

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

Isabella Christina Athayde Sfair

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE CINZAS DE QUEIMA DE BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR NA BIOSSORÇÃO DE CORANTES PRESENTES EM ÁGUAS
RESIDUÁRIAS TÊXTEIS**

Buri - SP

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

Isabella Christina Athayde Sfair

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE CINZAS DE QUEIMA DE BAGAÇO DE CANA-
DE- AÇÚCAR NA BIOSSORÇÃO DE CORANTES PRESENTES EM ÁGUAS
RESIDUÁRIAS TÊXTEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como exigência parcial para a obtenção do grau
de Bacharel em Engenharia Ambiental na
Universidade Federal de São Carlos.

Orientação: Prof.^a. Dra. Anne Alessandra
Cardoso Neves

Coorientador: Prof. Dr. Ubaldo Martins das
Neves

Buri - SP

2021

Sfair, Isabella Christina Athayde

Avaliação da utilização de cinzas de queima de bagaço de cana-de-açúcar na bioissorção de corantes presentes em águas residuárias têxteis / Isabella Christina Athayde Sfair -- 2021.
64f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus Lagoa do Sino, Buri

Orientador (a): Anne Alessandra Cardoso Neves

Banca Examinadora: Anne Alessandra Cardoso Neves, Ubaldo Martins das Neves, Jorge Luis Rodrigues Pantoja Filho

Bibliografia

1. Bioissorção. 2. Corantes. 3. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar. I. Sfair, Isabella Christina Athayde. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Lissandra Pinhatelli de Britto - CRB/8 7539



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências da Natureza
Campus Lagoa do Sino



Engenharia Ambiental

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Folha de Aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso da candidata Isabella Christina Athayde Sfair, realizada em 28/04/2021:

Anne Cardoso Neves

Prof.^a Dr.^a Anne Alessandra Cardoso Neves - Orientadora
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Ubaldo Martins das Neves

Prof. Dr. Ubaldo Martins das Neves
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Jorge Luis Rodrigues Pantoja Filho

Prof. Dr. Jorge Luis Rodrigues Pantoja Filho

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha avó, D. Francisca Rodrigues, minha mãe, D. Ana Athayde e a meu tio Sr. Mario Athayde.

AGRADECIMENTO

À Deus, por ter me dado forças, calma, sabedoria e esperança para conseguir percorrer este caminho tão difícil.

À minha família, que sempre me incentivou, que se desdobraram para que eu pudesse sempre focar em meus estudos. Obrigada por serem compreensíveis nos momentos em que não pude ir para casa, por estar em época de provas e trabalhos. Pelos finais de semana e datas comemorativas que não estive presente. Agradeço infinitamente pelo apoio e amor incondicional.

Ao meu namorado, Rodrigo Seabra e sua família, por me acolherem em todos os instantes, pela preocupação e por estarem ao meu lado quando não pude estar com minha família em São Paulo.

À Prof.^a Dra. Anne Alessandra Cardoso Neves, pela sua excepcional orientação, disponibilidade, pela sua amizade e acolhimento nos momentos difíceis ao longo da graduação. Sem a senhora eu não teria tido tantas oportunidades.

Ao Prof. Dr. Ubaldo Martins das Neves, pelo empenho em contribuir na minha coorientação, fornecendo experiência, materiais, disponibilidade e dados para o trabalho.

Ao Centro de Ciências da Natureza, da Universidade Federal de São Carlos, Campus Lagoa do Sino, pelo auxílio técnico e científico, em especial para a realização deste trabalho.

A Usina Vista Alegre pelo fornecimento da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e à GOLDEN TECHNOLOGY, pelo fornecimento de amostra do corante empregado neste estudo.

Aos meus professores, que durante os anos de graduação sempre se empenharam em nos oferecer o mais profundo conhecimento. Por me ensinarem a buscar sempre o meu melhor.

Aos meus colegas de turma, em especial a minha amiga inesquecível, Maria Julia Degli Esposti Bergamasco. Obrigada pelas horas, e pelas madrugadas em que ficamos estudando juntas, pelos conselhos e por me estender a mão nos momentos mais difíceis.

À todas as pessoas que passaram pela minha vida nesses longos anos e que de alguma maneira contribuíram para a minha formação.

“Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com
você por onde você andar”

Josué 1:9

RESUMO

SFAIR, Isabella. **Avaliação da Utilização de Cinzas de Queima de Bagaço de Cana de Açúcar na Biossorção de Corantes Presentes em Águas Residuárias Têxteis.** 2021. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Lagoa do Sino, Buri, 2021.

A presença de corantes em efluentes têxteis é considerada uma das maiores problemáticas provenientes de indústrias. Estas substâncias são caracterizadas em sua maioria por sua baixa degradabilidade, alto potencial tóxico e carcinogênico, podendo contaminar o meio ambiente e causar diversos problemas que envolvem a saúde pública. Com o intuito de remediar estes impactos, estudam-se técnicas que possam viabilizar o tratamento destes compostos. A adsorção tem sido uma das técnicas amplamente aceitas para realizar o tratamento ambiental destes efluentes. Este processo baseia-se na afinidade que algumas variedades de sólidos possuem em reter determinadas substâncias em sua superfície. A biossorção é o processo de adsorção através da utilização de um resíduo agroindustrial como adsorvente. O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na biossorção do corante AZUL BG-R CONC-EA, amplamente utilizado em indústrias têxteis. Os testes foram realizados na Universidade Federal de São Carlos, *campus* Lagoa do Sino e contemplaram o preparo e a caracterização do material adsorvente, resultando em um material com grande porcentagem do elemento carbono em sua composição, o que auxilia na eficiência da técnica. Determinou-se a área superficial, o volume dos poros e dos microporos, sendo $333 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Estes resultados foram similares aos encontrados na literatura. Realizou-se também a caracterização do corante, de acordo com a Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos, e a modelagem do comportamento de adsorção através da isoterma de Langmuir. Os resultados das isotermas revelaram que todas as soluções testadas se encontraram dentro da faixa favorável ao processo de adsorção, e a solução com volume $0,1 \text{ g}$ de cinzas apresentou o maior valor de capacidade máxima de adsorção com fator de separação mais próximo de 1. Conclui-se então que o material escolhido como adsorvente apresenta potencial para ser usado na purificação de águas residuárias da indústria têxtil. No entanto, mais estudos posteriores deverão ser realizados no sentido de melhorar o poder de absorção do material.

Palavras-chave: Biossorção. Indústria Têxtil. Corantes.

ABSTRACT

The presence of dyes in textile effluents is considered one of the biggest problems by industries. These substances are mostly characterized by their low degradability, high toxic and carcinogenic potential and they can contaminate the environment and cause several problems that involve public health. In order to remedy these impacts, techniques to process these compounds are studied. Adsorption has been one of the widely accepted techniques to carry out environmental treatment of these effluents. This process is based on the affinity that some varieties of solids have in retaining certain substances on their surface. Biosorption is the adsorption process through the use of agro-industrial waste as adsorbent. The present work aimed to evaluate efficiency of ash from sugarcane bagasse in biosorption of AZUL dye BG-R CONC-EA, which it is widely used in textile industries. Tests were carried out at Federal University of São Carlos, Lagoa do Sino campus, and they contemplated preparation and characterization of adsorbent material and carried out on material with large percentage of carbon element in its composition. This can help in technique efficiency. The surface area, the volume of the pores and micropores were determined, being $333 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively. These results were similar to those found in the literature.. The characterization of dye was also carried out, according to the Chemical Safety Information Sheet and the modeling of adsorption behavior using Langmuir isotherm. Results of isotherms revealed that all tested solutions are within favorable range to adsorption process and the solution, with a volume of 0.1 g of ash, presented the highest value of maximum adsorption capacity with separation factor closest to 1. It is concluded that the material chosen as an adsorbent has the potential to be used in the purification of wastewater from the textile industry. However, further studies should be carried out to improve the material's absorptive power.

Keywords: Biosorption. Textile Industry. Dyes.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL	15
2.2. CORANTES TÊXTEIS.....	15
2.3. PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS PELO USO DE CORANTES TÊXTEIS ...	18
2.4. LEGISLAÇÃO E PADRÕES PARA LANÇAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES E ASPECTO COR	19
2.5 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	19
2.5.1 Tratamento Biológico.....	20
2.5.2 Tratamento Físico-Químico	21
2.6. ADSORÇÃO.....	23
2.7.FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO	24
2.7.1. Temperatura.....	24
2.7.2. Velocidade de Agitação.....	25
2.7.3 pH	25
2.7.4 Concentração do Corante no Efluente	25
2.7.5 Dimensões da Partícula de Adsorvente	25
2. 8. BIOSSORÇÃO	26
2.9. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	28
2.10. ISOTERMAR DE LANGMUIR.....	30
2. 11. MATERIAL BÍOSSORVENTE	31
2.12. CANA-DE-AÇÚCAR.....	31
3. METODOLOGIA	33
3.1 MATERIAIS	33
3.1.1. Equipamentos	33
3.1.2 Vidrarias	33
3.1.3. Reagentes	33
3.2. CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	34
3.3. PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	34
3.4. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	36
3.4.1. Teor De Cinzas e Carbono.....	36
3.4.2. Número Azul de Metileno e Número de Iodo	36
3.4.3. Estimativa da Área Superficial e Volume dos Poros.....	38
3.4.4. Processo de Moagem	39
3.5. CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE.....	40
3.5.1. Espectro de Absorção de Luz Visível pelo Corante	40
3.5.2. Preparo da Solução Padrão de Corante.....	40
3.5.3. Construção da Reta de Calibração para Determinação das Concentrações de Corantes a Partir da Absorção de Luz	42
3.5.4. Análise da Influência da Dosagem de Cinza do Bagaço de Cana-de-Açucar	42
3.5.5. Obtenção das Isotermas de Adsorção.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR	46
4.1.1. Moagem.....	46
4.1.2. Teor de Cinzas e Carbono	47
4.1.3. Número de Azul de Metileno e Número de Iodo para Estimativa da Área Superficial e Volume dos Poros.....	48
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE.....	49
4.2.1 Preparo da Solução Padrão de Corante.....	50
4.2.2. Espectro Uv/ Visível e Curva de Calibração.....	50
4.2.3. Isotermas de Adsorção.....	52
5. CONCLUSÕES	56

1. INTRODUÇÃO

Há milhares de anos, desde os primórdios das civilizações, ocorre a utilização de corantes. Até o século XIX todos os corantes eram de origem natural, derivados de vegetais, minerais e moluscos (DELAMARE, 2000). A partir do século XIX os primeiros corantes sintéticos começaram a ser utilizados pelas indústrias. O uso era destinado a variados fins, como confecção de couro, papel, plástico, madeiras, tintas, solventes e em sua maioria pelas indústrias têxteis, no tingimento de tecidos (COSTA, 2007).

O setor de indústria têxtil é de notável importância em todos os países, devido a necessidade de vestuário e por trazer significados nas esferas sociais, culturais, econômicas e políticas. Desta forma, é elencado como um segmento industrial de grande tradição, uma vez que seus produtos influenciam costumes e tendências ao longo da história (FUJITA, 2015).

No processo de tingimento têxtil diversos tipos de corantes são utilizados, sendo cada tipo específico para uma fibra têxtil diferente, de acordo com a sua composição. É levado em consideração suas características estruturais, classificação do corante, propriedades de fixação do corante à fibra têxtil, custo econômico e outras características específicas (GUARATINI, 2000).

Uma vez aplicado ao tecido, o corante deve resistir a agentes responsáveis pelo desbotamento, como a lavagem, o suor, a água clorada, a luz, entre outros (SILVA, 2005). O que garante tal resistência aos corantes é a estabilidade de suas moléculas, que os torna de baixa degradabilidade, algo que representa um grande obstáculo para o tratamento de efluentes contaminados por estes tipos de compostos. Os reagentes utilizados nos processos têxteis possuem composições químicas bastante variadas, sendo formadas por substâncias orgânicas e inorgânicas. Os corantes têxteis são uma mistura de compostos com estruturas moleculares complexas, característica que proporciona a esta molécula estabilidade e, por consequência, uma difícil biodegradabilidade (FORGIARINI, 2006).

A contaminação de águas por diferentes classes de corantes tem promovido uma preocupação mundial nos últimos anos, especialmente relacionada ao setor têxtil. Este também se destaca por gerar grandes volumes de efluentes. De acordo com SHEELA *et al.* (2012) cerca de 125 a 150 litros de água são utilizados para produzir 1 kg de produto têxtil, os quais, caso não tratados adequadamente, possuem alto poder de contaminação ambiental. Cerca de 15% do total da carga orgânica presente nos corantes atinge o meio ambiente por meio dos efluentes industriais (REVANKAR, 2007). Esta carga orgânica é responsável por modificar o ecossistema ocasionando um aumento da turbidez da água e consequentemente fazendo com

que haja a diminuição da passagem dos raios solares, provocando assim alterações na atividade de organismos fotossintéticos e na solubilidade dos gases (SOUZA, 2005).

Diante das pessimistas projeções relacionadas à disponibilidade hídrica, a legislação brasileira tem se tornado cada vez mais restritiva, evoluindo continuamente no estabelecimento de padrões específicos para o enquadramento de corpos de água, assim como de condições e padrões para o lançamento de efluentes (Resoluções CONAMA 357/2005).

A legislação brasileira, através da resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357, de 17 de março de 2005, estabelece que a coloração residual nos efluentes e as substâncias que comuniquem gosto ou odor devem ser visualmente ausentes e a concentração dos componentes do corante (benzeno, sulfetos, cloretos entre outros), devem atender os limites estabelecidos para o lançamento nos corpos receptores.

De acordo com KOPRIVANAC e KUSIC (2008), a produção mundial anual de pigmentos e corantes sintéticos gira em torno de 700 mil toneladas. Destes, cerca de 10% a 60% acabam sendo despejados nos efluentes, ao longo dos processos industriais nos quais são utilizados (HESSEL, *et al.*, 2007). Este dado evidencia a necessidade de se utilizar métodos alternativos e de baixo custo, com o objetivo de tratar os efluentes têxteis. Segundo KAMIDA et al (2005), diversas formas de tratamento de efluentes têxteis são possíveis de serem empregados, como os tratamentos físicos, químicos e biológicos.

Observa-se que nas últimas décadas houve um gradual aumento da consciência ambiental em diversos países. Anteriormente, os problemas que atingiam o meio ambiente eram apenas vistos como uma pauta a ser discutida e mitigada por Organizações Não Governamentais (ONGs) e ativistas ambientais. Porém, nos dias atuais, é evidente que há pressão popular sobre os governos, para que haja providências sustentáveis e punição a quem comete crimes na esfera ambiental (LOPES, 2019).

Mesmo diante dos intensos e preocupantes impactos ambientais causados pela indústria têxtil, as técnicas ambientais convencionais que são utilizadas para remediar corantes têxteis possuem consideráveis pontos de desvantagens, como custo elevado, baixa eficácia e a eventual geração de subprodutos tóxicos (ARSLAN et al., 2016; JUN et al., 2019). Assim, a demanda por técnicas alternativas, efetivas e sustentáveis para mitigar esta situação vem sendo explorada de maneira crescente nos últimos anos.

