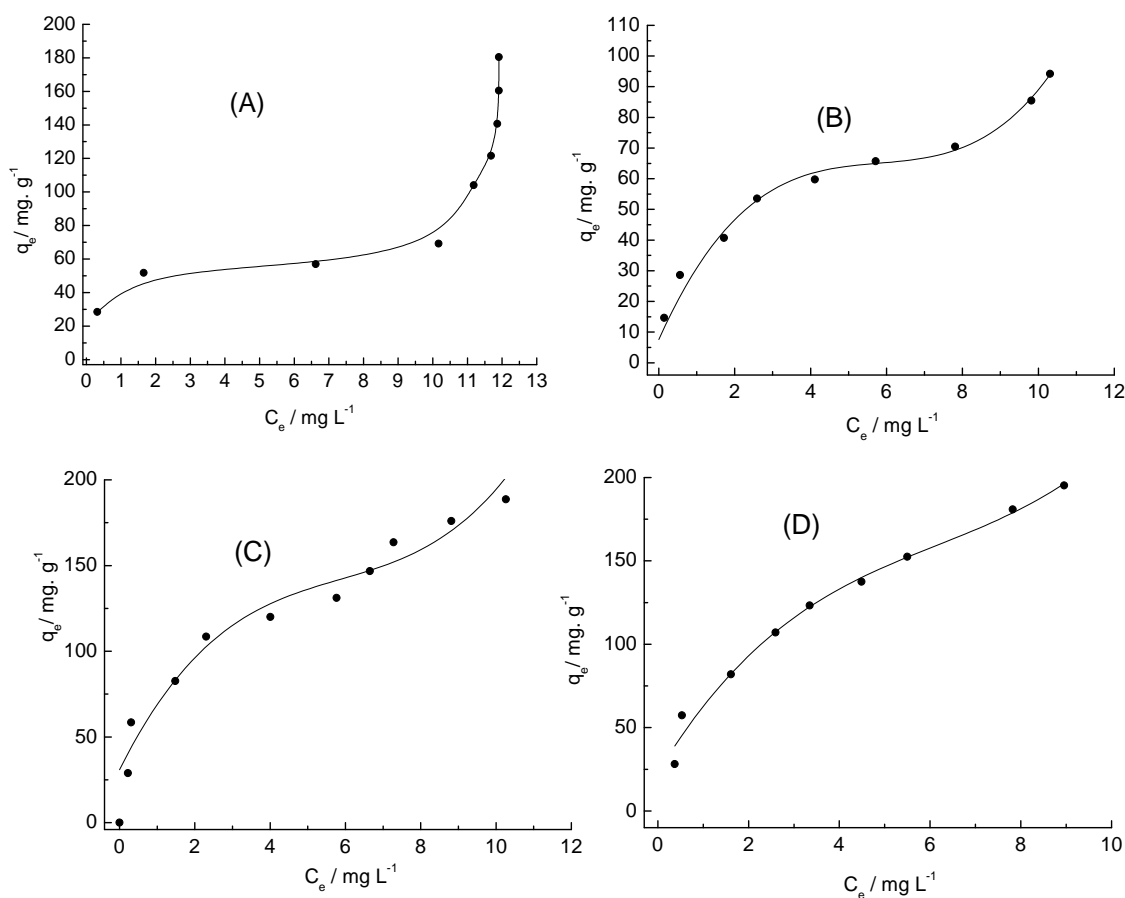


Figura 48 – Isoterma de adsorção fibra de coco verde. *In natura* (A); tratada com: Hexano (B); HCl (C); NaOH (D).

De acordo com a classificação de Giles (1960) as isotermas para fibra de coco verde, *in natura* (Figura 48 A), tratada com hexano (Figura 48 B) e HCl (Figura 48 C), são do tipo L-3 indicando que os sítios ativos de adsorção diminuem sua disponibilidade quando a concentração da solução aumenta, mas a partir de um determinado valor de concentração mais elevado a adsorção aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. A isoterma da fibra de coco verde tratada com NaOH (Figura 48 D) é do tipo L-1, indicando que os sítios ativos de adsorção diminuem sua disponibilidade quando a concentração da solução aumenta.

As isotermas para o bagaço de cana-de-açúcar, *in natura*, tratado (Figura 49), e para a casca de laranja *in natura* (Figura 50) são do tipo S-1, ou seja, a adsorção aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta (adsorção cooperativa).

