



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades



Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

PEDRO FLORIANO NETO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL
EM EFLUENTE A PARTIR DE BIOCARVÃO DA CASCA DE LARANJA
COMO ADSORVENTE**

Bauru
2024

PEDRO FLORIANO NETO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL
EM EFLUENTE A PARTIR DE BIOCARVÃO DA CASCA DE LARANJA
COMO ADSORVENTE**

Dissertação apresentada como requisito
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Civil e Ambiental da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, Área de Concentração
Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Kleper de Oliveira
Rocha

Bauru
2024



F635a	Floriano Neto, Pedro Avaliação do potencial de remoção de corante têxtil em efluente a partir de biocarvão da casca de laranja como adsorvente / Pedro Floriano Neto. -- Bauru, 2024 66 p. : il., tabs., fotos Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Bauru Orientador: Kleper de Oliveira Rocha 1. Efluente têxtil. 2. Biocarvão de laranja. 3. Tratamento de efluente contendo corantes. 4. Leito fixo. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Bauru.
Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE PEDRO FLORIANO NETO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 06 dias do mês de maio do ano de 2024, às 08:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de PEDRO FLORIANO NETO, intitulada **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE REMOÇÃO DE CORANTE TEXTIL EM EFLUENTE A PARTIR DE BIOCÁRVÃO DA CASCA DE LARANJA COMO ADSORVENTE**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. KLEPER DE OLIVEIRA ROCHA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Câmpus de Bauru - UNESP, Prof.^a Dr.^a EVA FLORBELA DOMINGUES GOMES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Química / Universidade de Coimbra, Prof. Dr. RODRIGO BRAGA MORUZZI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia - Câmpus de São José dos Campos - UNESP . Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: **APROVADO** . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. KLEPER DE OLIVEIRA ROCHA

AGRADECIMENTOS

A maravilhosa família que possuo, a qual forneceu todo apoio e força nas horas que mais foram necessários e em todo o período de dificuldade que enfrentamos. Um especial agradecimento aos meus lindos Elvis e Pietra (in memoriam) os quais estarão eternamente em nossos corações.

Ao professor Kleper que me guiou e orientou nesse trabalho, sem o qual não seria possível tornarmos realidade.

Aos colegas presentes nos laboratórios da Unesp, sempre dispostos a ajudar e colaborar com minha aprendizagem e desenvolvimento na pesquisa.

À UNESP e seus departamentos por oferecerem a oportunidade de me desenvolver pessoalmente e profissionalmente.

Resumo

O Brasil figura-se dentre os maiores produtores de tecidos do mundo, possuindo por volta de 25 mil empresas operando em território nacional, demonstrando também destaque ainda maior através da produção e exportação de suco de laranja, gerando grandes riquezas ao país. Na contramão do desenvolvimento vem uma elevada geração de resíduos e efluentes, que por sua vez implicam em altas concentrações de corantes, usados em sua composição. Neste contexto, novas alternativas vêm sendo buscadas para o tratamento de efluentes contendo corantes, dentre as diversas técnicas que podem ser empregadas para o tratamento deste tipo de efluentes estão os processos adsortivos. Neste trabalho avaliou-se a utilização do biocarvão como adsorvente, produzido a partir de resíduos agroindustriais do bagaço de laranja. Desta forma, foram realizados testes de adsorção com os seguintes corantes: Alaranjado de metila, Azul de metileno, Vermelho congo e Rodamina B, sendo avaliado a capacidade adsortiva do biocarvão. Foi produzido um carvão de forma simplificada através de pirólise e separação granulométrica em 28 mesh (0,6mm). Foram avaliados a influencia na variação da massa de adsorvente e velocidade de agitação em função do corante Rodamina B. A análise pH_{PCZ} mostrou que o ponto de carga zero do biocarvão foi de 8,5. O processo de equilíbrio foi atingido em 24h, 48h e 96 para o Azul de metileno, Vermelho congo e Rodamina B, propiciando uma cinética retratada pelo modelo de Pseudo-primeira ordem para os dois primeiros e Pseudo-segunda ordem para a Rodamina B, apresentando valores de remoção na faixa de 86%, 69% e 72% respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente têxtil; Biocarvão de laranja; Tratamento de efluente contendo Corantes; Leito fixo.