Para atender as leis ambientais, com relação aos efluentes contaminados por corantes, a adsorção apresenta-se como uma técnica amplamente utilizada, visto que possui alta eficiência e simplicidade de operação em comparação a outras técnicas utilizadas para este fim (JORGE et al., 2015).

Considerada uma subcategoria da técnica de adsorção, a biossorção se baseia na ligação entre os poluentes e um biossorvente, material sólido de origem natural, tais como biomassa, bactérias, fungos, algas, entre outros. É possível ressaltar a utilização do bagaço da cana-de-açúcar, a casca da banana e do abacaxi para este fim, uma vez que alia a eficiência do material de baixo custo com a alta produção, e uma destinação mais sustentável desses materiais considerados resíduos (ALFREDO, *et al.*, 2013).

A biossorção apresenta-se como uma alternativa eficaz e economicamente viável, em expansão no tratamento e polimento final de efluentes convencionalmente tratados. Possui como vantagem baixo custo operacional, minimização do volume de lodo químico e biológico a serem descartados e alta eficiência na remoção dos compostos tóxicos, incluindo efluentes altamente diluídos (AKSU, 2002). Uma das etapas fundamentais para a alta eficiência da técnica é a escolha adequada do biossorvente.

O Brasil é o principal país produtor de cana-de-açúcar no mundo. De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a produção brasileira de cana-de-açúcar está estimada em 622,27 milhões em 2019/2020, um aumento de 0,3 em relação à safra 2018/2019.

Ao longo do processo de moagem da cana-de-açúcar para a extração do caldo, há geração do bagaço, um subproduto. Este bagaço é queimado como combustível em caldeiras que produzem vapor d'água, empregado na geração de açúcar e álcool e em processos de cogeração de energia. Neste processo a cinza do bagaço é o subproduto.

Segundo a CONAB (2017), a quantidade de cinza residual gerada é de 250 a 270 quilos (kg) de bagaço por tonelada, já a queima com as palhas e pontas (mais 200 kg por tonelada) resulta em 1% a 4% de cinzas.

Atualmente, um dos problemas enfrentados pelos administradores das usinas é quanto à disposição dessas cinzas residuais (ROCHA e CHERIAF). Por este motivo, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de aproveitar este subproduto para outras finalidades, como por exemplo, para a remoção de corantes têxteis.

Desta forma, a biossorção possibilita não só a reutilização de resíduos que seriam perdidos no descarte, mas também reflete uma opção para o reaproveitamento de biomassas com grandes potenciais, agregando valores sustentáveis, dentro do setor produtivo (FREITAS, 2018).

Novos métodos que objetivam a remoção de corantes têxteis de águas residuárias vêm sendo desenvolvidos com o passar dos anos, uma vez que os processos até então utilizados não atendem às exigências da legislação, e, além disso, os corantes geralmente são constituídos por

moléculas complexas e difíceis de se degradar de maneira natural. Desta forma, este trabalho busca testar a utilização e eficiência de biomassa residual, de baixo custo e orgânica (cinza da cana-de-açúcar), como material adsorvente na biossorção de corantes presentes em águas residuárias têxteis.

O objetivo deste estudo foi investigar a viabilidade da utilização de cinzas provenientes da queima do bagaço de cana-de-açúcar para a biossorção do corante presente em efluentes têxteis, buscando minimizar os impactos ambientais hídricos. Paralelamente, realizar uma revisão bibliográfica ampla, abordando temas que norteiam o trabalho, determinar a caracterização básica das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar, estimar a área superficial e o volume dos poros do material adsorvente, através do número de iodo e do azul de metileno. Além disso, estudar o modelo de isoterma de equilíbrio mais utilizado nos processos de tratamento de efluentes, o modelo de Langmuir, e assim, determinar a viabilidade do processo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Indústria têxtil

A indústria têxtil é um dos setores que mais contribuem para a contaminação ambiental, com um alto volume de água utilizada em seus processos, ocasionando a geração de rejeitos aquosos de produtos contendo várias substâncias tóxicas recalcitrantes, e que em sua maioria são despejadas em corpos d'água de maneira inadequada (SALLES; PELEGRINI; PELEGRINI, 2006).

Para fabricar 1 kg de tecido é necessário entre 125 e 150 litros de água (SHELLA *et al.*, 2012). Devido à baixa quantidade de corantes que os tecidos absorvem, em geral ocasiona elevada demanda química de oxigênio (DQO). Em torno de 40% da pigmentação do corante não é absorvido, originando uma carga muito alta nos efluentes, responsável pela forte coloração observada nas estações de tratamento de efluentes têxteis (HASSEMER, 2002)

Para Dellamatrice (2005), as indústrias têxteis contribuem largamente para a contaminação ambiental devido à grande produção de resíduos com baixos níveis de degradação, como os corantes utilizados nas etapas de tingimento. O resultado é um efluente caracterizado por intensa coloração, possuindo composição variável, pois muitos tipos de corantes são utilizados frequentemente.

Além de apresentarem forte coloração, os efluentes gerados nas indústrias têxteis possuem sólidos totais dissolvidos, entre outros componentes, que fazem com que os mesmos necessitem de tratamentos prévios antes de serem descartados (HONORIO *et al.*, 2013). A cor é o primeiro sintoma de contaminação visível no efluente, e, embora sua remoção seja uma prioridade, raramente ocorre a completa exaustão dos corantes, o que resulta na descarga do excedente em águas residuárias (SOARES, 2000).

2.2. Corantes têxteis

A preocupação por utilizar substâncias que proporcionem coloração a tecidos não é atual, iniciou-se há muitos anos, com o emprego de corantes naturais que eram extraídos de fontes animais e vegetais. Como exemplo o Pau-Brasil (*Caesalpinia echinata*), que era a maior fonte de coloração vermelha no século XVI (VELOSO, 2012).

No ano de 1856 foi fabricado por Willian H. Perkin o primeiro corante sintético, denominado Malva. Esta coloração atraiu a atenção do cientista, que fundou uma fábrica para produzir o corante em maior escala. Ao longo dos anos seguintes, diversos cientistas buscaram sintetizar novos corantes (Abiquim, 2014).

É possível definir corante como um composto orgânico que tem como finalidade conferir coloração a um determinado substrato. Estes são em sua maioria estáveis e de difícil degradação. Estima-se que 15% da produção mundial seja desperdiçada e lançada no ambiente durante a fase de síntese. Este valor representa 1,2 toneladas diárias (SADEGH et al., 2016).

Para Guaratini e Zanoni (2000), os corantes podem ser classificados de acordo com suas propriedades físicas ou químicas, origem e aplicações, como descritos a seguir.

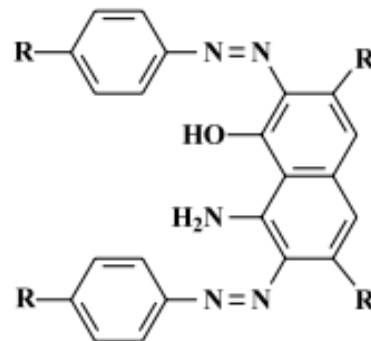
Corantes Reativos: são os mais utilizados no setor têxtil. São compostos coloridos que possuem alta solubilidade em água e têm grupos reativos que são capazes de formar ligações covalentes entre corante e fibra (SINGLA; MEHTA; UPADHYAY, 2012). Esta ligação é formada entre um átomo de carbono da molécula do corante e um átomo de oxigênio, azoto ou enxofre de um grupo hidroxila, amino ou tiol do polímero (CHRISTIE, 2014).

Segundo Gupta et al (2009), os corantes reativos são solúveis em água devido à presença de moléculas poliaromáticas, sendo sua adsorção em sólidos baixa. Usualmente os corantes têxteis são resistentes à degradação microbiana, e a formação de uma ligação covalente entre o corante e a fibra ocasiona uma maior estabilidade na cor do tecido tingido, em comparação com outros tipos de corantes.

Corantes Diretos: São caracterizados por serem compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose etc.), através de interações de Van der Waals. O uso de eletrólitos aumenta a afinidade do corante, uma vez que a configuração de sua molécula é plana, elevando a adsorção do corante sobre a fibra (ABRAHANT, 1977). Os corantes são absorvidos dentro das fibras hidrofílicas à medida em que elas se expandem na solução aquosa (LEÃO et al, 2002).

Corantes Azóicos (Naftóis): Considerado o grupo de corante mais representativo e utilizado nas indústrias têxteis, possui entre suas características a presença de um ou mais grupamentos $-N=N$, ligados a sistemas aromáticos (Figura 1) (Vandevivere, 1998).

Figura 1- Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.



Fonte: KUNZ et al., 2002.

Os azocorantes são insolúveis em água, coloridos e sintetizados sobre a fibra ao longo do processo de tingimento (GUARATINI e ZANONI, 2000). Formado por dois compostos quimicamente reativos, que são aplicados à fibra em dois estágios, produzindo pigmento insolúvel dentro da fibra. Seu uso ao longo dos anos vem se tornando mais raro, uma vez que existe a suspeita de que haja substâncias carcinogênicas em seu efluente (LEÃO et al, 2002).

Corantes Ácidos: são corantes solúveis em água, com grande importância em fibras proteicas e poliamida sintética. O corante previamente neutralizado se liga à fibra por meio de trocas iônicas. Possuem uma ampla coloração e grau de fixação (MENEZES, 2017).

Corantes à Cuba: É uma classe importante dos corantes, tendo o índigo como representante. São insolúveis em água. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também têm sido utilizados (GUARATINI, 2000).

Corantes de Enxofre: Relativos à coloração verde-oliva, azul-marinho e marrom das fibras celulósicas, sendo altamente insolúveis e apresentam resíduos tóxicos (GUARATINI e ZANONI, 2000). Muito resistentes a agentes oxidantes e resistentes à remoção por lavagem (LEÃO, et al, 2002).

Corantes Dispersos: Tingem as fibras sintéticas e são compostos por corantes insolúveis em água e aplicados através da suspensão. Ao longo do processo de coloração são hidrolisados, havendo precipitação da molécula principal (MENEZES, 2017). Este tipo de corante tem sido utilizado para colorir fibras sintéticas, como o nylon e poliéster (GUARATINI e ZANONI, 2000).

2.3. Problemas ambientais causados pelo uso de corantes têxteis

Segundo Oliveira (2013), os efluentes têxteis são fluidos residuais oriundos dos processos de produção, possuindo composição variada, dificultando o seu tratamento. Devido à utilização de corantes nas etapas de beneficiamento dos tecidos, as águas residuárias possuem forte coloração. Uma solução contendo 1mgL^{-1} já se torna visível ao olho humano. É comum encontrar concentrações de até 300mgL^{-1} .

Aksu (2002), afirma que a indústria têxtil é responsável por 2/3 de todo efluente relacionado a corantes, gerando diversos efeitos à comunidade aquática, uma vez que estes corantes possuem elementos tóxicos, como metais, cloretos dentre outros. A presença desses corantes em corpos d'água altera sua transparência, gerando redução na penetração de luz na água, diminuindo a fotossíntese em plantas aquáticas, ocasionando efeitos prejudiciais ao seu desenvolvimento (OLIVEIRA, 2013).

Ao diminuir a transparência da água e impedir a penetração da radiação solar, os corantes reduzem a atividade fotossintética e geram alterações na solubilidade dos gases, ocasionando danos à saúde dos organismos aquáticos, principalmente às suas guelras e brânquias, além de causar distúrbios em seus locais de desova e abrigos (SILVA, 2006). Um dado preocupante é que os compostos gerados a partir do tingimento têxtil podem permanecer no meio aquático por até 50 anos, ameaçando a estabilidade do ecossistema e dos organismos que ali habitam (SILVA, 2006).

Além das modificações já citadas, o efluente com rejeitos têxtil poderá apresentar a formação de espumas na superfície, ocasionando a diminuição da autodepuração do mesmo, pois o oxigênio que é transmitido através da superfície da água é reduzido (NUNES *et al.*, 2012). Este fato é evidenciado no caso de espumas estáveis que são produzidas a partir do contato com tensoativos não iônicos, como o Éter Poliglicol do Álcool Isotridecílico, utilizado como aditivo na fabricação de tecidos, na proporção de 1,0 a $0,4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Esta situação é ainda mais preocupante devido à dificuldade em remover os corantes dos efluentes, pois eles são estáveis à luz, calor e agentes de oxidação e são biologicamente não degradáveis. Isto é, estes corantes são de difícil remoção, uma vez que são eletro deficientes, o que os torna menos propícios à oxidação, aquecimento e radiação (AKSU, 2002).

O despejo de efluentes com baixas concentrações de corantes, mesmo não sendo possível perceber a presença dos mesmos a olho nu, podem conter outras variedades de contaminantes, como eletrólitos, dispersantes e umectantes, que possuem a capacidade de agravar expressivamente a poluição ambiental. Portanto, os resíduos de corantes quando presentes em efluentes podem ser altamente nocivos aos organismos vivos (PEIXOTO, 2013).

Com relação à saúde humana, os riscos toxicológicos dos corantes sintéticos estão associados às condições e tempo de exposição, isto é, se houve ingestão oral, contato direto com mucosas ao grau de sensibilização das vias respiratórias, entre outros sintomas. Estudos realizados com o objetivo de analisar o grau de toxicidade oral de corantes, mensurados por meio de 50% da dose letal (LD50), concluíram que algumas classes de corantes apresentaram toxicidade aguda, ou seja, $LD50 < 5\text{g/kg}$, principalmente os pertencentes aos grupos catiônicos (ANLIKER, 1977)

Pesquisas biocinéticas evidenciam que os azocorantes, solúveis em água, a partir de ingestão oral são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente em comparação com os compostos menos solúveis. Entretanto, os corantes que são insolúveis em água têm a capacidade de ser biodegradados no fígado, produzindo conjugados solúveis em água, que seriam transferidos ao intestino e se tornariam suscetíveis à redução por bactérias da flora intestinal. Deste modo, é possível que nem o corante e nem os seus metabólitos sejam propensos a serem bioacumuladores. Porém, os riscos crônicos destes corantes e intermediários consideram suas características carcinogênicas e mutagênicas (VASQUES, 2008).

2.4. Legislação e padrões para lançamento de efluentes contendo corantes e aspecto cor

No Brasil não existe uma legislação específica que determine o padrão de cor exigida para efluentes industriais, porém, a resolução CONAMA 375/2005, Art.15-III e Art.16-I traz a informação de que na ausência de padrões definidos, deve-se adotar os padrões disponíveis para a classe em que os corpos receptores estiverem enquadrados. Sendo assim, para corpos hídricos de água doce, que são pertencentes à classe 2 e 3, o nível tolerável de cor real, ou verdadeira, seria de no máximo 75 miligramas de platina por litro (CONAMA, 2005).

Caso a legislação federal atual fosse mais rigorosa neste aspecto, seguramente os corantes de alta solubilização, como os atuais reativos, não poderia ser empregados na indústria têxtil, pois os métodos tradicionais utilizados no tratamento de efluentes não são eficientes para realizar a remoção total dos mesmos. Para isso, as empresas teriam que aplicar métodos de remoção mais eficazes e que seguissem os padrões de qualidade das águas doces pertencentes às classes 2 e 3.