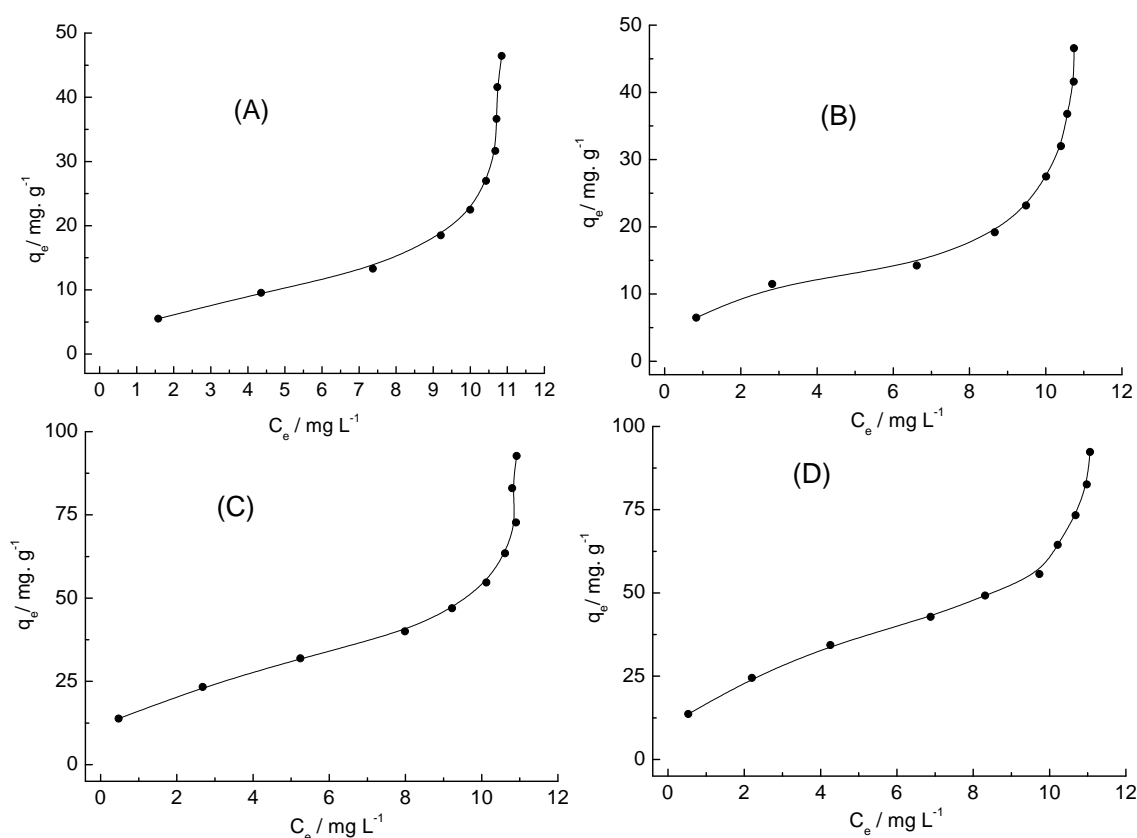


Figura 49 – Isoterma de adsorção bagaço de cana-de-açúcar. *In natura* (A); tratado com: Hexano (B); HCl (C); NaOH (D).

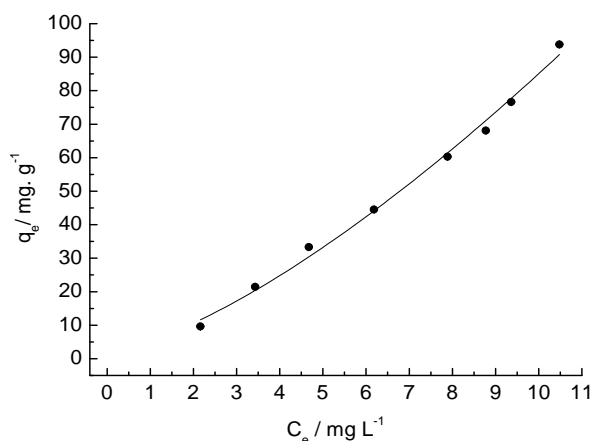


Figura 50 – *Isoterma de adsorção casca de laranja in natura.*

Com os resultados experimentais obtidos calculou-se os parâmetros das isotermas de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich, afim de verificar se a isoterma experimental obtida segue o comportamento de alguns destes, pois apesar de os modelos empíricos não refletirem as questões relacionadas com o mecanismo da adsorção, eles fornecem informações útil sobre a capacidade de acumulação de um adsorvente (DUONG, 1998).

O modelo de Langmuir considera a sorção em monocamada na superfície, com um número definido de lugares disponíveis, e obedece a seguinte equação:

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_{eq} \cdot q_{\max}}{1 + K_L \cdot C_{eq}}$$

Onde q_{\max} é a máxima quantidade do corante por unidade de massa do adsorvente para formar uma monocamada na superfície em mg.g^{-1} , e K_{ads} é a constante relativa à afinidade dos lugares disponíveis na superfície com o corante em L.mg^{-1} .

O modelo de Freundlich, por sua vez, considera que a sorção se dá em superfícies heterogêneas, conforme a equação:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Onde K_F é um indicador da capacidade de adsorção ($L.g^{-1}$) e n representa a intensidade de adsorção (adimensional).

Os parâmetros calculados estão apresentados nas Tabelas 25, 26 e 27.

Tabela 26 – Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção do azul de metileno utilizando materiais adsorventes in natura. Condições experimentais: bagaço de cana-de-açúcar: $m/v = 800 \text{ mg.L}^{-1}$ e tempo de agitação = 20 min.; casca de laranja: $m/v = 400 \text{ mg.L}^{-1}$ e tempo de agitação = 40 min; fibra de coco verde $m/v = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ e tempo de agitação = 60 min; $pH=8$; Temperatura ambiente.

		Fibra de coco verde	Bagaço de cana-de- açúcar	Casca de Laranja
Langmuir	q_{\max} (mg.g^{-1})	104,8	75,19	62,89
	K_L (L.mg^{-1})	0,0000802	0,0037	0,0039
	R_L	0,999	0,961	0,961
	r	0,89895	0,8977	0,8989
Freundlich	N	0,18915	0,998	0,7905
	$1/n$	5,267	1,0018	1,265
	K_F (L.mg^{-1})	0,0003146	2,764	4,537
	R	0,95247	0,8135	0,9823

Tabela 27 – Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção do azul de metileno utilizando fibra de coco verde tratada. Condições experimentais: m/v : hexano = 400 mg.L^{-1} ; NaOH = 200 mg.L^{-1} ; HCl = 200 mg.L^{-1} ; $pH=8$; tempo de agitação: hexano = 40min; NaOH = 60 min; HCl = 60 min. Temperatura ambiente.