Abstract

Brazil is among the largest fabric producers in the world, with around 25 thousand companies operating in the national territory, also demonstrating even greater prominence through the production and export of orange juice, generating great wealth for the country. Going against the development trend is a high generation of waste and effluents, which in turn implies high concentrations of dyes used in its composition. In this context, new alternatives have been sought for the treatment of effluents containing dyes. Among the various techniques that can be used to treat this type of effluent are adsorptive processes. In this work, the use of biochar as an adsorbent, produced from agro-industrial waste from orange pomace, was evaluated. In this way, adsorption tests were carried out with the following dyes: Methyl orange, Methylene blue, Congo red and Rhodamine B, and the adsorption capacity of the biochar was evaluated. Coal was produced in a simplified form through pyrolysis and particle size separation at 28 mesh (0.6mm). The influence on the variation in the adsorbent mass and the speed of improvement in the function of the Rhodamine B dye were evaluated. A pH-PCZ analysis showed that the zero charge point of the biochar was 8.5. The equilibrium process was reached in 24h, 48h and 96h for methylene blue, Congo red and Rhodamine B, providing kinetics portrayed by the Pseudo-first order model for the first two and Pseudo-second order for Rhodamine B, presenting removal values in the range of 86%, 69% and 72% respectively.

KEYWORDS: Textile effluent; Orange biochar; Effluent treatment containing dyes; Fixed bed.

Índice de Figuras

Figura 1. Fórmula estrutural dos corantes.	19
Figura 2. Processo de adsorção.....	22
Figura 3. Etapas do processo de adsorção. A) transporte no seio da solução, b) transporte por difusão intra-filme, c) transporte intra-poro, d) adsorção.	26
Figura 4. Curva de ruptura. (a) Início do processo, $C=0$. (b) Zona de saturação se movendo através da coluna, $C=0$. (c) Zona de saturação atinge saída da coluna (ponto de ruptura), C variando entre 5 a 95% de C_0 . (d) Saturação do leito, $C \approx C_0$	30
Figura 5. A) Tratamento térmico; B) Pirólise C) Separação granulométrica.	33
Figura 6. Varredura de comprimento de onda dos corantes.	37
Figura 7. Esquema da coluna.....	39
Figura 8. Montagem da coluna.	40
Figura 9. Determinação pH-PCZ do Biocarvão.	45
Figura 10. Curvas de calibração: a) alaranjado de metila; b) azul de metileno; c) vermelho congo; d) rodamina B.	46
Figura 11. Influência da massa de biocarvão. $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$, 240 rpm.	48
Figura 12. Influência da agitação. $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,5 \text{ g}$	49
Figura 13. Influência do tempo de contato na remoção em função do tempo. a) ALM; b) AZM; c) VCG; d) RDB.	50
Figura 14. Curvas dos modelos cinéticos. a) Azul de metileno; b) Vermelho congo; c) Rodamina B; $T=25^\circ\text{C}$, $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=0,5 \text{ g}$, $V=10 \text{ ml}$, 216 rpm.	53
Figura 15. Curva de ruptura em coluna de leito fixo para o corante azul de metileno. $T=25^\circ\text{C}$, pH natural (6,51), $C_0=12,31 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=10 \text{ g}$, $H=8,4 \text{ cm}$ e vazão= $8,7 \text{ mL.min}^{-1}$	56

Índice de Tabelas

Tabela 1. Aplicações de corantes	18
Tabela 2. Comparativo entre adsorção física e química.....	24
Tabela 3. Resultado de densidade.....	43
Tabela 4. Dados pH-PCZ do biocarvão de laranja.	45
Tabela 5. Parâmetros cinéticos da adsorção com o biocarvão da laranja.....	55
Tabela 6. Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo.	57
Tabela 7. Capacidade de remoção da coluna e batelada.....	58