2.5 Métodos de tratamento de efluentes têxteis

Os processos de tratamento de efluente têxtil, assim como de água potável, são uma das principais condições para o desenvolvimento, o crescimento da economia e manutenção da saúde. É fundamental desenvolver e implementar tecnologias inovadoras para o tratamento de efluente com altas eficiências e baixo consumo de energia (SAHA et al., 2017).

Atualmente existem diversas tecnologias que apresentam eficiência na remoção de corantes, como a coagulação, floculação e ozonização. Entretanto, estas técnicas possuem alto custo inicial e operacional, se usado em larga escala (EL-GEUNDI, 1991).

A necessidade de pesquisas e o desenvolvimento de novas tecnologias eficientes para o tratamento de efluentes tem sido um assunto amplamente discutido nos últimos anos, devido ao crescimento da conscientização e rigidez nas regras ambientais (GUARATINI, 2000).

É possível encontrar na literatura várias técnicas para descoloração das águas de rejeito têxtil. Elas em sua maioria implicam em processos de adsorção, precipitação, degradação química e fotoquímica. As indústrias químicas comumente utilizam processos de oxidação biológica para descoloração dos efluentes. Entretanto, estes tipos de tratamentos não se mostram eficientes na remoção da cor, sendo que os quais possuem capacidade de reduzir a matéria orgânica presente (COOPER, 1993).

As pesquisas realizadas na área de tratamento de efluentes objetivam cumprir as diversas demandas associadas às questões de saúde ambiental, de descarte de resíduos industriais e ao surgimento de novas políticas verdes. Em outras palavras, diminuir a concentração de poluentes para que a mesma esteja conforme os padrões estabelecidos em leis ambientais, para que seja possível descartar o efluente em corpos hídricos sem que os mesmos sejam contaminados (BARROS, 2001).

Na próxima seção serão apresentadas técnicas empregadas no tratamento de efluentes que possuem corantes.

2.5.1 Tratamento Biológico

O tratamento biológico objetiva a degradação das moléculas de corantes a partir da utilização de microrganismos, como fungos e bactérias. Sua principal vantagem é o baixo custo e a desvantagem é o alto tempo necessário para observar a eficiência do método (KUNZ, 2002).

Este processo pode ser feito de maneira aeróbia, quando há oxigênio, anaeróbia, na ausência de oxigênio, ou na associação aeróbio-anaeróbio (KUNZ, 2002).

Em processos anaeróbios, ocorrem a fermentação e a respiração anaeróbia, gerando como produto o biogás, que pode ser empregado como combustível, uma vez que é composto em sua maioria por metano e dióxido de carbono (VAN HAANDEL, 1994).

Na ausência de oxigênio, as enzimas secretadas pelas bactérias tem a capacidade de romper os compostos orgânicos corados. Diversos corantes, como o violeta cristal e o verde malaquita tiveram até 92% de descoloração, reduzindo a matéria orgânica em mais de 70% dos casos, com a utilização do microrganismo *Kurthia* sp (GOODELL et al, 2004).

Para o tratamento aeróbio, o fungo mais utilizado nas pesquisas é o *Phanerochaete chrysosporium*, devido ao fato de o mesmo possuir alta capacidade de descoloração em diversos corantes. Neste processo a matéria orgânica é oxidada, gerando produtos minerais, como o gás carbônico (CO₂), água, nitratos (NO₃⁻) e fosfato (PO₄⁻³) (VAN HAANDEL et al, 1994).

Alguns pesquisadores, como Dos Santos (2005), afirmam que a remoção de corantes do tipo azo, por técnica aeróbia, é relativamente baixa, de 10 a 30% apenas. Isto ocorre devido ao processo de redução do oxigênio ser mais favorável energeticamente do que a redução dos azos corantes, ou seja, os microrganismos tendem a usar o oxigênio dissolvido, ao invés de utilizar os azos corantes como aceptores finais de elétrons.

2.5.2 Tratamento físico-químico

De acordo com Barros (2001), o processo de filtração por membrana é um dos procedimentos mais utilizados no tratamento de efluentes têxteis. É reconhecida como uma das técnicas mais apropriadas, uma vez que ela possui alta eficiência de remoção de corantes, fazendo com que seja possível reutilizar a água do efluente, além de não ser necessária a utilização de outras substâncias no processo e não consumir energia, diferentemente do que ocorre em outras técnicas de separação.

O tratamento por filtração abrange microfiltrações, ultrafiltrações, nanofiltrações e osmose reversa. Esses métodos têm sido discutidos e estudados para realizar a remoção da coloração de efluentes e, observa-se que o tipo de membrana a ser utilizada deve ser escolhida previamente, de acordo com o objetivo do tratamento (BARROS, 2001).

Para realizar o tratamento de efluente têxtil, a filtração é classificada conforme a capacidade de reter moléculas de tamanhos distintos, da seguinte maneira:

- **Microfiltração:** Utilizada para reter partículas em suspensão e as coloidais, que variam de 0,05 a 10 µm (micrômetro). Esta técnica é amplamente empregada na fermentação, clarificação e recuperação de biomassa. Também é utilizada como uma etapa anterior ao tratamento na nanofiltração, pois tem o objetivo de impedir que haja o entupimento das membranas, sendo eficiente para remover corantes coloidais aplicados no banho de tingimento e nas lavagens realizadas após esta fase (BARROS, 2001).

- **Ultrafiltração:** Esta técnica é utilizada para reter partículas maiores do que 10 µm, a partir do uso de pressão acima de 10 bar. Na indústria têxtil seu uso é realizado para remover produtos dos efluentes que são originados das lavagens das fibras (BARROS, 2001).

- Nanofiltração: Possui a capacidade de remover sais bivalentes e moléculas de 150-10000 daltons. Na indústria têxtil é aplicado para que a água consiga ser reutilizada (BARROS, 2001).

- Osmose Reversa: Nesse tratamento a fase aquosa é forçada a deslocar-se, a partir do uso de uma membrana impermeável, para a região mais diluída do efluente, fazendo com que haja a diminuição da concentração de contaminantes nesta fase aquosa (KUNZ, 2002).

As vantagens deste processo são: seletividade, separação de termolábeis e simplicidade de operação. Entretanto, as principais desvantagens na utilização da filtração por membrana são: a necessidade de se empregar altas pressões de trabalho, o consumo alto de energia, elevado custo da membrana associado à curta vida útil da mesma, limitando assim seu uso no tratamento de efluentes têxteis (GUPTA, 2009)

A técnica de fotocatalise também vem sendo utilizada no tratamento de efluentes têxteis, devido a sua capacidade de degradar algumas classes de corantes. Porém, apesar da sua alta eficiência em realizar uma rápida mineralização de espécies químicas de relevância ambiental, são observadas diversas limitações em seu uso em larga escala, como a necessidade de se utilizar fontes artificiais de radiação, a dificuldade na penetração da radiação no meio reacional e a resistência em haver a separação dos fotocatalisadores, uma vez que os mesmos são usados em forma de suspensão (KUNZ, 2002).

A coagulação é outra técnica utilizada no tratamento de efluentes têxteis. O processo consiste na aplicação de agentes químicos para desestabilizar a repulsão mútua, que faz com que as partículas coloidais se mantenham em suspensão, promovendo a geração de agregados maiores, que tendem a se separar do efluente através da sedimentação. Juntamente com a coagulação há a floculação, onde os agregados são formados (BARROS, 2001).

A eficiência desse método é diretamente influenciada pela velocidade em que as partículas decantam no meio, pois nessa técnica as partículas em suspensão possuem sua superfície carregada negativamente, tornando-as dispersas ao meio. Este fato faz com que não haja a aproximação das partículas, dificultando a formação de agregados graúdos e a sua sedimentação. Com o objetivo de diminuir essa barreira energética, são incorporadas ao meio substâncias denominadas eletrólitos e polieletrólitos, que são polímeros com mais de um sítio eletrolítico em sua molécula. Estas substâncias coagulam os colóides, causando a redução da energia para zero (BARROS, 2001). As substâncias mais utilizadas como coagulantes são: Sulfato de Alumínio, sulfato ferroso, sulfato férrico e o cloreto férrico.

Depois da coagulação há o processo de floculação, que tem como finalidade realizar o agrupamento das partículas menores, que já estão desestabilizadas. Esta agregação gera

partículas maiores, que possuem dimensões suficientes para promover a sedimentação (BARROS, 2001).

No tratamento de efluentes têxteis a técnica de coagulação-sedimentação vem sendo amplamente estudada, devido ao baixo custo de operação e satisfatória remoção de corantes dispersos. Porém, sua utilização em larga escala não é viável, uma vez que o custo dos produtos químicos inviabiliza o processo. Outro ponto é que para corantes altamente solúveis, como os azo, reativos, ácidos e básicos, a eficiência não é significativa (GUPTA, 2009).

Os processos que envolvem a técnica de adsorção para o tratamento de efluentes têxteis são considerados os mais eficientes, com relação aos métodos tradicionais. É considerada uma das técnicas físico-químicas mais amplamente utilizadas, quando se almeja a remoção de corantes. Possui entre suas vantagens o custo de operação e menor tempo de processamento (BANAT et al., 1996).

2.6. ADSORÇÃO

De acordo com McCABE et al (2001), o processo de adsorção baseia-se no contato entre o soluto (adsorvato) que se desloca através de difusão do seio da fase fluida até a interface sólido-líquido. Este processo ocorre devido aos átomos da superfície terem arranjos distintos, em comparação aos átomos que compõem o interior do sólido. Os átomos presentes na superfície possuem sua força resultante em direção normal com relação a superfície, para o seu interior, que deve ser balanceada. A tendência à anulação dessa força faz com que haja a geração de uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução (CIOLA, 1981; BARROS, 2001; VASQUES, 2008).

O mecanismo da adsorção de corantes sobre adsorventes pode envolver as seguintes etapas (SCHIMMEL, 2008):

- I. Difusão das moléculas de corante em solução para a superfície externa do adsorvente;
- II. Adsorção nos sítios da superfície externa;
- III. Difusão das moléculas da superfície para o interior do sólido até o sítio de adsorção (poros);
- IV. Adsorção das moléculas nos sítios ativos disponíveis na superfície interna.

O primeiro passo para ocorrer a adsorção poder ser influenciado pela concentração do corante através da agitação. Isto é, com o aumento da concentração do corante, pode haver a aceleração da difusão dos corantes da solução para a superfície do sólido.

Encontramos a capacidade máxima de adsorção através das isotermas de equilíbrio, logo, as concentrações de equilíbrio de solução com concentrações iniciais mais altas são maiores no equilíbrio, para a mesma quantidade de sólido. A segunda fase é diretamente relacionada à natureza das moléculas do corante e a terceira é considerada a mais importante, principalmente quando se utiliza um material adsorvente com micro poros (SCHIMMEL, 2008).

A ligação que é formada a partir da energia superficial pode ser considerada forte ou fraca. Quando o sólido é iônico e a molécula que se adsorve pode ser polarizada, a ligação produzida é forte e se denomina Adsorção Química. Nos casos em que a ligação é fraca, como as forças de Van der Waals, a adsorção é intitulada Adsorção Física. Neste tipo de processo, são geradas camadas moleculares sobrepostas, diferentemente da Adsorção Química, que forma uma única camada molecular adsorvida (FOUST, 1982).

A adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são superiores as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. O calor de adsorção é baixo, e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação (RUTHVEN, 1984).

A adsorção química origina ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e de adsorvato. Ela ocorre apenas em uma única camada e na maioria dos casos antes dela ocorrer, há a adsorção física. Este processo é considerado irreversível, onde o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Além disso, é um processo endotérmico, pois sua entalpia é positiva. Assim, quanto maior a temperatura, mais eficiente se torna a técnica (YOUSSEF et al., 2004).

Para Vasques (2008), diversos fatores influenciam a adsorção, como a estrutura da molécula, a natureza do material adsorvente, a solubilidade do soluto, a temperatura e o pH do meio.

Via de regra, deve-se levar em consideração o tipo de adsorvente, a concentração do soluto, o pH, a temperatura, o tempo de contato e agitação (FOUST, 1982, RUTHVEN, 1984).

2.7. FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

2.7.1. Temperatura

Quando o efluente têxtil é lançado, sua temperatura encontra-se geralmente entre 50°C e 60°C, moderadamente alta. Este fato faz com que a temperatura seja uma variável primordial

a ser considerada na avaliação da capacidade de adsorção (FU & VIRARAGHAVAN, 2001). A temperatura interfere na extensão da adsorção, que é um processo exotérmico em que temperaturas elevadas reduzem a quantidade de soluto adsorvido. Temperaturas mais baixas propiciam a adsorção, ainda que a velocidade e a extensão da adsorção sejam alteradas por outras variáveis (FOUST, 1982, RUTHVEN, 1984).

2.7.2. Velocidade de agitação

Segundo Aksu (2005), proporcionar uma agitação adequada no processo de adsorção é relevante para que a resistência na transferência de massa externa seja superada.

Um estudo realizado por Chu et al., (2002), analisou as consequências da velocidade de agitação na adsorção do corante Amarelo Básico 24 em lodo ativado. Eles perceberam que a eficiência da adsorção da biomassa foi de 18 para 53 mg g⁻¹ com o aumento da velocidade de agitação variando de 40 para 160 rpm. Concluiu-se que no entorno das partículas da biomassa existe uma camada limite e com o aumento da velocidade de agitação, a mesma é diminuída.

2.7.3 pH

O pH é considerado uma das variáveis mais relevantes, pois altera não apenas a capacidade de adsorção, mas também a solubilidade dos corantes (AKSU, 2005).

A solubilidade do soluto impossibilita a atração para a superfície do adsorvente. Os grupos polares possuem grande afinidade com a água, o que ocasiona a diminuição da adsorção a partir de soluções aquosas. Valores baixos de pH propiciam a adsorção de ácidos orgânicos, entretanto, alto pH favorece a adsorção de bases orgânicas. Contudo, cada contexto possuirá um valor ótimo de pH diferente (FOUST, 1982, RUTHVEN, 1984).

2.7.4 Concentração do corante no efluente

A concentração de corante também é um parâmetro importante, pois influencia diretamente a eficiência de remoção da cor. A concentração gera uma força motriz que excede todas as resistências de transferência de massa do corante entre as fases líquida e sólida (AKSU, 2005).

2.7.5 Dimensões da partícula de adsorvente

A área de superfície do adsorvente influencia diretamente na cinética de adsorção, isto é, o tamanho da partícula é uma variável relevante para a eficiência do processo (AKSU, 2005). Compostos com menores diâmetros moleculares possuem maior facilidade em difundir-se para

o interior do sólido, fazendo com que a adsorção seja maior e o processo mais eficiente (VASQUES, 2008).

A adsorção é uma das técnicas mais eficientes no tratamento de águas e efluentes, na purificação e desidratação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios de separação (BORBA et al., 2006).