		Hexano	NaOH	HCl
Langmuir	q_{\max} (mg.g^{-1})	69,93	54,05	166,67
	K_L (L.mg^{-1})	0,000114	0,00075	0,00003
	R_L	0,998	0,993	0,9996
	r	0,9569	0,9292	0,8991
Freundlich	N	2,45	2,116	2,515
	$1/n$	0,4074	0,4725	0,3976
	K_F (L.mg^{-1})	33,65	16,83	71,79
	R	0,9531	0,9823	0,9579

Tabela 28 – Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção do azul de metileno utilizando bagaço de cana-de-açúcar tratado. Condições experimentais: m/v : hexano = 800 mg.L^{-1} ; NaOH = 400 mg.L^{-1} ; HCl = 400 mg.L^{-1} ; pH=8; tempo de agitação: hexano= 20 min; NaOH = 40 min; HCl = 40 min. Temperatura ambiente.

		Hexano	NaOH	HCl
Langmuir	$q_{\max} (\text{mg.g}^{-1})$	35,33	67,11	151,52
	$K_L (\text{L.mg}^{-1})$	0,0031	0,00049	0,00068
	R_L	0,967	0,995	0,993
	r	0,8734	0,9086	0,857
Freundlich	N	1,076	1,367	1,1603
	$1/n$	0,9291	0,7316	0,8618
	$K_F (\text{L.mg}^{-1})$	3,55	12,31	8,588
	R	0,7001	0,8755	0,8069

Os valores das constantes de adsorção dos materiais adsorventes mostram que o modelo de Freundlich ajusta-se muito bem aos dados experimentais obtidos para a fibra de coco verde *in natura*, tratada com hexano, NaOH e HCl; casca de laranja *in natura*. O modelo de Langmuir se ajustou bem para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, r , apresentados.

Os valores de q_{\max} obtidos pelo modelo de Langmuir para os materiais adsorventes *in natura* refletem elevada capacidade adsorptiva para a fibra de coco verde, em relação aos demais materiais adsorventes, que apresentou um valor de $104,8 \text{ mg.g}^{-1}$. A fibra de coco verde tratada com HCl, proporcionou um aumento na capacidade de adsorção do azul de metileno, apresentando um valor de $166,67 \text{ mg.g}^{-1}$. Este comportamento de aumento na capacidade adsorptiva, após tratamento com ácido, também foi verificada com o bagaço de cana de açúcar, o qual foi de $151,52 \text{ mg.g}^{-1}$.

As constantes K_F e $1/n$ são constantes de Freundlich. A constante K_F é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente. Quanto maior o seu valor, maior é a capacidade de adsorção. A fibra de coco tratada com HCl, apresentou valor de K_F de $71,9 \text{ L.mg}^{-1}$, ou seja, uma grande capacidade de adsorção, a fibra de coco hexano apresentou K_F $33,65 \text{ L.mg}^{-1}$, caracterizando uma capacidade de adsorção média, e os demais materiais apresentaram valores de K_F menores que 24 L.mg^{-1} caracterizando materiais com capacidade adsorptiva baixa.

Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável, o que foi observado para todos os materiais adsorventes, exceto para os materiais *in natura* que apresentaram valores de n menores que 1. O valor da constante $n < 1$ indicou que a adsorção ocorreu por um processo cooperativo em sítios com energias diferentes de ligação. Os valores de $n > 1$ e R_L ($0 < R_L < 1$) indicaram que o processo de adsorção foi favorável para a faixa de concentração estudada.

A constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1 e está relacionada à heterogeneidade da superfície. Quanto mais próxima de zero, mais heterogênea é a superfície. Dentre os materiais adsorventes *in natura* o bagaço de cana-de-açúcar foi o que apresentou maior heterogeneidade. Para os materiais tratados, verifica-se que a fibra de coco verde tratada com hexano promoveu um aumento da heterogeneidade comparada com o material *in natura*. Todos os materiais adsorventes tratados apresentaram valores de n próximo para cada tratamento, indicando que o tipo de tratamento não promoveu mudanças na heterogeneidade dos materiais.

6 Conclusões

Os experimentos realizados no estudo do processo de adsorção do corante azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais como materiais adsorventes permitiram verificar que: a capacidade adsortiva do azul de metileno aumenta em função da granulometria, ou seja, menor o tamanho da partícula maior a eficiência de remoção ou q_e . A capacidade adsortiva do azul de metileno aumentou em função do aumento do pH da solução: valores de pH elevados favorecem a adsorção, ou seja, maior eficiência de remoção ou q_e . A fibra de coco verde *in natura* ($14,03 \text{ mg.g}^{-1}$) e o bagaço de cana-de-açúcar tratada com hexano ($15,74 \text{ mg.g}^{-1}$) apresentaram maior capacidade adsortiva no estudo do pH. O pH do ponto de carga zero, indicou uma propensão dos materiais adsorventes em possuir carga superficial líquida negativa no pH de trabalho 8,00 favorecendo a adsorção do corante catiônico azul de metileno. A capacidade adsortiva (q_e) para os materiais adsorvente aumentou em função do aumento do pH.

Cada material adsorvente apresentou um tempo de agitação em que atingiu o equilíbrio de adsorção. Para os materiais adsorventes *in natura* a fibra de coco verde apresentou um q_e ($15,85 \text{ mg.g}^{-1}$) para o tempo de agitação de 60 minutos, o bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, q_e ($10,32 \text{ mg.g}^{-1}$) para um tempo de agitação de 20 minutos e a casca de laranja apresentou um q_e ($9,17 \text{ mg.g}^{-1}$) para um tempo de agitação de 40 minutos. O tratamento com hexano apresentou maior capacidade adsortiva, em um tempo de agitação (40 minutos para a fibra de coco verde; 20 minutos para o bagaço de cana-de-açúcar) menor ou igual em relação aos demais materiais adsorventes tratados e *in natura*.