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO GERAL:	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1	CONTEXTO GERAL	16
3.2	CORANTES.....	16
3.2.1	<i>CLASSIFICAÇÃO.....</i>	<i>18</i>
3.3	EFLUENTES DA INDÚSTRIA.....	20
3.3.1	<i>TRATAMENTO DE EFLUENTES TEXTÉIS.....</i>	<i>20</i>
3.4	FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO	21
3.5	TIPOS DE ADSORÇÃO	23
3.6	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	25
3.7	BIOCARVÃO	27
3.8	RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DO SUCO DE LARANJA.....	28
3.9	COLUNA DE LEITO FIXO.....	29
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	32
4.1	OBTENÇÃO E PREPARO DO BAGAÇO DE LARANJA	32
4.2	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO.....	33
4.3	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS	33
4.3.1	<i>DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)</i>	<i>33</i>
4.3.2	<i>DENSIDADE</i>	<i>34</i>
4.4	PREPARO DA SOLUÇÃO DE CORANTE.....	34
4.5	EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO	34
4.5.1	<i>INFLUÊNCIA DA MASSA DE BIOCARVÃO.....</i>	<i>35</i>
4.5.2	<i>INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO.....</i>	<i>35</i>
4.6	ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA	35
4.6.1	<i>ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....</i>	<i>36</i>
4.6.2	<i>COMPARAÇÃO ENTRE OS CORANTES.....</i>	<i>37</i>
4.6.3	<i>ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE PROCESSO.....</i>	<i>38</i>
4.6.4	<i>CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....</i>	<i>38</i>
4.7	ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	39
4.8	EMPACOTAMENTO DA COLUNA.....	40

4.9	PROJETO DA COLUNA DE LEITO FIXO	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1	BIOCARVÃO	43
5.1.1	<i>DENSIDADE POR PICNOMETRIA</i>	<i>43</i>
5.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS.....	44
5.3	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	45
5.3.1	<i>INFLUÊNCIA DA MASSA DE BIOCÁRVÃO.....</i>	<i>47</i>
5.3.2	<i>INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO.....</i>	<i>48</i>
5.4	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE PROCESSO.....	49
5.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	53
5.6	ESTUDO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	55
6	CONCLUSÕES	59
6.1	RECOMENDAÇÕES	60
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a associação brasileira da indústria têxtil e de confecção, uma das mais importantes entidades do setor econômico do país, a cadeia produtiva da indústria têxtil possui cerca de 25 mil empresas instaladas em território nacional, gerando um faturamento anual ao redor de R\$161 bilhões (ABIT, 2021).

Segundo Pizato *et al.*, (2017), o crescimento das atividades industriais no Brasil e no mundo tem como consequência o aumento na geração de grandes quantidades de resíduos de diferentes compostos sintéticos, sendo desta forma necessário o desenvolvimento de tecnologias cada vez melhores para o tratamento desses resíduos.

A produção têxtil nas indústrias envolve grandes quantidades de água em seus processos, gerando assim diferentes resíduos com compostos tóxicos, onde o elevado consumo de água durante as etapas de lavagem e tingimento geram efluentes líquidos com enorme diversidade e complexidade química, dentre os quais se destacam os corantes e outros compostos orgânicos e inorgânicos (PIZATO *et al.*, 2017).

Levando-se em conta dos processos envolvidos, a etapa de tingimento é compreendida como a de maior preocupação devido à variedade e complexidade dos produtos químicos empregados no mesmo. Dentre a maioria dos compostos químicos utilizados, os corantes despertam maior atenção em função do seu alto potencial de poluição (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008).

Em função das inúmeras formas de poluição desta cadeia produtiva destacam-se os corantes sintéticos como os mais preocupantes, sendo estes caracterizados como poluentes emergentes, onde são introduzidos de forma antrópica no meio ambiente (HORVAT *et al.*, 2012).

De acordo com Almeida (2017) os corantes compreendem moléculas de difícil degradação, podendo permanecer por longo tempo no meio ambiente. Sendo este efeito causado por sua estrutura química, a qual é constituída por anéis aromáticos, grupos aminas e azos, grupos sulfônicos, e íons metálicos. Tais estruturas tornam estes compostos, em boa parte, inibidores para os micro-organismos presente no meio hídrico, causando redução na capacidade de degradação natural do meio.

Embora haja uma grande gama de tratamentos disponíveis, nenhum consolida-se de forma definitiva no tratamento dos efluentes têxteis, onde estes em sua maioria demandam uma associação de técnicas para que alcancem a eficácia necessária, podendo desta forma

inviabilizar o processo de tratamento devido aos altos custos agregados (ALMEIDA, 2017).

Neste contexto o aumento nas pesquisas para que haja remoção dos diversos corantes existentes torna-se atrativo em todas as formas de pesquisa, sendo que dentre os inúmeros processos existentes, a adsorção configura-se como um dos principais no setor industrial. Onde está ocorre através da remoção de espécies constantes no meio líquido, comumente chamado de adsorvato, por interação com o meio sólido, chamado de adsorvente, através da superfície do mesmo, tendo como vantagem a possibilidade de recuperação e reutilização de ambos (MITTER, 2022).