Para a remoção da cor de efluentes têxteis a adsorção é uma das técnicas mais utilizadas, e considerada um processo físico eficiente para esta finalidade. Não ocorre a formação de atravessadores e depende apenas de variáveis físicas, como a interação entre adsorvente e corante, área superficial do adsorvente, granulometria da partícula, temperatura, pH e tempo de contato (BANAT et al., 2001). A eficiência da adsorção depende também do tipo de adsorvato e concentração do corante (CASTELLAN, 1986).

Uma técnica eficiente para o tratamento de efluentes têxteis é a utilização do carvão ativado como material adsorvente, porém, este material tem custo elevado, o que impossibilita sua ampla aplicação (ALBADARIN, 2012)

2. 8. BIOSORÇÃO

Denomina-se biossorção o processo de adsorção que emprega materiais de origem biológica. É considerada uma das técnicas mais eficientes no tratamento de efluentes têxteis. Inúmeros tipos de resíduos têm sido estudados visando à reutilização dos mesmos, uma vez que seriam descartados e agora poderão agregar valores sustentáveis e retornar ao setor produtivo (ALBADARIN, 2012). Resíduos são amplamente utilizados como adsorventes, pois possuem baixo custo (VIEIRA E VOLESKY, 2000).

Para Aksu (2005), a biossorção é a retenção de um poluente inserido em um meio líquido a partir da biomassa inerte e/ou microrganismos. Ou seja, são sequencias de mecanismos metabólicos autônomos, como a complexação, quelação, adsorção superficial por forças físicas, trocas iônicas e precipitação (VOLESKY, 2000).

O processo de Biossorção contém uma fase sólida e uma fase líquida, o adsorvente e o solvente, respectivamente, que possui no mínimo uma espécie a ser bioadsorvidas (adsorvato). Este método ocorre devido à grande afinidade entre o bioadsorvente e o adsorvato, que é atraído e se liga ao bioadsorvente através de diferentes mecanismos. O processo ocorre até que haja o equilíbrio entre a quantidade de adsorvato ligada ao bioadsorvente e a quantidade de adsorvato excedente na solução (GIESE, 2016).

Na preparação de um bioissorvente, necessita-se realizar uma série de tratamentos físicos que possuem baixo custo, como a lavagem, secagem, trituração e peneiração. Estes processos geram um material granulado que pode ser empregado como adsorvente em sistemas de tratamento de efluentes. Entretanto, é necessário também efetuar o estudo dos parâmetros cinéticos e isotermas. Entre os parâmetros a serem observados, o que definirá se o processo é eficiente, é a capacidade de bioissorção do mesmo (MOREIRA, 2010).

Os cálculos para determinar a capacidade de bioissorção (q_e) e da eficiência de remoção E (%) estão expostos na Equação 1 e na Equação 2, nesta ordem.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)}{m} V \quad (1)$$

$$E(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} 100 \quad (2)$$

Onde:

q_e é a quantidade de material bioissorvido por grama de biomassa (mg. g^{-1});

E representa a eficiência da bioissorção (%);

C_i e C_f são as concentrações inicial e final de adsorvato;

m é a massa da biomassa (g);

V é o volume da solução (L).

Na natureza é possível encontrar uma série de biomateriais, ou seja, materiais que servirão como bioissorventes para a remoção de corantes. Temos como exemplo o uso de biomassa animal, microbiana e vegetal (WITEK – KROWIAK; HARIKISHORE KUMA REDDY, 2013) Nos dias atuais, diversos estudos visam à utilização de adsorventes de baixo custo, o que gera a um exponencial interesse pelos resíduos da agricultura e biomassa microbiana (SONG *et al.*, 2014).

Diversos fatores interferem na eficiência da remoção de corantes pela biomassa, como pH, temperatura, concentração de metais, tempo de contato e tamanho da partícula.

Observa-se que conforme há o aumento de temperatura da solução, próximo aos 50°C, a eficiência é elevada, em comparação com faixas de temperaturas entre 20°C e 35°C (FONSECA, 2015).

O pH é uma variável relevante no processo de bioadsorção. As biomassas são compostas por ácidos fracos e por grupos básicos e conforme o valor do pH, a dissociação e a solubilidade podem ser alteradas (FONSECA, 2015).

O tamanho dos poros que o material adsorvente possui é significativo na eficiência do processo de bioadsorção, uma vez que o tamanho da molécula a ser adsorvida deve ser proporcional ao tamanho dos poros. De outro modo, a molécula não atingirá os sítios de adsorção e se manterá livre na solução (MULLER, 2008).

O processo de bioadsorção possui como vantagem, com relação às técnicas convencionais de remoção de corantes em efluentes têxteis, o fato de o material bioadsorvente apresentar baixo custo, por ter sido reaproveitado, não gerar problemas secundários, como lodos, possuir a capacidade de regeneração e reuso do bioadsorvente, alta eficiência e rapidez no processo (VOLESKY, 1999). Comumente, o material bioadsorvente possui origem regionalizada, isto é, depende da condição climática, classe de solo e relevo, sendo possível beneficiá-lo em indústrias que se localizam nestas regiões, fazendo com que ocorra uma diminuição do custo de logística.

Outro ponto vantajoso é que o seu beneficiamento é simples, sem que haja a necessidade de se empregar insumos químicos de elevado custo em sua preparação (MOREIRA, 2010).

As desvantagens deste processo envolvem a necessidade de se realizar dessorção para subsequente reuso do material bioadsorvente e a limitação que há em realizar o melhoramento biológico do processo, uma vez que não há a metabolização das células (DAS et al., 2008).

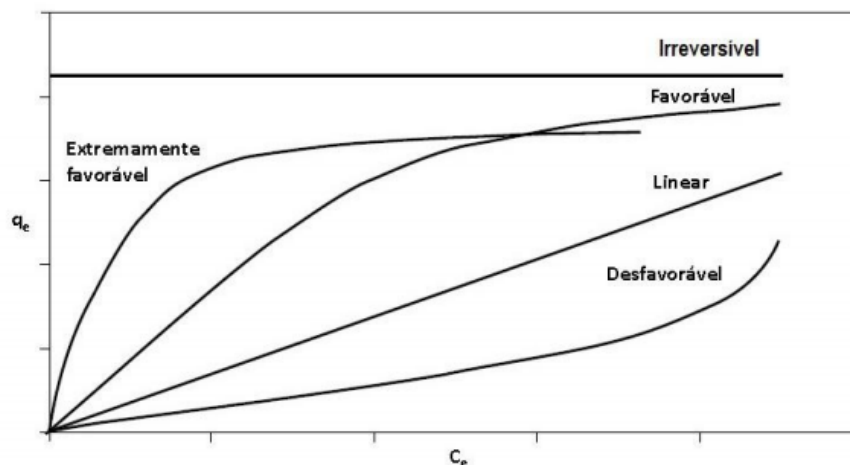
2.9. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

De acordo com Cussler (1997), a habilidade de determinado material adsorver um soluto é obtida através do equilíbrio de fase, isto é, de acordo com a concentração de soluto na fase aquosa e da quantidade de substância adsorvida no sólido. É possível plotar uma curva de concentração de soluto em função da concentração da fase fluida. Visto que esses processos ocorrem em temperaturas permanentes, as curvas geradas são denominadas *isotermas de adsorção*. O objetivo dessas isotermas é mensurar a eficiência da técnica de adsorção, como em casos em que se calcula a quantidade de carvão necessária para remover o adsorvato de um meio.

Segundo Chen (2015), o processo para avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas inicia-se com o contato entre o adsorvente e a solução contendo o material a ser adsorvido, utilizando massas de adsorventes distintas, até que se atinja o equilíbrio. Em seguida, haverá a separação, fazendo com que seja possível obter a concentração do equilíbrio em solução (C_e em mg L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (q em mg g^{-1}). Deste modo, nos gráficos as isotermas representarão as informações sobre o processo.

As isotermas podem possuir inúmeros formatos, mas todos possuem a mesma finalidade, prover informações acerca do processo de adsorção. Elas apresentam a relação entre a concentração na fase líquida e a concentração nas partículas adsorventes em uma faixa de temperatura. Pode-se observar na Figura 2 os formatos em que elas geralmente são apresentadas.

Figura 2 – Representação das isotermas de adsorção



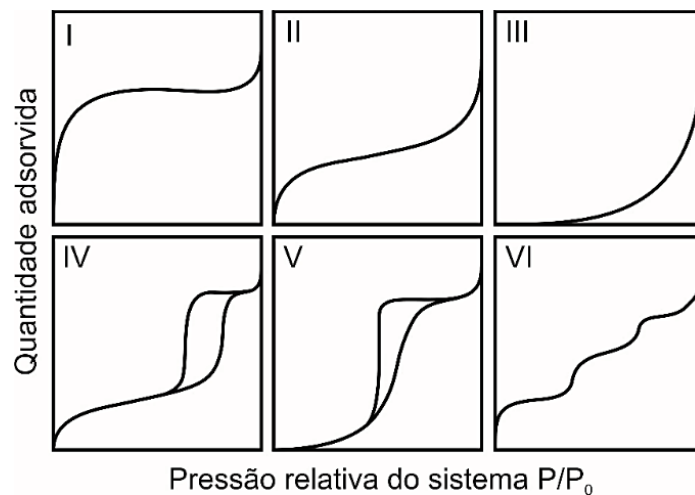
Fonte: CUSSLER, 1997

A isoterma linear atravessa a origem do vértice e apresenta a quantidade adsorvida, que é equipolente a concentração presente no fluido. De acordo com McCABE *et al* (2001), as isotermas convexas são desfavoráveis, devido à baixa eficiência de remoção em baixas concentrações. Entretanto, as isotermas côncavas são consideradas favoráveis, devido a sua alta capacidade de remoção em níveis baixos de concentração de adsorvatos no fluido.

A origem da isoterma que é quase retilínea revela que nessa região a adsorção é proporcional às concentrações de equilíbrio e a porção que está praticamente na posição horizontal, refere-se às maiores concentrações. A superfície do material adsorvente mostra-se integralmente saturada com o adsorvente (FÁVERE, 1994).

Na Figura 3 podemos visualizar a classificação das isotermas de adsorção, de acordo com a IUPAC (1994), conforme a natureza e o tipo de poro utilizado.

Figura 3 – Classificação das isotermas de adsorção



FONTE: WEBB & ORR (1997)

O tipo I representa Langmuir, que descreve os adsorventes que possuem poros pequenos, de 0,8 nm a 1,8 nm. Fundamenta-se na aproximação progressiva da adsorção limite, referente à monocamada completa.

A isoterma do tipo II refere-se à geração de multicamadas, característica de adsorventes de poros maiores.

O tipo III é a menos utilizada. Sua adsorção inicial possui velocidade baixa, devido às forças de adsorção serem pouco enérgicas.

As isotermas IV e V representam a condensação capilar, comum em materiais de poros de tamanho moderado, de 2 a 50 nm.

O tipo VI simboliza um sólido que não é poroso e que possui uma superfície praticamente uniforme, o que se trata de uma raridade, segundo Rocha (2006).

Diversos modelos de análise de isotermas foram desenvolvidos, visando caracterizar os dados experimentais em equilíbrio. Porém, os mais comumente empregados em sistemas sólido/líquido são os de Langmuir e Freundlich. Ainda que tenham sido desenvolvidos inicialmente para a modelagem de adsorção de gases em superfícies metálicas, são baseados na técnica de adsorção física e apresentam alta eficiência na adsorção de corantes em efluentes têxteis (GIMBERT et al., 2008).

2.10. ISOTERMAS DE LANGMUIR

A isoterma de Langmuir é adotada para processos de adsorção em monocamadas em superfícies que possuem um número limitado de sítios idênticos de adsorção. De acordo com Soares (1998), este modelo assume energia de adsorção sobre superfícies uniformes, com

uma única camada de material adsorvido e temperatura constante. A taxa de adsorção deve ser proporcional à concentração do adsorvato em solução e a área superficial do adsorvente livre para ocorrer a adsorção.

2. 11. MATERIAL BIORSORVENTE

Há alguns anos a busca por métodos alternativos que apresentem baixo custo e alta eficiência fez com que diversas pesquisas sobre a utilização de biossorventes em sistemas de adsorção fossem realizadas (DEMIRBAS, 2008).

Denominados biossorventes toda a biomassa, seja ativa ou inativa, com relação à presença ou ausência de metabolismo. Todos os tipos de biossorventes são de origem biológica, como microrganismos, animais e vegetais. Se tratando de biomassas ativas são utilizadas como biossorventes (animais e microrganismos), os sistemas de remoção de íons metálicos se tornam mais complexos, pois incluem a bioacumulação. Entretanto, a remoção de íons metálicos através de biomassas inativas, como os resíduos agrícolas, ocorre através de processos físicos e químicos entre adsorvente e adsorvato (BROOKS, 1998).

Atualmente, diversos estudos vêm sendo realizados empregando materiais de resíduos agrícolas como materiais biossorventes. Tem-se como exemplo a casca de arroz (MIMURA et al., 2010), casca de banana (SILVA, 2014), casca de café (SILVA, 2019) e bagaço de cana-de-açúcar (JORGE et al, 2015).

2.12. CANA-DE-AÇÚCAR

De acordo com Bega (2014), a cana-de-açúcar sempre foi considerada uma das variáveis econômicas mais importantes para a economia brasileira, a contar da época colonial, quando esta cultura já era cultivada, com o objetivo de produzir açúcar. Em seguida, nos anos 70 e 80, o Programa Pró-Álcool serviu de estímulo para a produção de etanol como um combustível alternativo, em uma época em que se passava por forte crise de petróleo. No entanto, o cenário seria transformado logo em seguida, pois o setor variou de apenas um produtor de açúcar e etanol para então um produtor de energia, a partir da utilização da biomassa da cana-de-açúcar, participando ativamente da matriz energética nacional.

O caule de cana anteriormente era empregado na extração do caldo e na produção de etanol e açúcar, atualmente, passou-se a empregar o bagaço, que é oriundo do processo de moagem, nas caldeiras, com o intuito de cogerar energia. Esta cogeração tornou-se um procedimento irreversível e amplamente utilizado nas grandes indústrias. Porém, este processo ocasionou o surgimento de um problema, que é a geração diária de um grande volume de cinza

de bagaço de cana-de-açúcar, sem que haja uma destinação apropriada da mesma (BEGA, 2014).

As cinzas da biomassa de cana-de-açúcar são originadas da queima do bagaço, um resíduo oriundo da produção de açúcar e do álcool, que para que possa ser disposto no meio ambiente, necessita de cautela. Comumente o bagaço é queimado para que possa ser transformado em energia nas usinas, porém, as cinzas geradas no processo não são reaproveitadas (BERNARDES, 2017).

A cana-de-açúcar depois de colhida é transportada até a usina, onde passará por 3 moagens. O produto desse primeiro processo será destinado à produção de açúcar. As moagens em seguida serão parte da produção de álcool combustível. O resíduo gerado nessas etapas é o bagaço, que será transferido por uma esteira até o momento em que servirá como combustível para o funcionamento das caldeiras da usina (SALES et al., 2010).