O modelo cinético que obteve o melhor ajuste aos dados experimentais da adsorção do corante azul de metileno foi o modelo de pseudo segunda ordem (materiais adsorventes *in natura* e tratados).

Com o aumento da massa dos materiais adsorventes, a eficiência de remoção do corante também aumenta. Este aumento na eficiência de remoção pode ser devido ao aumento do número de sítio adsorptivos ocasionados por uma maior quantidade de material adsorvente.

A partir da forma das isotermas de adsorção para o corante sobre os materiais adsorventes elas podem se classificar em isotermas: as isotermas para fibra de coco verde, *in natura*, tratada com hexano e HCl, são do tipo L-3 indicando que os sítios ativos de adsorção diminuem sua disponibilidade quando a concentração da solução aumenta, mas a partir de um determinado valor de concentração mais elevado a adsorção aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. A isoterma da fibra de coco verde tratada com NaOH do tipo L-1, indicando que os sítios ativos de adsorção diminuem sua disponibilidade quando a concentração da solução aumenta. As isotermas para o bagaço de cana-de-açúcar, *in natura* e para a casca de laranja *in natura* são do tipo S-1, ou seja, a adsorção aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta (adsorção cooperativa).

Os valores das constantes de adsorção dos materiais adsorventes mostram que o modelo de Freundlich ajusta-se muito bem aos dados experimentais obtidos para a fibra de coco verde *in natura*, tratada com hexano, NaOH e HCl; casca de laranja *in natura*. O modelo de Langmuir se ajustou bem para os materiais adsorventes *in natura* e tratados exceto para o bagaço de cana-de-açúcar tratado com hexano e HCl. A isoterma de adsorção forneceu informações e os parâmetros

termodinâmicos de adsorção utilizando o corante azul de metileno como composto modelo.

Com base nos dados referentes a caracterização dos materiais adsorventes, a espectroscopia na região do Infravermelho permitiu elucidar os principais grupos funcionais associados aos possíveis sítios adsorptivos responsáveis pela interação do corante com o adsorvente em estudo, como hidroxilas, fenóis, aldeídos, ésteres, carboxilas e alcoóis. A Difração de Raios-X permitiu concluir que os materiais adsorventes apresentam simultaneamente picos decorrentes de ambas as características, amorfa e cristalina, com predominância de um aspecto amorfo. A Microscopia Eletrônica de Varredura forneceu informações morfológicas necessárias para analisar a superfície dos materiais adsorvente. Os materiais adsorventes se apresentaram com superfícies irregulares, camadas fibrosas e cavidades com pequenos poros, essas características podem estar associadas a remoção do corante azul de metileno devido a sua área superficial de contato.

Nesse sentido, os resultados obtidos mostram que os resíduos agroindustriais apresentam potencial de aplicação como materiais adsorventes na remediação de poluentes orgânicos em específico, corantes em efluentes líquidos. Os materiais adsorventes aparecem como uma alternativa economicamente viável diante dos adsorventes comerciais, visto que estes materiais apresentam um alto custo pertinente à produção, sobretudo carvões ativados. Outro ponto relevante desses materiais é a sua disponibilidade, sendo esta também, uma fonte renovável. Dessa forma, é de grande interesse ambiental o uso desses resíduos como materiais adsorventes na remoção de corantes em meio aquoso.

7 Referências

ABECITRUS. Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos. Disponível em: <<http://www.abecitrus.com.br>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2015.

ABIQUIM- Associação Brasileira de Indústria Química. Corantes e pigmentos. Disponível em < http://abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>. Acesso em: 04 de janeiro de 2016.

AGARWAL, U.P. Raman imaging to investigate ultrastructure and composition of plant cell walls: distribution of lignin and cellulose in black spruce wood. *Planta*, v. 224, n.5, p.1141-1153, 2006.

AKSU, Z.; TEZER, S.; *Process Biochem.* v. 40, 1347 p. 2005.

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica* vol.48, p.34-37, 2002.

AL-DEGS, Y. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

AL-GHOUTI, M.A. et al. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*. 2003.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environment Pollut*, 56: 39, 1989.

ALPENDURADA, M. F. Avaliação da eficiência das ETAR'S na remoção de corantes azosulfonados usados na indústria têxtil: um caso real. 6º Congresso da Água. Associação Portuguesa de Recursos Hídricos, 2002.

ALVES, R.E. Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

AMARANTE Jr., O. P. de; et al. Validação de métodos analíticos: uma breve revisão. *Cad. Pesq.*, v. 12, p. 116-131, 2001.

AMORIM, C. C. Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes. Tese Doutorado- Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 170 f. 2010.

AQUINO NETO, S. de. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. *Química Nova*, vol.34, n.8, 2011.

ARANTES, T. M. Uso de soluções hidrotópicas na deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação Mestrado-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

AZEVEDO, B. S. M. et al. Utilização de fibra da casca do coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluente. Iniciação científica. Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ. CETEM/ MCT. Rio de Janeiro, 2008.

BALAN, D.S.I., MONTEIRO, R.T.R., Decolourization of textile indigo dye by ligninolytic fungi, *J. Biotechnology*, p. 141-145, 2001.

BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Ed. UFV, 2007.

BELAND, F. A.; POIRIER, M. C. The pathobiology of neoplasia. Nova Iorque: Sirica, 1989.

BENELLI, P. Agregação de valor ao bagaço de laranja (*Citrus sinensis L. Osbeck*) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, p.233, 2010.

BERNABÉ, G. A. et al. Comportamento térmico de lignina e celulose provenientes de resíduos do processo de compostagem. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. UNESP - Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP, 2010.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Anuário estatístico da agroenergia 2014: statistical yearbook of agrienergy 2014 / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia. Bilíngue, Brasília: MAPA/ACS, p. 205, 2015. Disponível em: <www.agricultura.gov.br/arq_editor/anuário_agroenergia_WEB_small.pdf> Acesso em: 07 de abril de 2016.