No processo de queima em caldeira a geração de cinzas é inevitável. De acordo com a CONAB (2020), a produção brasileira de cana-de-açúcar, na safra 2019/2020 foi de 642,7 milhões de toneladas, apresentando um aumento de 3,6% com relação à safra anterior. De acordo com Souza et al. (2011) cada tonelada de cana-de-açúcar processada gera 250 kg de bagaço, o qual, após a queima, produz a cinza com rendimento de 10%, isto é, a cada tonelada de cana, são gerados 25 kg de cinza (DI PAULA et al., 2009) Isso representa cerca de 16 milhões de toneladas de cinza.

Diversos estudos demonstram a eficiência de materiais de origem biológica empregados em processos de adsorção de íons metálicos e corantes têxteis em meio aquoso. Entre eles estão as algas, gramíneas, fungos e bactérias. Partes ou tecidos específicos de vegetais, como o bagaço e a semente também apresentam alta capacidade de promover adsorção (COSTA et al., 2010).

Objetivando a redução nos problemas ambientais associados à gestão e o gerenciamento de resíduos, e à remoção de corantes de efluentes têxteis, torna-se necessário o estudo de processos sustentáveis que aproveitem este subproduto.

3. METODOLOGIA

Este capítulo possui a apresentação dos materiais que foram utilizados na parte prática deste trabalho, bem como a metodologia empregada na avaliação da utilização do biossorvente em estudo na bioadsorção de corantes presentes em águas residuárias têxteis.

3.1 MATERIAIS

3.1.1. Equipamentos

- Balança Eletrônica BEL, modelo S3102;
- Moinho de Jarro com Timer SOLAB, modelo SL-34/T;
- Espectrofotômetro UV-VIS (190- 1100nm) Nova Instruments, modelo NI 1600UV;
- Peneira Granulométrica de malha de 500 µm;
- Estufa de secagem e esterilização;
- Centrífuga Excelsa II. Modelo 206 BL;
- Mesa Agitadora Orbital SP Labor modelo SP-180/A;
- Mufla

3.1.2. Vidrarias

- Béquer;
- Bastão de Vidro;
- Balão Volumétrico;
- Tubo para Centrífuga Tipo Falcon em Polipropileno 15mL;
- Frasco Erlenmeyer de 250 ml;
- Pipeta de Pasteur;
- Cadinho de porcelana;
- Espátula de aço inoxidável

3.1.3. Reagentes

- Água destilada;
- Corante AZUL BG-R CONC-EA.
- Solução 0,1 N de Tiosulfato de Sódio
- Solução 0,1 N de Iodo
- Ácido Clorídrico 5%
- Solução de Amido 2%

3.2. CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A cinza do bagaço de cana de açúcar (CBC), foi fornecida pela Usina Vista Alegre, localizada na cidade de Itapetininga, São Paulo.

Fundada em 17/10/1980 pelo Comendador Manuel Rodrigues Tavares de Almeida, a usina Vista Alegre possui atualmente como produto o AÇUCAR VHP - Very High Polarization, utilizado para consumo. Possui cor distinta do açúcar normalmente comercializado, pois é produzido sem a utilização de enxofre e cal. Outro produto é o ETANOL AEAC - Etílico Anidro Carburante, empregado juntamente com a gasolina, pode ajudar na redução da poluição atmosférica.

A usina Vista Alegre reutiliza o excedente do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de geração de energia, chegando a gerar até 60 Mega Watt-Hora (MWH), onde uma parcela é destinada ao processo produtivo, como na alimentação de equipamentos e o excedente é comercializado, seguindo as normas dispostas pelos órgãos reguladores.

3.3. PREPARO DO MATERIAL BIORSORVENTE

O primeiro passo para a preparação da CBC foi a lavagem da mesma, com o objetivo de eliminar os resíduos presentes no material. Utilizou-se um béquer de 1000mL, onde 700 mL de cinza foram adicionados. Completou-se os 1000 mL com água destilada. Agitou-se com o auxílio de um bastão de vidro e esperou-se haver a precipitação. Após a precipitação, removeu-se a água destilada do interior do béquer. Repetiu-se este processo por 3 vezes. Depois da lavagem, colocou-se o material na estufa, a 100°C por 24 horas.

Para estudo das características granulométricas da CBC, esta foi submetida a moagem em um moinho de bolas, equipamento apresentado na Figura 4. Adicionou-se uma amostra de cinzas dentro do moinho, juntamente com esferas de 1 kg, durante 1 hora. Este procedimento objetivou a diminuição do tamanho das partículas do material, com o intuito de aumentar a sua superfície específica.

Figura 4 - Moinho de bolas

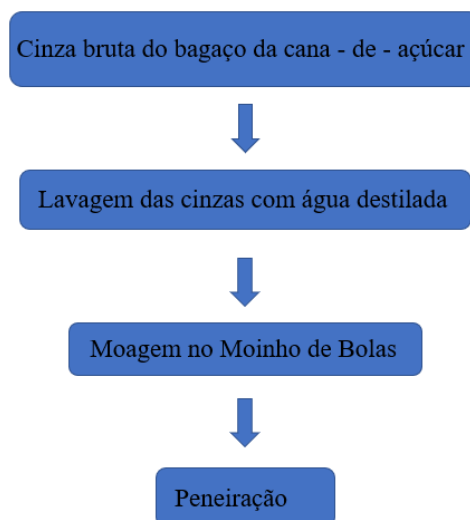


Fonte: Autorial Própria

O próximo passo consistiu na peneiração do resíduo moído. Para esta etapa, utilizou-se uma peneira granulométrica de 500 μm de malha. Anotou-se o peso do material antes e após a peneiração.

O processo completo do preparo do material bioissorvente pode ser visualizado no fluxograma exposto na Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma do processo de preparação do material bioissorvente



Fonte: Autorial Própria

3.4. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BIORSORVENTE

3.4.1. Teor de cinzas e carbono

De acordo com a NBR 16586 de 02/2017, o método de determinação do teor de cinzas fundamenta-se na quantificação da massa do resíduo, originado na combustão dos elementos orgânicos e na oxidação dos inorgânicos presentes nas amostras a partir da utilização de forno mufla, perante o controle de variáveis como temperatura, massa e tempo.

Pesou-se o cadinho de porcelana vazio e tarou-se a balança. Com o auxílio de uma espátula de aço inoxidável, homogeneizou-se e pesou-se 10,05 g de amostra (M1). Dispõe-se o cadinho com a amostra em forno mufla à 775 °C por 2 horas, para que pudesse ocorrer a combustão integral do material. Em seguida, retirou-se o cadinho do forno mufla e aguardou-se até que ele estivesse em temperatura ambiente. Após, registou-se a pesagem do cadinho com as cinzas (M2).

Para determinar a composição química e a estrutura cristalina da cinza de cana-de-açúcar, seriam ensaios de espectroscopia de fluorescência de raio-X e de difração de raios-X, atuando com radiação de CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a 40 kilovolt (kV) e 40 miliampere (mA). Devido à impossibilidade de executar esse teste em razão de seu alto custo, foram utilizados dados experimentais e da literatura para estimar a composição da amostra de cinzas estudada.

3.4.2. Número azul de metileno e número de iodo

Com o objetivo de determinar a área superficial, volume total dos poros e volume dos microporos do material biossorvente, foram realizados testes de adsorção de azul de metileno e do número de iodo. A mesoporidade torna-se relevante para que se possa avaliar a eficiência do processo de adsorção de moléculas grandes, como é o caso do corante em estudo.

O número de azul de metileno é definido como a quantidade de azul de metileno, em mg, adsorvido por gramas de adsorvente.

A determinação da concentração da solução de azul de metileno baseou-se na Lei de Beer, representada na Equação 3.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (3)$$

Onde:

A: absorvância

ϵ : coeficiente de extinção. $\epsilon = 95000 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ para o comprimento de onda, $\lambda=664 \text{ nm}$.

c: concentração (mol/l)

Um volume de solução de azul de metileno foi deixado por 24 horas em contato com a amostra das cinzas. Após este tempo, filtrou-se e determinou-se a concentração de azul de metileno que restou na solução, de acordo com a Equação 3, já citada.

A metodologia empregada para a determinação do número de iodo seguiu a norma ABNT MB-3410. Primeiramente, secou-se as amostras em estufa a 130° C por um período de 3 horas. Em seguida, as amostras foram transferidas para erlenmeyers, onde adicionou-se 10 ml de ácido clorídrico 1:5 (1 volume de ácido para 5 volumes de água) e agitou-se. O próximo passo consistiu no posicionamento dos erlenmeyers em uma manta aquecedora, por 30 segundos. Retirou-se e aguardou-se até que eles atingissem a temperatura ambiente. Após, adicionou-se 100 ml da solução inicial de iodo, agitou-se por 30 segundos e filtrou-se.

Posteriormente, analisou-se através do método titulométrico a solução filtrada. Pipetou-se 50 ml dessa solução em erlenmeyers de 250 ml e titulou-se com Tiosulfato de sódio até que fosse observada uma coloração amarelada. Assim que se chegou nesta etapa, adicionou-se 2 ml de solução indicadora de amido e titulou-se, até que a coloração azulada fosse removida. Anotou-se o volume total da solução inicial de tiosulfato de sódio e realizou-se os cálculos para a determinação do número de iodo, de acordo com a Equação 4.

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2XBXVa)}{\rho} \quad (4)$$

Onde:

X/M = número de iodo;

A = normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693, empírico;

B = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

$V\alpha$ = volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N consumido na titulação;

ρ = massa da amostra de material adsorvente pulverizado (g).

O número de iodo expressa a quantidade de iodo que é adsorvida em uma determinada massa de carvão ativado sob variáveis específicas e relaciona-se com a eficiência da adsorção de moléculas que possuem reduzida massa molecular, sendo expresso em mg/g (DI BERNARDO, 2005). Isto é, define-se número de iodo pela quantidade deste, em mg, que é adsorvido por grama de adsorvente.

O número de iodo relaciona-se à microporosidade da cinza, que por sua vez necessita de poros com orifícios inferiores a 1 nm para que ocorra a adsorção. Pondera-se que cerca de 1 mg de Iodo adsorvido equivale a 1 m² de superfície interna (EL-HENDAWY et al., 2001).

3.4.3. Estimativa da área superficial e volume dos poros

O método ideal para esse tipo de estudo seria o de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Neste método analisa-se o volume de nitrogênio que é adsorvido e dessorvido de uma amostra sólida, através da remoção da umidade da superfície do material e após, ocorre a realização da leitura do espectrômetro de Energia Dispersiva Penta FET (NADERI, 2015).

Devido a impossibilidade de se realizar este teste, em razão ao alto custo do mesmo, no presente trabalho realizou-se a estimativa da área superficial e do volume dos poros da amostra de adsorvente através da medida do número de iodo e do azul de metileno das mesmas. A técnica deve-se a NUNES et al. (2011) que conseguiram correlacionar esses parâmetros via técnica de regressão múltipla.

A determinação do número de azul de metileno torna-se importante para caracterizar um material adsorvente carbonáceo pois relaciona-se com a sua mesoporosidade, importante variável a ser avaliada em processos de adsorção de moléculas grandes que é o caso do corante utilizado neste trabalho e nas indústrias.

Para analisar o comportamento do número de azul de metileno e do número de iodo com relação a área superficial do material adsorvente, utilizou-se a Equação 5.

$$S = 2.28 \times 10^2 - 1.01 \times 10^{-1} \text{ MBN} + 3.00 \times 10^{-1} \text{ IN} + 1,05 \times 10^{-4} \text{ MBN}^2 + 2.00 \times 10^{-4} \text{ IN}^2 + 9.38 \times 10^{-4} \text{ MBN IN} \quad (5)$$

Onde,

S é o valor da área superficial, em m^2g^{-1} ;

MBN representa o valor do número de azul de metileno;

IN refere-se ao número de iodo.

Para a determinação do volume do microporo utilizou-se os valores do número de azul de metileno e do número de iodo, substituindo-se na Equação 6 abaixo.

$$V_m = 5.60 \times 10^{-2} - 1.00 \times 10^{-3} \text{MBN} + 1,55 \times 10^{-4} \text{IN} + 7.00 \times 10^{-6} \text{MBN}^2 + 1.00 \times 10^{-7} \text{IN}^2 - 1.18 \times 10^{-7} \text{MBN IN} \quad (6)$$

Onde,

V_m refere-se ao volume do microporo, em cm^3g^{-1} ;

MBN representa o valor do número de azul de metileno;

IN refere-se ao número de iodo.

Após, a relação entre os valores do número de iodo e do azul de metileno também fornece o volume total de poros através do modelo linear exposto na Equação 7.

$$V_t = 1.37 \times 10^{-1} + 1.90 \times 10^{-3} \text{MBN} + 1.00 \times 10^{-4} \text{IN} \quad (7)$$

Onde,

V_t é o volume total de poros, em cm^3g^{-1} ;

MBN o valor do número de azul de metileno;

IN o número de iodo.

3.4.4. Processo de moagem

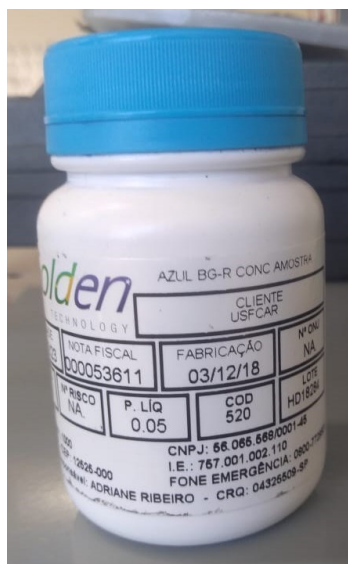
De acordo com Rocha (2012), o processo de moagem possui como objetivo aumentar a área específica da amostra. As dimensões, dureza, homogeneidade e tendência em se aglomerar são variáveis que influenciam o rendimento da moagem.

Para Freitas (2005), a moagem da cinza do bagaço de cana-de-açúcar por até 3 horas resulta em um aumento da superfície específica da cinza, podendo variar de $852,31 \text{ m}^2/\text{kg}$, para cinzas sem passar pelo processo de moagem, a $1760,45 \text{ m}^2/\text{kg}$ após 3h de moagem.

3.5. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DO CORANTE

O corante utilizado neste trabalho, disposto na Figura 6, é o AZUL BG-R CONC-EA, um corante reativo, cedido pela empresa *Golden Technology*, localizada na cidade de Potim, SP. Trata-se de um produto comercial, amplamente empregado na indústria têxtil.

Figura 6 – Corante empregado nos testes



Fonte: Autoria Própria

3.5.1. Espectro de absorção de luz visível pelo corante

Visando escolher um comprimento de onda adequado para avaliar as concentrações de soluções do corante, o espectro de absorção de luz UV-VIS foi determinado utilizando o espectrofotômetro UV-VIS (190- 1100nm) Nova Instruments, modelo NI 1600UV.

3.5.2. Preparo da solução padrão de corante

Para o preparo de uma solução de 1mg/ml de corante, pesou-se 0,10 g do mesmo, como representado na Figura 7 e completou-se com água destilada até atingir 100 ml no balão volumétrico. Desta forma, obteve-se uma solução de 0,1 mg/ml.

Figura 7 – Pesagem do corante



Fonte: Autoria Própria

Após, coletou-se com uma pipeta, 10 ml da solução anterior e completou-se com água destilada, até atingir 100 ml de um balão volumétrico, como pode se observar na Figura 8. Isto é, a partir da primeira solução, houve a diluição em 10 vezes. Logo, resultou em uma solução de 1 mg/mL, com aparência mais translúcida do que a solução inicial e menos concentrada.

Figura 8 - Soluções de corante



Fonte: Autoria Própria

3.5.3. Construção da reta de calibração para determinação das concentrações de corantes a partir da absorção de luz

Com o objetivo de realizar o estudo de adsorção dos corantes, obteve-se a curva de calibração medindo a absorção de luz das seguintes soluções de corante: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 mg/L, como demonstrado na Figura 9.

Figura 9 – Soluções diluídas a serem medidas em espectrofotômetro UV-VIS (190- 1100nm)



Fonte: Autoria própria

3.5.4. Análise da influência da dosagem de cinza do bagaço de cana-de-açúcar

Para realizar esta etapa, preparou-se quatro erlenmeyers com 100 ml das seguintes concentrações de corante: 0,5, 15, 25, 35, 45 e 55 mg/l. os testes de adsorção foram feitos adicionando as seguintes quantidades de cinzas, 0,1 g, 0,3 g, 0,5 g e 0,7 g, nos erlenmeyers de mesma concentração. Após, colocou-se as vidrarias contendo as soluções citadas em um equipamento denominado Mesa Agitadora Orbital SP Labor modelo SP-180/A, exposta na Figura 10 operando em uma velocidade de agitação constante de 80 rpm por 24 horas.

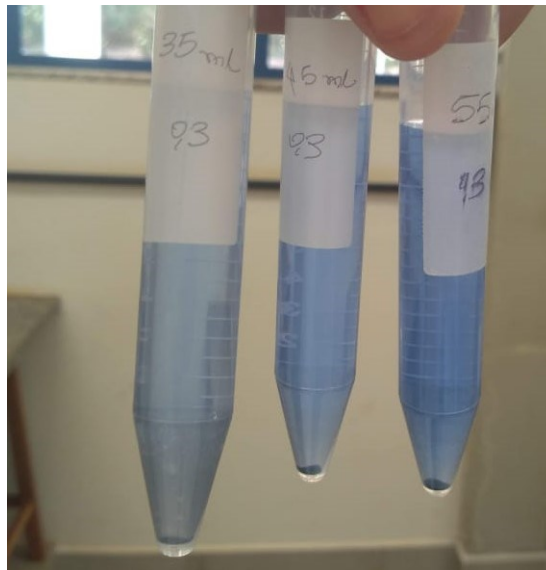
Figura 10 – Mesa agitadora Orbital sp labor modelo SP-180/a utilizado no estudo cinético



Fonte: Autoria própria

Ao final, transportou-se todas as amostras ao Laboratório de Microbiologia da Universidade Federal de São Carlos, campus Lagoa do Sino, para que fossem centrifugadas. Para isso, utilizou-se uma centrífuga Excelsa II. Modelo 206 BL com tubos Falcon contendo 10 ml de cada amostra, em uma velocidade de 3600 rpm por 15 minutos, conforme Figura 11 e Figura 12.

Figura 11 – Tubos Falcon contendo 10 ml das amostras diluídas com massa variável de cinzas



Fonte: Autoria própria

Figura 12 – Centrífuga utilizada no estudo de cinética



Fonte: Autoria própria

Após a centrifugação, transportou-se as amostras ao Laboratório de Física do campus Lagoa do Sino. Em seguida, realizou-se a leitura de uma alíquota de cada solução contendo volumes distintos de cinzas, através da utilização de um aparelho de espectrofotômetro. A partir disto foi possível realizar os estudos cinéticos de adsorção.

3.5.5. Obtenção das isotermas de adsorção

O estudo de isotermas é altamente relevante para analisar o tipo de mecanismo que ocorre no processo de adsorção, na identificação da relação entre o material adsorvente e no adsorvato indicando qual é a capacidade absorvativa máxima que o material consegue realizar.

A representação gráfica das isotermas permite visualizar as curvas e classificá-las, de acordo com a sua capacidade de adsorção. Isto é, a partir da construção das isotermas pode-se determinar o comportamento do processo de adsorção. Neste trabalho, optou-se por estudar as isotermas utilizando o modelo determinado por Langmuir.

A metodologia baseou-se na substituição dos valores de absorbância de cada amostra na equação encontrada a partir da construção da curva de calibração. Os resultados referem-se a constante de equilíbrio (C_e). Estas variáveis foram então plotadas na equação do modelo de Langmuir, expressa na Equação 8.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} * k} * C_e + \frac{1}{k * q_{max}} \quad (8)$$

Onde,

C_e/q_e refere-se à relação entre a concentração da solução no equilíbrio (mg/L) e a concentração de corante adsorvida (mg/g de carvão);

q_{max} representa a capacidade máxima de adsorção (mg/g);

k é a constante de Langmuir.

O modelo de Langmuir também fornece um indicativo do grau de cobertura da superfície da adsorção, denominado RL ou fator de separação, o qual pode ser obtido pela Equação 9.

$$RL = \frac{1}{(1 + K * C_0)} \quad (9)$$

Onde,

RL representa o grau de cobertura de adsorção;

Co a concentração inicial de corante (mg/l);

K a constante da isoterma de Langmuir mg L^{-1}

Diversos estudos realizam esta mesma metodologia, como Reffas et al. (2010). Seu trabalho baseou-se na remoção de azul de metileno a partir de carvão ativado extraído de grãos de café.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

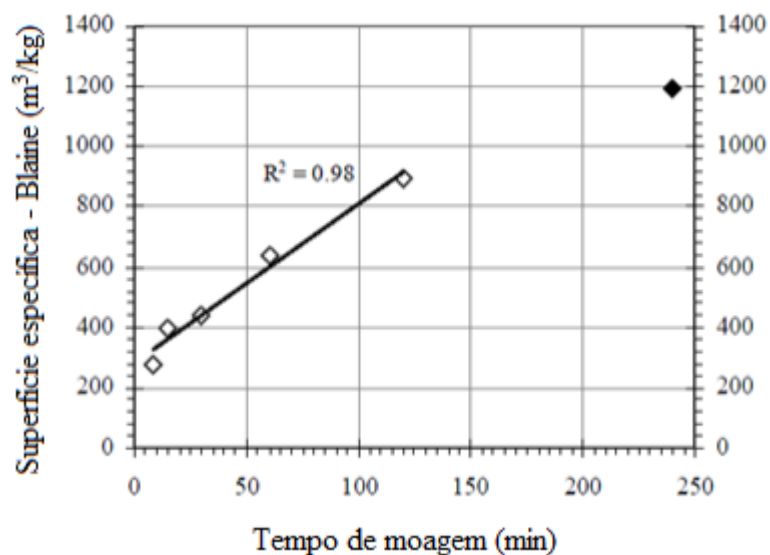
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

A partir da queima do bagaço de cana-de-açúcar, pode-se observar uma camada superficial de cinza, possuindo coloração clara sobre o remanescente do material. Já a parte inferior continha cinzas na cor preta e com composição heterogênea. Este material restante apresentava restos de bagaços não queimados e fragmentos de carvão. Krishnarao et al. (2001) descrevem que a coloração das cinzas pode variar de cinzenta a preta de acordo com o teor de impurezas inorgânicas e carbono presentes.

4.1.1. MOAGEM

Cordeiro et al (2004) em estudo sobre a utilização da cinza originada da queima de bagaço de cana-de-açúcar para atividades pozolânicas, verificou que houve aumento da área específica obtida após o processo de moagem. Os resultados obtidos a partir da moagem podem ser observados na Figura 13.

Figura 13 - Resultado da área específica da cinza de cana de açúcar após o processo de moagem, com relação ao tempo



Fonte: Cordeiro, 2004

No processo de beneficiamento do material adsorvente, as etapas de lavagem, moagem e peneiramento são primordiais para remover impurezas e aumentar a área da superfície específica do mesmo.

4.1.2. TEOR DE CINZAS E CARBONO

A partir da realização do ensaio do teor de cinzas, foram registrados os seguintes valores, dispostos no Quadro 1.

Quadro 1 – Massas do material antes e após a utilização do forno mufla.

M1 (g)	M2 (g)
10,05	2,53

De 10,05 g do material que havia inicialmente no interior do cadinho, restaram apenas 2,53g após o procedimento de queima em forno mufla, à 775° C por um período de 2 horas. Isto é, aproximadamente 75% das cinzas sofreram combustão completa. O volume restante no cadinho representa aproximadamente 25% do total.

De acordo com Paula (2009), em seu trabalho denominado “*Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland*”, através de ensaios de espectroscopia de fluorescência de raio-X determinou-se a composição destes 25% que não foram queimados (inorgânicos). O resultado encontra-se no Quadro 2.

Quadro 2 - Composição química da cinza da cana-de-açúcar realizada por espectroscopia de fluorescência de raios - x

Composto Químico	Composição (%)
SiO ₂	84,707
Fe ₂ O ₃	6,537
K ₂ O	6,146
CaO	1,193
TiO ₂	1,162

As cinzas que sofreram combustão representam o carbono presente no material adsorvente. Deste modo, 75% das cinzas eram compostas por este elemento. O elevado valor evidencia o fato de que a queima do bagaço da cana-de-açúcar na usina não está otimizada. Este resultado demonstra que as cinzas são altamente adsorventes.

De acordo com Ahmaruzzaman (2010), a presença de elementos como sílica, carbono e óxidos de cálcio e ferro tornam eficiente o uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como adsorvente, devido à presença de sítios ativos com cargas negativas.

4.1.3. NÚMERO DE AZUL DE METILENO E NÚMERO DE IODO PARA ESTIMATIVA DA ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DOS POROS

Após preparada a solução de 10 ml de azul de metileno com concentração de 23 mg/l e disposta em contato por 24 horas com 0,010 g de amostra de adsorvente, determinou-se o valor da concentração da corante remanescente usando a lei de Beer, conforme a Equação 3.

A concentração de azul de metileno residual na solução após o tempo de contato foi de 0,29 mg/l. Isto é, 22,7 mg de azul de metileno foi adsorvido por cada grama de cinza.

O valor do número de iodo foi estimado em mg/g. Este resultado encontra-se similar aos publicados por outros autores.

O Quadro 3 abaixo apresenta os valores de área superficial total, volume dos microporos e o volume total, calculados a partir da Equação 5, Equação 6 e Equação 7.

Quadro 3 – Valores calculados referentes a área superficial e a porosidade do material adsorvente

Área superficial total (m ² /g)	Volume microporos (cm ³ /g)	Volume total (cm ³ /g)
333	0,09	0,21

A área superficial específica também se relaciona com a quantidade de carbono presente na amostra que por serem partículas finas e porosas contribuem para o seu aumento (KIELING, 2016). As cinzas empregadas neste trabalho possuem alto teor de carbono.

A relação entre o número de azul de metileno e as dimensões do material adsorvente é justificada pelo fato de que as moléculas de azul de metileno são adsorvidas em sua maioria pelos mesoporos, porém, uma pequena porção também é retida em microporos de maior tamanho. O número de Iodo possui dimensões inferiores ao azul de metileno, o que faz com que haja sua penetração no microporos.

Bonassa (2018) determinou os valores da área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (\emptyset_p) das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar através do método de Brunauer-Emmett-Teller. Os resultados estão descritos no Quadro 4.

Quadro 4 - Parâmetros morfológicos das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar

	Área superficial específica ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume de poros ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Diâmetro Médio dos Poros (nm)
Cinzas de bagaço	218,435	0,004	2,2383

Fonte: Adaptada de Bonassa, 2018

No estudo realizado por Lado *et al.* (2016), a área superficial das cinzas de cana-de-açúcar possui o valor de $240 m^2 \cdot g^{-1}$, muito próximo ao determinado por Bonassa (2018). De acordo com Embong *et al.* (2016), a realização de um preparo prévio das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar através da lavagem, secagem e moagem no equipamento denominado moinho de bolas, como foi realizado neste estudo, proporcionam um significativo aumento na área superficial específica, volume e diâmetro dos poros.

De acordo com o Quadro 4, o diâmetro médio dos poros da cinza de bagaço de cana-de-açúcar possui 2,2 nm, um valor similar ao obtido por Díaz *et al.* (2015). Este valor pertence a faixa dos materiais mesoporosos, o que de acordo com Lado *et al.* (2016) aumenta a eficiência de retenção de moléculas com dimensões acima deste valor.

Para que um material possa ser aplicado em um processo de adsorção, uma das características primordiais é o fato de sua superfície possuir a capacidade de reter o contaminante, isto é, ele deve possuir alta capacidade de adsorção, referentes a sua distribuição de poros, o volume destes poros e a área superficial específica (BRANDÃO, 2006).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE

De acordo com os dados expostos na Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico, o corante AZUL BG-R CONC-EA é considerado uma mistura de uso industrial, com aspecto de um pó de coloração azul escuro. O Quadro 5 abaixo mostra as principais propriedades físicas e químicas deste produto.

Quadro 5 – Propriedades físicas e químicas do corante AZUL BG-R CONC-EA

Propriedades	Valores
pH(30 g/l, 25°C)	4,5 - 6,5
Densidade (25°C)	0,0450 g/cm ³
Solubilidade	Solúvel em água à 25°C (> 250 g/l)
Toxicidade Aguda	Oral DL ₅₀ (Ratazana): > 2000 mg/kg peso corpóreo
Ecotoxicidade	CL ₅₀ 96h (peixes - Brachydanio rerio): > 100 mg/l
Persistência e Degradabilidade	Não se degrada rapidamente: 20-70%
Potencial Bioacumulativo	Demanda Biológica de Oxigênio (DBO): <30 mgO ₂ /g Demanda Química de Oxigênio (DQO): 1250 mgO ₂ /g

4.2.1 PREPARO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE CORANTE

A partir do preparo da solução padrão de corante, foi necessário realizar as conversões adequadas ao experimento, como pode se observar no Quadro 6.

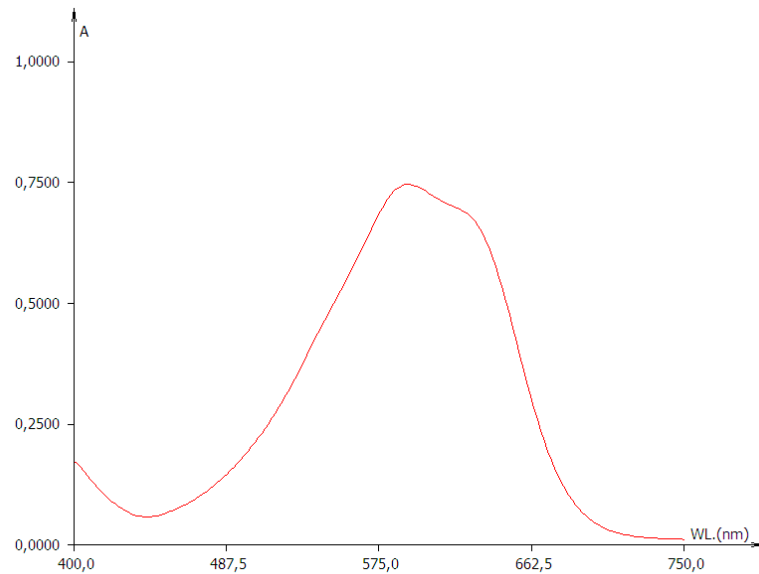
Quadro 6 - Conversões das medidas da solução padrão de corante

Padrão de Corante	
mg/L	mg/ 10ml
10	0,1
20	0,2
30	0,3
40	0,4
50	0,5
60	0,6
70	0,7
80	0,8

4.2.2. ESPECTRO UV/ VISÍVEL E CURVA DE CALIBRAÇÃO

A absorbância máxima do corante AZUL BG-R CONC-EA ocorreu no comprimento de onda de 592 nm, conforme Figura 14.