BRITO, N. M. et al. Avaliação da exatidão e da precisão de métodos de análise de resíduos de pesticidas mediante ensaios de recuperação. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente*, v. 12, p. 155-168, 2002.

BROWN, J. R. Microbial cellulose: a new resource for wood, paper, textiles, food and speciality products. Disponível em: <<http://www.botany.utexas.edu/facstaff/facpages/mbrown/position1.htm>>. Acesso em: 28 de março de 2015.

BOUDET, A. M. et al. Lignins and lignocellulosics: a better control of synthesis for new and improved uses. *Plant Science*, v. 8, n. 12, p. 576-581, 2003.

BUCKERIDGE, M.S.; SANTOS, W.D. dos; SOUZA, A.P. de. As rotas para o etanol celulósico no Brasil. Disponível em:

<<http://www.apta.sp.gov.br/cana/coletanea/Buckeridge%5B1%5D.doc> > Acesso em: 21 out. 2015.

BUCKERIDGE, M. S.; SILVA, G. B.; CAVALARI, A. A. Parede Celular. In: Kerbaui, G.B. 2ed. Fisiologia Vegetal, Guanabara Koogan: Rio de Janeiro. p. 165-181, 2008.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A.S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. Química Nova, v.27, n.3, p. 399-403, 2004.

CALVETE, T. et al. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, J. Environ. Manage, 1695-1706. 2010.

CAO, Y.; TAN, H. Structural characterization of cellulose with enzymatic treatment. Journal of Molecular Structure, v. 705, p. 189-193, 2004.

CARDOSO, N.F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution, J. Environ. Manage. 1237-1247, 2011.

CARRIJO, O.A.; LIZ, R.S.; MAKISHIMA, N.; Fibra da casca de coco verde como substrato agrícola, Horticultura Brasileira, Brasília, v. 20, p. 533-535, 2002.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. Química Nova, v. 33, n. 2, 358-363, 2010.

CARVALHO, D. S; Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá, 2013.

CASTRO, H. F. Processos Químicos Industriais II. Faculdade de engenharia química de Lorena. Departamento de engenharia química. Anotações Apostila 4, 2001.

CATANHO, M. 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.

CELLULOSE. The Chemistry of Cellulose. Disponível em: <<http://www.fibersource.com/ftutor/cellulose.htm>>. Acesso em: 10 março de 2015.

CHAKRABORTY, S.; DE, S.; DASGRUOTA, S.; BASU, J.K. Adsorption study for the removal of a basic dye experimental and modeling. Chemosphere, v. 58, p. 1079-1086, 2005.

CHEN, J.C.P.; CHOU, C. Cane Sugar Handbook. A manual for cane sugar manufacturers and their chemists. 12 nd.ed. New York John Wiley & Sons, 1993.

ÇIÇEK, F. et al. Low Cost Removal of Reactive Dyes Using Wheat Bran. Journal of Hazardous Materials, v. 146, n. 1-2, p. 408-416, 2007.

CLARK, H. L. M. Remoção de Fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. 2010. 115 p. Dissertação Mestrado em Ciência dos Alimentos - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CLARKE, E. A.; ANLIKER, R.; Organic Dyes and Pigments; O. Hutzinger (Ed.) in Handbook of Environmental chemistry, v. 3A, Springer Berlin, p. 181-215, 1980.

COOPER, P.; J. Soc. Dyes and Colour, v.100, 98 p. 1993.

COUTINHO, H. D.; BARBOSA, A. R. Fitorremediação: Considerações Gerais e Características de Utilização, Silva Lusitana, p. 103 - 117, EFN, Lisboa. Portugal, 2007.

CYPRIANO, D. Z. Biomassa de casca de laranja industrial como fonte de bioetanol e produtos de alto valor agregado. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. 2015.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. Química Nova. v.28, p.433-437, 2005.

DAMASCENO, O. I. C. Remoção de corantes em solução aquosa e efluentes de indústrias têxteis através de adsorção em cabelo humano. Dissertação (Mestrado em Agroquímica analítica; Agroquímica inorgânica e Físico-química; Agroquímica orgânica), p.96, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. Química Nova, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G.; Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.

DERMIBAS A. Biorefineries: Current activities and future developments. Energy Conversion and management, v. 50, n. 11, p. 2782-2801, 2009.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. Journal of Hazardous Materials, v. 157, p. 220-229, 2008.

- DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *J. Hazard. Mater.*, v. 187, p. 164-170, 2011.
- DOS SANTOS, H.F. Análise conformacional de modelos de lignina. *Química Nova*. v. 24, n.4, p.480-490. 2001.
- DUONG, D. Do. Adsorption analysis: equilibria and kinetics, 3. London: ICP, 1998.
- EWING, G. W. Métodos instrumentais de análise química. Editora Edgard Blucher.1972.
- FABRÍCIO, T. M.; et al. Produção de Biossurfactante e Biodegradação no Cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com Corante Azul de metileno. V CONNEPI-Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação, 2010.
- FAIX, O. Classification of lignin from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforchung Journal*, v. 45, p. 21-27, 1991.
- FAUST, S. D.; ALY, O. M. Adsorption process for water treatment, Butterworths, London, Wellington, p.16-18, 1987.
- FERNANDES, A. N. et al. Remoção dos hormônios estradiol e etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. *Química Nova*, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1526-1533, 2011.
- FILHO, E. B. S. et al. Estudo sobre a Utilização da Lama Vermelha para a Remoção de Corantes em Efluentes Têxteis. *Química Nova*, 2008.
- FILHO, H. A. S. et al. Remoção de Corante Têxtil em Reator Biológico com Fungos. I Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. Natal-RN - 2006.
- FISPQ-Ficha de informação de segurança de produtos químicos. Disponível em <integritta.com.br/wp-content/uploads/2015/03/AZUL-DE-METILENO.pdf> Acesso em 04 de janeiro 2016.
- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. *Química Nova*. v.34, n.1, p.45-50, 2009.
- FURLAN, F.R. Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis. Dissertação Mestrado-Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2008.
- GANESH, R.; BOARDMAN, G.D.; TINCHER, W.C.; Fate of azo dyes in sludges, *Water Res.*, 28, 1367-1376, 1994.