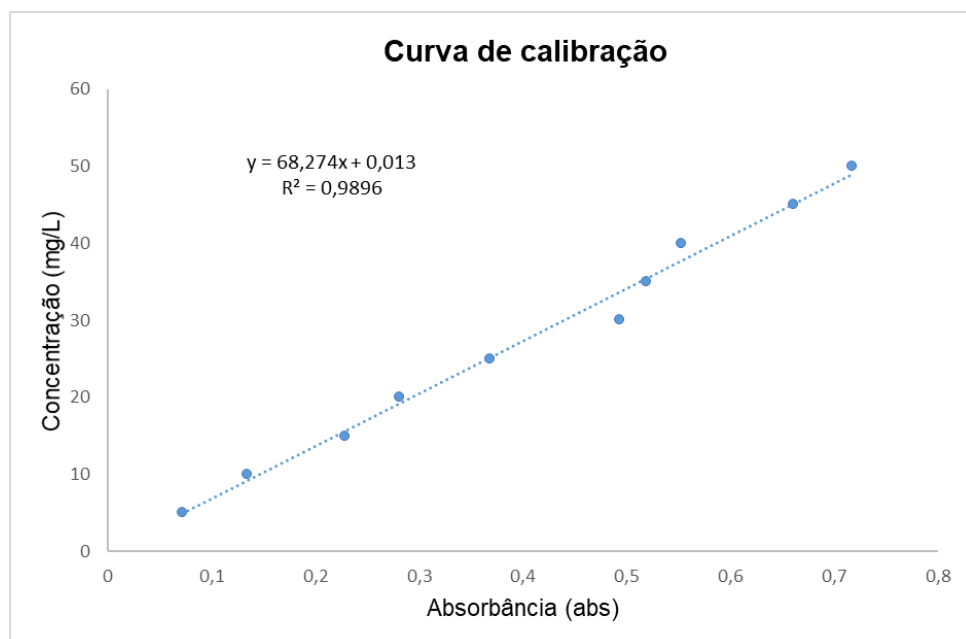
Figura 14 - Curva de absorvância do corante AZUL BG-R CONC-EA em função do comprimento de onda.



Fonte: Autorial própria

As leituras de absorvância referentes à construção da curva de calibração, presente na Figura 15 foram efetuadas com o comprimento de onda onde ocorre a maior absorvância, isto é, a determinação ocorreu com comprimento de onda igual a 592 nm.

Figura 15 – Curva de calibração do corante AZUL BG-R CONC-EA nas concentrações 5, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 55 mg/l.



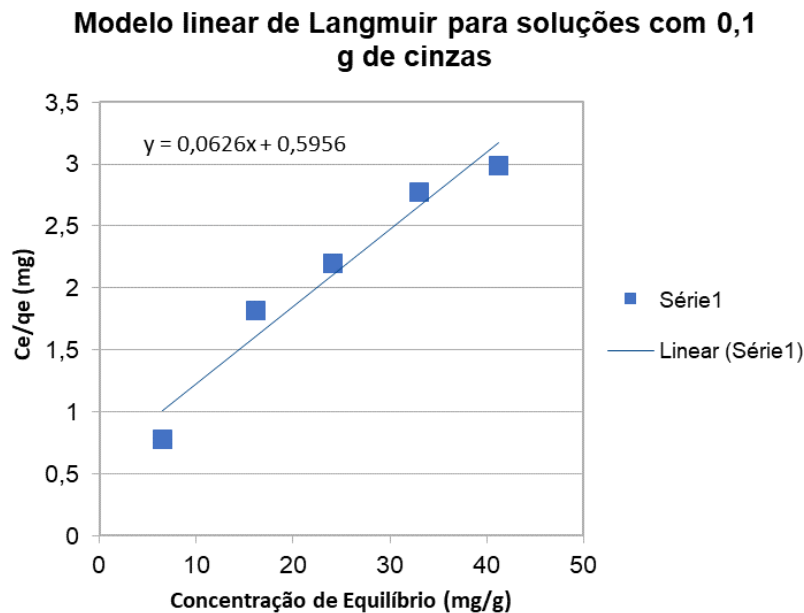
Observa-se que a reta analítica obtida possui uma boa relação para as concentrações do corante utilizado.

Conforme a Figura 15, a curva de calibração apresenta como coeficiente de determinação (R^2) 0,9896 e concentração (mg/l) = $68,27 A + 0,013$, onde A refere-se a absorvância da solução. Todos os testes foram realizados em pH neutro, próximo de 7.

4.2.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os resultados para cada volume de cinza de bagaço de cana-de-açúcar estão representados nas imagens abaixo.

Figura 16 – Isoterma de Langmuir para soluções contendo 0,1 g de cinzas



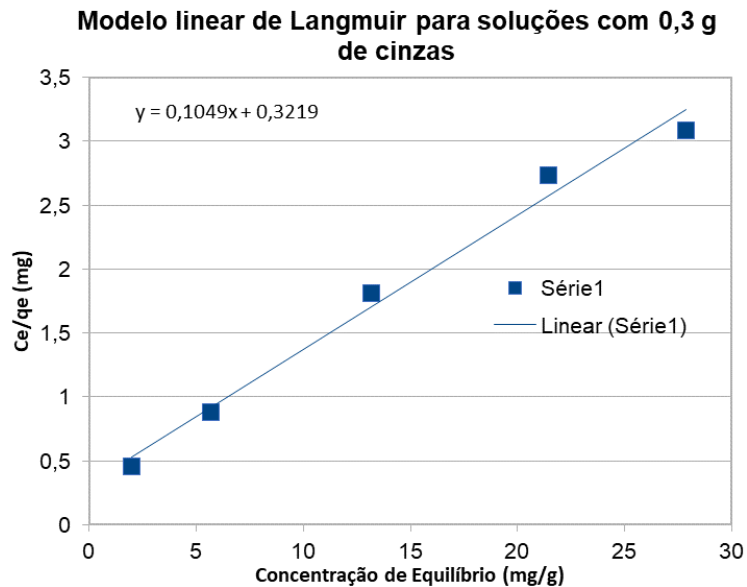
A partir da Figura 16 pode se verificar que existe uma tendência linear entre a concentração de equilíbrio e a sua relação com a concentração de corante adsorvida mg/g de carvão.

Realizando as manipulações matemáticas necessárias, determinou-se a capacidade máxima de adsorção, que ocorre quando possuímos 15,9 mg de corante por grama de adsorvente.

O resultado do fator de separação apresentou o valor de 0,27. Isto, é, encontra-se entre 0 e 1, o que fornece uma isoterma favorável ao processo de adsorção.

A Figura 17 representa a o modelo linear de Langmuir em soluções contendo 0,3 g de cinzas.

Figura 17 – Isoterma de Langmuir para soluções contendo 0,3 g de cinzas



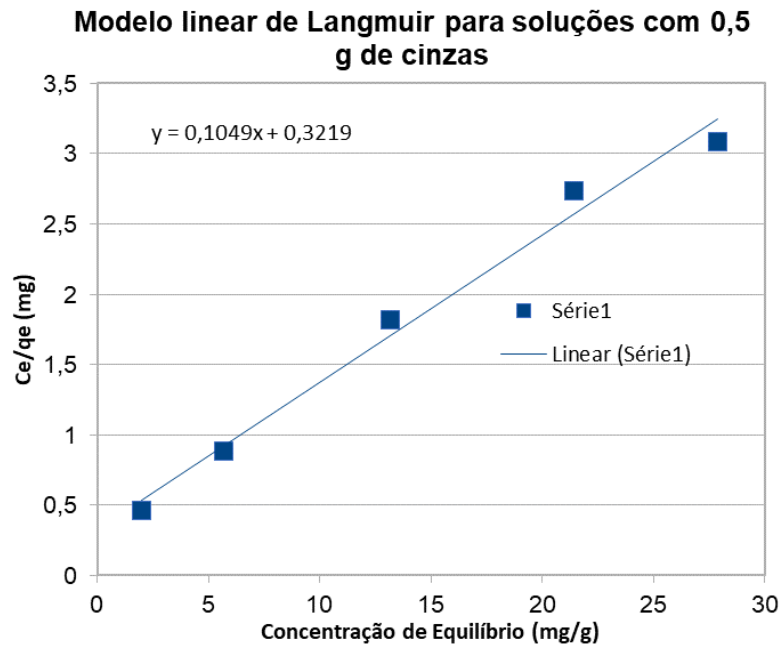
A Figura 17 demonstra que os pontos de concentração de equilíbrio e de concentração de corante adsorvida (mg/g) de cinzas estão sensivelmente próximos, seguindo o modelo linear de Langmuir. Isto é, conclui-se que o modelo possui eficiência para este tipo de solução e bioissorvente.

Para este volume de cinzas a determinação da capacidade máxima de adsorção ocorre quando possuímos 9,52 mg de corante por grama de bioissorvente.

Este ensaio apresentou fator de separação no valor de 0,11. Isto é, considerado favorável para a ocorrência da remoção de corante.

O modelo de Langmuir para soluções com 0,5 g de cinzas está apresentado na Figura 18.

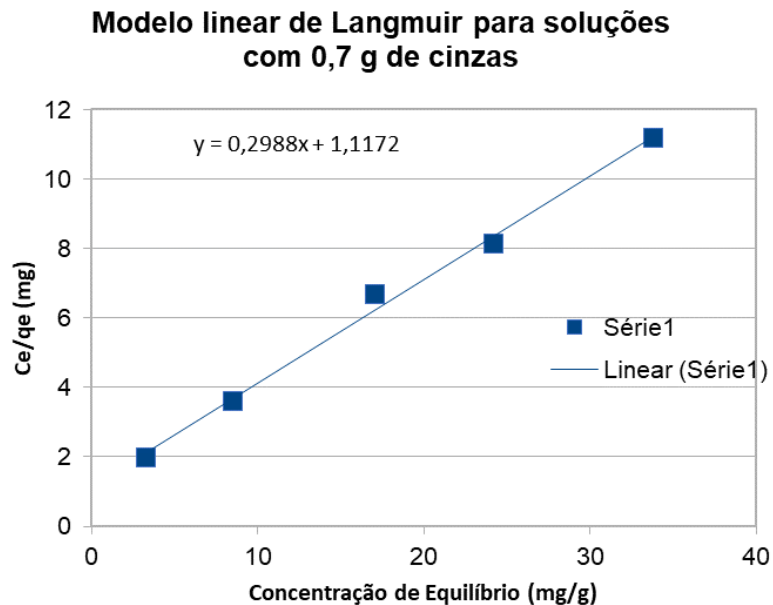
Figura 18 – Isoterma de Langmuir para soluções contendo 0,3 g de cinzas



Neste caso, a capacidade máxima de adsorção ocorreu em 5,6 mg de corante por grama de cinza e o fator de separação determinado foi de 0,19, favorável a adsorção.

O resultado do último ensaio, contendo 0,7 gramas de cinzas está exposto na Figura 19.

Figura 19 – Isotherma de Langmuir para soluções contendo 0,3 g de cinzas



Para este ensaio a capacidade máxima de adsorção ocorreu em 3,33 mg de corante/g de biossorvente e o fator de separação no valor de 0,125, favorável à adsorção.

O Quadro 7 apresenta um compilado das informações extraídas a partir da construção das isotermas de acordo com o modelo de Langmuir

Quadro 7 – Parâmetros calculados por modelos de isotermas de Langmuir

Modelo de Langmuir				
Volume de Cinzas	Q_{\max} (mg. G-1)	K (mg-1)	R^2	RL
0,1	15,9	0,105	0,9498	0,27
0,3	9,52	0,33	0,9863	0,11
0,5	5,6	0,17	0,9863	0,19
0,7	3,33	0,28	0,9949	0,125

O Quadro 7 revela que o valor máximo de adsorção se reduz em soluções mais concentradas, isto explica-se pelo fato de haver poucos sítios de adsorção no carvão, e conforme há maiores valores de concentração, ocorre uma maior ocupação dos mesmos, acarretando a saturação dos ensaios. Visto que os cálculos envolvem a divisão pela quantidade de biossorvente, quando se divide por uma quantidade maior, o resultado da divisão diminui.

Observa-se que a solução com o volume de 0,1 gramas de apresentou o maior valor de capacidade máxima de adsorção e o fator de separação mais próximo de 1.

Todas as soluções estudadas apresentam resultados dentro da faixa em que a adsorção é favorável. Isto é, percebe-se que há uma alta eficiência na remoção do corante reativo AZUL BG-R CONC-EA através da adsorção por cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

O modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir é teórica, baseada na hipótese de que as forças de interações entre as moléculas são nulas e que cada sítio ativo pode ser ocupado por apenas uma molécula e todas são adsorvidas por um valor fixo de sítios (KUMAR & SIVANESAN, 2006).

5. CONCLUSÕES

A cinza do bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto da agroindústria, disponível em grandes quantidades na indústria sucroalcooleira e assim possuindo baixo custo. Isso estimulou o estudo desse material como um biossorvente alternativo na remoção de corantes reativos presentes em efluentes têxteis.

A caracterização da cinza foi realizada a partir da sua preparação prévia, através dos processos de lavagem, moagem e peneiração. O teor de cinzas e de carbono foi determinado, com o objetivo de quantificar e classificar a sua composição química. O resultado encontrado foi de 75% de carbono, o que torna a as cinzas propensas à adsorção.

Estimou-se também as dimensões do material biossorvente, a partir do número de azul de metileno e do número de iodo. Os valores encontrados assemelham-se aos divulgados na literatura. As cinzas deste trabalho apresentaram uma área superficial total de $333 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de microporos de $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$ e volume total de $0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esta informação é de extrema relevância na avaliação da eficiência do processo de adsorção, uma vez que a área do adsorvente é crucial para a interação do mesmo com o adsorvato. Quanto maior a área, maior essa interação. Além disso, o conhecimento dos volumes permite inferir sobre os tipos de materiais que podem ser adsorvidos pelo adsorvente. O estudo cinético ocorreu através do modelo de Langmuir e foi realizado com o intuito de obter uma função que descrevesse o comportamento do processo de adsorção. Como resultado obteve-se que a solução que continha $0,1 \text{ g}$ de cinzas apresentou o maior valor de capacidade de adsorção e uma isoterma favorável ao processo.

Deste modo, a partir do presente trabalho conclui-se que a cinza do bagaço de cana-de-açúcar é um adsorvente alternativo atrativo e de baixo custo, que possui boa capacidade de remoção do corante em estudo. No entanto, a performance do material pode ser muito melhorada através das separações da parte inorgânica do mesmo e de ativação física ou química.

6. SUGESTÕES

A princípio a metodologia do trabalho contemplaria estudos e testes mais específicos, com o objetivo de caracterizar mais profundamente o material biossorvente e o processo de adsorção. Este fato não ocorreu devido à impossibilidade de realizar os testes em laboratório, por estarmos há mais de um ano passando pela pandemia de COVID – 19.

Deste modo, sugere-se os seguintes estudos para a sequência do presente trabalho:

- Separar a parte inorgânica, composta principalmente de sílica, do carvão.
- Análise cinética e isoterma através da variação do pH, temperatura, velocidade de agitação e tempo de equilíbrio, elementos que realizam grande influência no processo de adsorção.
- Testar o material para outros tipos de corantes.

REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 327-363, 2010.
- AKSU, Z. (2002). Reactive dye bioaccumulation by *saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry* v. 40, p. 997–1026.
- ANLIKER, R. Color chemistry and the environment. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 1, n. 2, p. 211-237, 1977.
- ABRAHANT, E. N.; *Dyes and Their Intermediates*; **Edward Arnold Ltd.**; London, 1977.
- ALBADARIN, Ahmad B. et al. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 193-202, 2012.
- ALFREDO, Ana Priscila Cristiane. **Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- ARSLAN, S. S.; EYVAZ, M. GURBULAK, E.; YUKSEL, E. A Review of State – of – the-Art Technologies in Dye – Containing Wastewater Treatment The Textile Industry Case. **Textile Wastewater Treatment**, p. 1-28,2016.
- BANAT, Ibrahim M. et al. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. **Bioresource technology**, v. 58, n. 3, p. 217-227, 1996.
- BARROS, Almíria da Rosa Beckhauser de et al. Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. 2001.
- BEGA, Rodrigo Merighi. Aplicação de cinza do bagaço de cana-de-açúcar em latossolo cultivado com cana-de-açúcar. 2014.
- BERNARDES, Julio. Cinza da cana-de-açúcar é transformada em sílica para indústrias. **Jornal da USP**, São Paulo, 6 set. 2017.
- BORBA, Carlos Eduardo et al. Modelagem da remoção e metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. 2006.
- BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 147p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- BRASIL. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Disponível em: . Acesso em: 02 fev. 2021.
- BONASSA, Gabriela et al. **Aplicação das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na purificação de óleo residual**. 2018.
- BROOKS, Robert R. **Plants that Hyperaccumulate heavy metals**, Cab International, New York, USA, 1998
- CASTELLAN G. 1986. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro:LTC, 527p. Cap. 18: Fenômenos de superfície.

- CHEN, Xunjun. Modeling of experimental adsorption isotherm data. **Information**, v. 6, n. 1, p. 14-22, 2015.
- CHRISTIE, Robert. **Colour chemistry**. Royal Society of Chemistry, 2014.
- CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. São Paulo: Editora da USP: Moderna 1, 1981. 377 p.
- CONAB, **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, v. 1, nº 3, Brasília: CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento, 2017.
- CONAB, COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, quarto levantamento**, abril/2020. Disponível em <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>> – Acesso em: 16 Ago. 2020.
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução nº 357 de 17 de março de 2005
- COSTA, A.M.A., **Química**, 2007, 105, 31-35.
- COOPER., P. **Removing colour from dyehouse waste Waters – a critical review of technology available**. J. Soc. Dyes and Colour . v. 109, n. 3, p. 97-100. 1993.
- CORDEIRO et al, 2004, **Influência of mechanical grinding on the pozzolanic activity of residual sugarcane bagasse ash**. Use of recycled materials um building and structures, Barcelona.
- COSTA, Ediani Paurá et al. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do Corante têxtil vermelho remazol 5R. **Cadernos de Pesquisa**, v. 16, n. 2, 2010.
- CHU, Paul K. et al. Plasma-surface modification of biomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 36, n. 5-6, p. 143-206, 2002.
- CUSSLER, G. Non-conventional low – cost adsorbents for dye removal: a review, **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061 – 1085, 2006.
- DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. “Biosorption of heavy metal - Na overview” **Indian J. Biotechnol.**, v. 7, p. 159-169, 2008.
- DELAMARE, F.; GUINEAU, B., **Colour – Making and using dyes and pigments**. Thanes and Hudson, 2000.
- DELLAMATRICE, Priscila Maria. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP**. 2005. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agronomia “Luiz de Queiroz”–ESALQ/USP. Piracicaba.
- DEMIRBAS, A. A review, **Journal of Hazardous Materials**, 157, p. 220, 2008.
- DI PAULA, M. O., TINÔCO, I. F. F., RODRIGUES, C. S., SILVA E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.3, p.353–357, 2009.
- DOS SANTOS, A. Bezerra et al. Thermophilic treatment by anaerobic granular sludge as an effective approach to accelerate the electron transfer and improve the reductive decolorization of azo dyes in bioreactors. **Water Science and Technology**, v. 52, n. 1-2, p. 363-369, 2005.
- EL-GEUNDI, Mohammad S. Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. **Water Research**, v. 25, n. 3, p. 271-273, 1991.

EL-HENDAWY, Abdel-Nasser A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, n. 3, p. 209-221, 2001.

FAVERE, Valfredo Tadeu de et al. Adsorção dos ions Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) pelo biopolímero quitina quitosana e pelas quitosanas modificadas. 1994.

FREITAS, E. S., 2005, **Caracterização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar do município de Campos dos Goytacazes para o uso na construção civil**. Dissertação no Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense.

FREITAS, Maria Paula Aguiar de et al. **Biossorção de corante reativo utilizando biomassa residual de origem lignocelulósica e fúngica**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

FONSECA, Heverton Cardan Oda. **Estudo da remoção de Sr²⁺ de soluções aquosas utilizando fibras de coco bruta e ativada com peróxido de hidrogênio em meio básico**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FORGIARINI, Eliane et al. **Degradação de corantes e efluentes têxteis pela enzima horseradish peroxidase (HRP)**, 2006.

FOUST, Donald F. et al. Photoinduced reactions of (. eta. 5-C₅H₅) 2MH₃ and (. eta. 5-C₅H₅) 2M(CO) H (M= Nb, Ta) and the molecular structure of (. eta. 5-C₅H₅) 2Ta (CO) H. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 21, p. 5646-5650, 1982.

FU, Yuzhu; VIRARAGHAVAN, T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. **Bioresource technology**, v. 79, n. 3, p. 251-262, 2001.

FUJITA, Mayumi; JORENTE, Maria José. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Moda Palavra e-Periódico**, v. 8, n.15, p. 138-159, 2015.

GOODELL, Barry et al. Descolorização e degradação de corantes com reação mediada de Fenton. Pesquisa de ambiente hídrico, v. 76, n. 7, p. 2703-2707, 2004.

GIESE, Ellen Cristine; MAGALHÃES, Danielly de Paiva; EGLER, Silvia Gonçalves. Biossorção de elementos de terras-raras. 2016.

GIMBERT, Frédéric et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. **Journal of hazardous materials**, v. 157, n. 1, p. 34-46, 2008.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. **Corantes Têxteis**. Química Nova. v. 23, nº 1, 71-78, 2000.

GUPTA, V. K. et al. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

HASSEMER, MARIA ELIZA NAGEL; SENS, MAURÍCIO LUIZ. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 7, n. 1, p. 30-36, 2002.

HESSEL, C.; ALLEGRE, C.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P. **Guidelines and legislation for dye house effluents**. J. Environ. Manage, v. 83, n. 2, p. 171-180, 2007.

HONORIO, Jacqueline Ferandin et al. Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis. 2013.

JORGE, Isabella R.; TAVARES, Fernanda P.; SANTOS, Kássia G. dos. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 491-500, 2015.

JUN, L. Y.; YON, L.S.; MUBARAK, N.M.; BING, CH.; ABDULLAH, E.C.; KHALID, M. An overview of immobilized enzyme Technologies for dye and phenolic removal from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, n. 2, 2019.

KAMIDA, Hélio Mitoshi et al. Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 629-632, 2005.

KIELING, Amanda Gonçalves. **Adsorção de BTEX-Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno-em cinza de casca de arroz e carvão ativado**. 2016.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. **Hazardous organic pollutants in colored wastewaters**. New York: New Science Publishers, 2008.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T.J. Studies on the formations of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 1, p. 99-104, 2001.

KUMAR, K. Vasanth; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 721-726, 2006.

KUNZ, Airton et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LADO, J. J.; ZORNITTA, R. L.; CALVI, F. A.; TEJEDOR, M. I. T.; ANDERSON, M. A.; RUOTOLO, L. A. M. Study of sugar cane bagasse fly ash as electrode material for capacitive deionization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 389-398, 2016.

LEÃO, M.M.D.; CARNEIRO, V.C.; SCHWABE, W.K.; RIBEIRO, E.D.L.; TORQUETTI, Z. S. C.; SAORES, A.F.S.; NETO, M.L.F.. (2002). **Controle Ambiental na Indústria Texto: Acabamento de Malhas**. Segrac Editora e Gráfica Limitada. MG. Belo Horizonte.

LOPES, Larissa Alves. **Imobilização de uma peroxidase de raízes de Moringa oleífera LAM. (MoPOX) em esferas de quitosana e seu potencial na degradação de corantes têxteis..** 15 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

MCCABE, Warren Lee; SMITH, Julian Cleveland; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, 1993.

MENEZES, Osmar Luiz Moreira Pereira Fonseca de. **Influência da microaeração descontínua sobre a remoção de cor e matéria orgânica de efluentes contendo corante azo**. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

MIMURA, Aparecida Maria Simões et al. Utilization of rice husk to remove Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ from wastewater. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MOREIRA, Danna Rodrigues et al. Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. 2010.

MÜLLER, Carla Cristine. Avaliação da utilização de carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público. 2008.

NUNES, Cleiton A.; GUERREIRO, Mário C. **Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers**. Química Nova, v. 34, n. 3, p. 472-476, 2011.

NUNES, Fatima Miranda et al. Secondary metabolites of phytopathogen *Lasiodiplodia theobromae*; Metabolitos secundarios do fitopatogeno *Lasiodiplodia theobromae*. 2006.

OLIVEIRA, Luiz CA; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

PAULA, Marcos O. de et al. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 353-357, 2009.

PEIXOTO, Fabia Pinho; MARINHO, Gloria; RODRIGUES, Kelly. **Corantes têxteis: uma revisão**. Holos, v. 5, p. 98-106, 2013.

REFFAS, A.; BERNARDET, V.; DAVID, B.; REINERT, L.; LEHOCINE, M.B.; DUBOIS, M.; BATISSE, N.; DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 779-788. 2010.

REVANKAR, M.S., LELE, S.S. **“Synthetic dye decolorization by *Ganoderma* sp. WR-1”**, Bioresource Technology, v.98, pp.775-780, 2007.

ROCHA, J. C., CHERIAF, M., **Aproveitamento de resíduos na construção. Coleção Habitare: Utilização de Resíduos na Construção Habitacional**, Porto Alegre, ANTAC, v. 4, 2003.

ROCHA-OLIVIERI, Camila Mattos; CONTI-SILVA, Ana Carolina; LOPES-FILHO, José Francisco. Avaliação das características físico-químicas e microbiológicas dos componentes fibrosos obtidos da moagem úmida de grãos de milho. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, p. 728-732, 2012.

ROCHA, Welca Duarte da. Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. 2006.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SADEGH, Hamidreza et al. A review on Carbon nanotubes adsorbents for the removal of pollutants from aqueous solutions. 2016.

SAHA, Narottam et al. Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk. **Journal of environmental management**, v. 185, p. 70-78, 2017.

SALLES, Paulo de Tarso Ferreira; PELEGRINI, Núbia Natália Brito; PELEGRINI, Ronaldo Teixeira. Tratamento eletroquímico de efluente industrial contendo corantes reativos. **Engenharia Ambiental**, v. 3, n. 2, p. 25-40, 2006.

SCHIMMEL, Daiana et al. Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008.

SHEELA, T. et al. Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn (II), Cd (II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. *Powder Technology*, v. 217, p. 163-170, 2012.

SILVA, A. T. **Influência da Temperatura na Adsorção do Corante Azul de Metileno Utilizando Serragem de Pinus Elliottii como um Adsorvente Alternativo: Um Modelo para o Tratamento de Efluentes Têxteis**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SILVA, Marco Antonio Carlos da. **Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol b em coluna de leito fixo de carvão ativado**. 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

SILVA, Mariane et al. **Utilização da biomassa de cascas de café (coffea arabica) como bioissorvente para a remoção do agroquímico Diuron® de matrizes aquosas**. 2019.

SILVA, Nayara Cristina Romano. **Utilização da casca de banana como bioissorvente para a adsorção de chumbo (II) em solução aquosa**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SINGLA, P.; MEHTA, R.; UPADHYAY, S. N. Clay Modification by the Use of Organic Cations. *Green and Sustainable Chemistry*, v. 2, n. February, p. 21– 25, 2012.

SOARES, José Luciano et al. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. 1998.

SOARES, Rosa de Jesus Bento. Avaliação das possibilidades de tratamento de um efluente piscícola marinho por microalgas. 2000.

SOUZA, J.B., DANIEL, L.A. “**Comparação entre Hipoclorito de Sódio e Ácido Peracético na Inativação de E. Coli, Colifagos E C. perfringens em Água com Elevada Concentração de Matéria Orgânica**”, Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 10, p. 111-117, 2005.

SOUZA, Rochélia Silva; LIMA, Lígia Maria Ribeiro; SILVA, V. L. M. M. Adsorção de óleo diesel em sistema de leito diferencial com biomassa bagaço de cana-de-açúcar. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6, n. 2, p. 123-126, 2011.

VANDEVIVERE, Philippe C.; BIANCHI, Roberto; VERSTRAETE, Willy. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, v. 72, n. 4, p. 289-302, 1998.

VAN HAANDEL, Adrianus C.; LETTINGA, Gatzte. Anaerobic sewage treatment. **Jhon wiley & sons, London, England**, 1994.

VASQUES, Andressa Regina et al. Caracterização e aplicação de adsorvente para a remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. 2008.

VELOSO, L. A. Corantes e Pigmentos – Dossiê Técnico. **Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas**. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2012.

VIEIRA, Regine H.; VOLESKY, Boya. Biosorption: a solution to pollution?. **International microbiology**, v. 3, n. 1, p. 17-24, 2000.

VOLESKY, B.; "Sorptions and Biosorption", BV Sorbex edition, Montreal, Canadá, 2004.

WEBB, Paul A.; ORR, Clyde. **Analytical methods in fine particle technology**. Micromeritics Instrument Corporation, 1997.

WITEK-KROWIAK, Anna; REDDY, D. Harikishore Kumar. Removal of microelemental Cr (III) and Cu (II) by using soybean meal waste—unusual isotherms and insights of binding mechanism. **Bioresource technology**, v. 127, p. 350-357, 2013.

YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWY, Th; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons: 1. Sorption of cadmium (II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 235, n. 1-3, p. 153-163, 2004.