GEREMIAS, R.; LAUS, R.; FAVERE, Valfredo Tadeu de and PEDROSA, Rozangela Curi. Rejeito de mineração de carvão como adsorvente para remoção da acidez, Fe (III), Al (III) e Mn (II) em drenagem ácida. *Química Nova*, 2010.

GHADOUANI, A.; COGGINS, L.; *Physics and Chemistry of the Earth*. v.36, 335 p. 2011.

GILES, C.H. et al. Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J Chem. Soc. London.*, p. 3973-3993, 1960.

GOMES, L.M.B.; Remoção do cádmio de soluções aquosas utilizando fibra de coco da baía visando o tratamento de efluentes. Tese Doutorado em Química- Universidade Federal de do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

GONÇALVES JR, A.C. Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos. 120f. Tese Doutorado em Química- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.

GORGULHO et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29, n. 6, 1226-1232, 2006.

GROHMANN, K; CAMERON, R. G; BUSLIG, B. S., Fractionation and pretreatment of orange peel by dilute acid hydrolysis, *Bioresource Technology*. 54, p. 129-141. 1995.

GUARATINI, C.C.I., ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis, *Química Nova*, v.23, n.1, p. 71-78, 2000.

GUIMARÃES, J. L. et al. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. *Carbohydrate Polymers*, v.80, p.130–138, 2010.

GUPTA, S.; MADAN, R.N.; BANSAL, M.C. Chemical composition of *Pinus caribaea* hemicelluloses. *Tappi Journals*, 1987.

HAMEED, B.H. MAHMOUD, D.K. AHMAD, A.L. 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*, v.158, p.65–72, 2008.

HAMZEH, Y. et al. Removal of acid orange 7 and remazol black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. *Materials Science and Engineering C, Lausanne*, v. 32, n. 6, p. 1394-1400, 2012.

HAN, J. Properties of non wood fibers. Disponível em: <<http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1998/han98a.pdf>>. Acesso em 15 de março de 2015.

HINZ, C.; Description of sorption data with isotherm, *Geoderma*, v.99, p. 225-243, 2001.

HITZ, H. R.; HUBER, W. REED, R. H.; *J. Soc. Dyes and Colour*, v.94, p.71-1978.

HOAREAU, W. et al. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability, *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, p. 567- 576, 2004.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.A; CROUCH, S. R. Princípios de análise instrumental. Tradução para o português: CÉLIO PASQUINI et al [Coord.]. 6ª ed. Porto alegre. 2009.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 76, p. 827,1998a.

HO, Y.S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE.*, v. 76, p. 332-340, 1998b.

HO, Y.S; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metaladsorption by sphagnum moss peat. *Environ. Technol.*,v.17, p.71-77,1996.

HONORATO, A.C. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. Campina Grande- PB v.19, n.7, p.705-710, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n7p705-710>> Acesso em 20 de outubro de 2015.

HUNGER, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Gerneny VCH Publishers, 2003.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?c=1613&z=t&o=11>> Acesso em: 04 de Abril de 2015.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/default.asp?t=5&z=t&o=1&u1=1&u2=1&u3=1&u4=1&u5=1&u6=1&u7=1&u8=1&u9=1&u10=1&u11=1&u12=3&u13=1&u14=26674&u15=1&u16=1&u17=1>> Acesso em: 07 de Abril de 2016.

IBRAHIM, M. N. M. et al. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) íons from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 182 n. 1-3, p. 377- 385, out. 2010.

IMMICH, A.P.S. Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente. Dissertação (Mestrado) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

INMETRO-INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQCGCRE-008, 2003.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, p. 21-22. 1985.

JACQUES, R.C. et al., Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. Separation and Purification Technology, v.57, pp.193-198, 2007.

JU, Y.; HUYNH, L.; KASIM, N. S.; GUO, T.; WANG, J.; FAZARY, A. E. Analysis of soluble and insoluble fractions of alkali and subcritical water treated sugarcane bagasse. Carbohydrate Polymers, v. 83, p. 591-599, 2011.

KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. Angewandte Chemie, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KOLPIN, D. W. et al. Environ. Sci. Technol. v. 36, 1202 p. 2002.

KOROISHI, E. T. et al. Acta Scientiarum, v. 22, 1185 p. 2000.

KRONEMBERGER, A. F. Análise técnico-econômica da produção de álcool a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Trabalho de conclusão de curso, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica, São Paulo, 2009.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova, v.25, p.78-82, 2002.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 366, p. 409-426, 2006.

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

LACERDA, R. S. Teores de lignina estimados através do método espectrofotométrico lignina solúvel em brometo de acetila de alguns cultivares de aveia. Dissertação Mestrado em Zootecnia-Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, p.97, 2001.

LAGERGREN, S. Zur theorie dersogenannten adsorption geloster stoffe. Kungl. Svenska Vetenskapsakad. *Handl.*, v.24, p. 1-39, 1898.

LEÃO, M. M. D. et al. Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas. Belo Horizonte: Segrac, 2002.

LIMA, A.; et al. Efeito do Solvente sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de metileno. XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2007.

LOPEZ, M.J. et al. Decolourization of industrial dyes by lignolytic microorganisms isolated from composting environment, *Enzyme and Microbial Technology* 40, 42-45, 2006.

LOUKIDOU, M. et al. Removal of As (V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass, *Water Research*, v. 37, p. 4544-4552, 2003.

MACEDO, M.; Gestão ambiental empresarial. Pós-Graduação em Gestão Ambiental, Pontifícia Universidade Católica; p 2-10, 2000.

MAGDALENA, C.P. Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis*. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-USP. São Paulo. SP, 2010.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K.; *Dyes Pigm.*, 2006.

MARTÍN-LARA, M.A. et al. Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, p.448-457, 2008.

MARTINS, C. R. Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional : panorama 2010. Aracaju : Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2011. 28 p. il.; color. (Documentos / Embrapa Tabuleiros Costeiros, ISSN 1517-1329; 164). Disponível em <http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes_2011/doc_164.pdf>. Acesso em: 23 de maio de 2015.

MATTOS JÚNIOR, D. et al. Citros: principais informações e recomendações de cultivo. 2005. Disponível em: <[http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/0431445A9BC1C48F83257A900012439B/\\$FILE/Page5-12-128.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/0431445A9BC1C48F83257A900012439B/$FILE/Page5-12-128.pdf)> . Acesso em: 22 de Março de 2015.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. *Units operations of chemical engineering*. Editora McGraw Hill, 5a. ed., p. 810-821, 1993.

MCMILLAN, J.D. Pretreatment of lignocellulosic biomass. Enzymatic conversion of biomass for fuels production. *American Chemical Society*, v. 20, p. 292-324, 2004.

MELLO, I. S. et al. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção- uma pesquisa inovadora em universidades. *Revista de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta*, v.9, n.1, p.141-152, 2011.

MEMON, J.R. et al. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 66, p. 260-265, 2008.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B. and GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . *Química Nova*, vol.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

MONARIN, M.M.S. Estudo da adsorção e dessorção do corante têxtil Crimson HEXL empregando diferentes carvões ativados. Dissertação de Mestrado. Universidade do Oeste do Paraná-Campus de Toledo-Centro de Engenharias e Ciências Exatas, p.108. 2012.

MONTEIRO, M.S. Mesocarpo de coco verde (*Coco nucifera*) e pó de serragem da tajuba (*Bagassa guianensis aubl*) como adsorventes em meio aquoso. Dissertação de Mestrado-Universidade Federal do Maranhão, 2010.

MONTANHER, S. F. Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, p. 135, 2009.

NEMR, A, E. et al. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Elsevier B.V. Desalination* 238, 210-232, 2009.

NGAH, W.S.W.; HANAFIAH, M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3935-3948, 2008.

NURCHI, V. M.; VILLAESCUSA, I. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 252, p. 1178-1188, 2008.

OLIVEIRA,C.C.N. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil “ Remazol black B” sobre bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carvão ativado. Dissertação de Mestrado- Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2003.

OLIVEIRA, D. P. Corantes como importante classe de contaminantes ambientais-um estudo de caso. Tese de Mestrado-FCFarmac, USP- Ribeirão Preto. 2005.

OLIVEIRA, E.H.C. Adsorção de corantes da indústria têxtil (Indosol) em resíduos industriais (Lama Vermelha e Argila Esmectita). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

OLIVEIRA, E. R. de. Fiscalização de laboratórios de análise da qualidade da cana-de-açúcar. Piracicaba: ORPLANA, 1 CD-ROM. 2006.

OLLER, I; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination: a review. *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

- O'NEILL, C. et al. Chem. Technol. Biotechnol.v.74, p.1009. 1999.
- ÖZCAN, A. S. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acidactivated bentonite. Journal of Colloid and Interface Science. v. 276, p. 39-46, 2004.
- PAVAN, F.A.; DIAS, S.L.P; MAZZOCATO,A.C. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. Journal of Hazardous Materials, v.150,703-712, 2008.
- PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia. Trad. Pedro Barros.São Paulo: Cengage Learning, 2012.
- PEREIRA, C. L. F. Avaliação da sustentabilidade ampliada de produtos agroindustriais. estudo de caso: suco de laranja e etanol. Dissertação de mestrado, UNICAMP, 2008.
- PERRICH, J.R. Activated carbon adsorption for waste water treatment. CRC Press, Boca Raton, FL, 1981.
- PIETAK, A.et al.. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. Applied Surface Science, v.253, p.3627-3635, 2007.
- PINO, G. A. H. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucífera). Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, p. 113, 2005.
- PORPINO, K. K. P.; Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo ucides cordatus, Dissertação de Mestrado, João Pessoa, 2009.
- RATTENER, H.; et al.; Impactos ambientais, CETEM, Rio de Janeiro, dezembro 1993.
- REBOUÇAS, A. C. Águas subterrâneas, cap. 4. p. 119-151, in REBOUÇAS,A. C., BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação, 703 p. 2 ed. revisada e ampliada, São Paulo, 2002.
- RESENDE, F. L. P. de. Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa. Dissertação de Mestrado-Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p.135, 2003.
- REZENDE, C. A. et al. Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to delignification process for enhanced enzymatic digestibility. Biotechnology for Biofuels; 4:54, 2011.
- RIVAS, B. et al. Submerged Citric Acid Fermentation on Orange Peel Autohydrolysate, Journal of Agricultural and Food Chemistry.p.56. 2008.

- ROBINSON, T. et al. Remediation of Dyes in Textile Effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.
- ROCHA, F.R.P.; TEIXEIRA, L.S.G. Estratégias para Aumento da Sensibilidade em Espectrofotometria UV-VIS. *Quim. Nova*, Vol. 27, n. 5, 807-812, 2004.
- ROCHA, O. R. S. da et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*. v.35, n.7, p.1369-1374, 2012.
- ROHELLA, R. S. et al. Thermal studies on isolated and purified lignin. *Thermochimica Acta*, v. 287, p. 131-138, 1996.
- ROOSTAEI.N.; TEZE,F.H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *J. Environ. Manag.*, v.70, p.157-164, 2004.
- ROZET, E. et al.. Advances in validation, risk and uncertainty assessment of bioanalytical methods. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, n. 55, p. 848 – 858, 2011.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SALA, O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. 2.ed.São Paulo: Editora UNESP, 2008.
- SALIBA, E. O. S. et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural*, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.
- SANCHEZ, A.G; AYUSO, E.A.; Sorption of Zn, Cd, and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters, *Minerals Engineering*, v. 15, p. 539-547, 2002.
- SAVIN, I.-I.; BUTNARU, R. Wastewater Characteristics in Textile Finishing Mills. *Environmental Engineering Management Journal*, v. 7, p. 859-864, 2008.
- SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.
- SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN JR., A. E; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, v.29, p.786–794, 1959.
- SELEGRHIM, P.; POLIKARPOV, I. Desafios para transformar conceitos em realidade. *Scientific American Brazil*, n.87, p.32-37, 2009.

- SILVA, F.C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia/Rio de Janeiro: Embrapa Solos, Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, p.370, 1999.
- SILVA, G.B. A importância da parede celular para a filogenia das Pteridofitas. Dissertação de Mestrado em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente. Instituto de Botânica de São Paulo, 2005.
- SILVA, W. L. L. D.; OLIVEIRA, S. P. D. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. *Scientia Plena*, v.8, p.1-9, 2012.
- SJÖSTROM, E; *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*; Academic Press, Inc.; NY, USA, p 71. 1981.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5^o ed., Ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.
- STEWART, D. Application of Fourier-transform infrared and Raman spectroscopies to plant science. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998.
- SOARES, J.L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Dissertação de Mestrado- Centro Tecnológico da Universidade Federal, Santa Catarina, 1998.
- SOUZA, L.A.de. *Morfologia e anatomia vegetal: células, tecidos, órgãos e plântula*. 1 ed. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2009.
- SPINACÉ, M.A.S. et al. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers*, vol.77,p. 47-53, 2009.
- SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potencial adsorbents for sequestering heavy metal from aqueous solutions- A review. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6017-6027, 2008.
- SUKSABYE, P.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. Column study of chromium (VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p.56-62, 2008.
- SUN, G.; XIANGJING, X. U. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Ind. Eng. Res.*, v. 36, p. 808-812, 1997.
- STICKLEN, M. Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol. *Nature reviews genetics*, v.9, p.433-443, 2008.
- SWARTZ, M. *Method Validation. Chromatography*. Milford, MA, USA. 2007.

TARLEY, C.R.; ARRUDA, M.A.; Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents, *Chemosphere*, v. 54, n.7, p. 987-995, 2004.

TAVARES, V. B. et al. Utilização de resíduo líquido de indústria de processamento de suco de laranja como meio de cultura de *Penicillium citrinum* : depuração biológica do resíduo e produção de enzima. *Revista Química Nova*. v. 21, 722-725, 1998.

TAVENIERS, I.; De LOOSE, M.; BOCKSTAELE, E. V. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 23, n. 8, p. 535 – 552, 2004.

TROEDEC, M.L. et al. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. *Composites: Part A*, v.39, p. 514-522, 2008.

UNICA-União da Indústria de Cana de Açúcar. Conquistas do setor sucroenergético na matriz energética brasileira. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/faq/>> Acesso em: 07 de abril de 2015.

VADIVELAN, V. E.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.286, p.90-100, 2005.

VAGHETTI, J.C.P. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 270-280, 2009.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. *Química Nova*, v. 32, n. 5, p. 1278-1287, 2009.

VASQUES, A.R. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VIEIRA, A. P. et al. Airoidi, C.; *J. Hazard. Mater.* v.166, 1272 p. 2009.

VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C., Métodos espectroscópicos de análise quantitativa, editora UFSM, 2005.

VOLESKY, B. Advances in biosorption of metals: selection of biomass types, *Microbiology Reviews*, v. 14, p. 291-302, 1994.

VOLESKY, B. Sorption and biosorption, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 p, 2004.

WALKER, G.M.; WEATHERLEY, L.R. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pores size distribution and dye aggregation. *Chem. Eng. J.*, v. 83, p. 201-206, 2001.

- WANG, X.S.; QIN, Y.; Equilibrium sorption isotherms for Cu (II) on rice bran, *Process Biochemistry*, v. 40, p. 677-680, 2005.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. *J. Sanit. Eng. Div.*, American Society Chemical Engineering, v. 89, p. 31-60, 1963.
- WOERNER, D.L. Membrane Technology in textile Operations. Koch Membrane Systems, institutional technical paper. Wilmington: 2003.
- XIAO, B. et al. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkalisoluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stem, rye straw, and rice straw. *Polymer Degradation and Stability*, v. 74, n. 2, p. 307-319, 2001.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p. 1781-1788, 2007.
- YESILADA, O.; ASMA, D.; CING, S. Decolorization of textile dyes by fungal pellets, *Process Biochemistry* 38, Malatya, p. 933-938, 2003.
- YOUSSEF, A. M., EI-NABARAWY, T. SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 235, p. 153. 2004.
- ZANAROTTO, R.; GODOI, M. P.; SENA, G. L. Avaliação da Eficiência da Clorofila e da Luz Natural no Processo de Degradação Fotoquímica do Corante Tóxico Congo Red. *Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia*, Vitória, n. 3, p.18-25, 2007.