Desta forma a adsorção vem se tornando um dos métodos mais objetivos para se atingir a eficácia desejada, obtendo grande importância como um processo de separação e purificação nas últimas décadas (NASCIMENTO, 2014).

Ainda em consonância com os objetivos de desenvolvimento sustentáveis da ONU (ODS, 2023), torna-se imprescindível a melhora na qualidade dos usos múltiplos da água bem como a exploração de melhores técnicas e novas tecnologias afim de tornarmos cada vez melhores os processos que impactam no meio ambiente como na sociedade (ods: 6 - água potável e saneamento, 9 - indústria, inovação e infraestrutura e 12 - consumo e produção responsáveis).

Na mesma vertente vem o conceito atual denominado ESG (enviromental, social and governamental), conhecido como ambiental, social e governamental no Brasil, que de acordo com Economia sp. (2023) fortalece ainda mais a preocupação ambiental, levando-se em conta que a indústria têxtil figura entre as maiores fontes de poluição.

De acordo com Lima et al., (2018) dentre os diversos processos existentes, a adsorção pode ser empregada na remoção destes poluentes emergentes com grande eficácia, citando como exemplo do uso de carvão ativado em tratamento de águas residuais, podendo em muitos casos ser considerado superior às demais técnicas e possível de ser integrado com outros sistemas.

Os processos adsorptivos configuram uma proposta promissora, eficiente, economicamente viável, ecologicamente sustentável, e vêm despertando grandes interesses em relação à pesquisa de novos materiais que possam ser utilizados como adsorventes, principalmente em relação à biossorção. Dentre os biossorventes mais estudados e utilizados destacam-se: mesocarpo do coco verde, bagaço de cana-de-açúcar, palha/casca de café e casca de banana (CARVALHO, 2018).

Para que estes materiais possam ser utilizados de forma competitiva ou, até mesmo substituir os materiais habitualmente utilizados no tratamento de efluentes, é imprescindível sua caracterização para compreensão dos fenômenos, estudo da capacidade de adsorção e otimização do processo de interação entre adsorvato e adsorvente (RIBAS, 2016).

Desta forma, o presente estudo visa avaliar a capacidade de remoção de corantes têxteis utilizando como adsorvente carvão proveniente dos resíduos de bagaço da laranja. Sendo este um resíduo usualmente descartado e com pouco valor agregado, que segundo Carvalho (2018), parte do bagaço tem sido empregado como aditivo na alimentação de ruminantes na forma de ensilagem, destacando-se a utilização deste material como adsorvente no tratamento de efluentes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL:

Avaliar o potencial de adsorção do biocarvão produzido utilizando bagaço de laranja como matéria prima para remoção de corantes têxteis através do processo de adsorção em batelada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Analisar a capacidade de remoção dos corantes estudados utilizando o adsorvente preparado através de ensaios de adsorção em batelada;
- Avaliar a influência da variação da concentração, ph e agitação no comportamento da adsorção;
- Avaliar a capacidade de remoção em relação aos corantes: Alaranjado de metila, Azul de metileno, Vermelho congo e Rodamina b;
- Avaliar a influência do tempo de contato no processo de adsorção;
- Avaliar a capacidade de remoção dos corantes selecionados através de ensaios em coluna de leito fixo;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTEXTO GERAL

Dentre os grandes desafios da humanidade, a água de qualidade tem estado no foco de todo o planeta. Levando-se em conta o crescimento da população, bem como a necessidade cada vez maior da nação por consumo de todas as formas, torna-se cada vez mais necessário a utilização e ou desenvolvimento de melhores formas para preservar este bem finito.

A água é o principal recurso natural, que de acordo com Gasparotto (2011) não possui substituto para suprir sua função, seja no ambiente ou na manutenção da vida como um todo. Desta forma torna-se necessário equacionar a distribuição da mesma para o atendimento da demanda humana e bem como manter e preservar as funções dos ecossistemas e dos seres vivos integrados, o que demanda enorme desafio dependente de práticas sustentáveis de gestão dos recursos hídricos.

No ano de 2015 foram estipulados na assembléia geral da ONU, os planos da agenda 2030, do qual constituíram-se em 17 objetivos de desenvolvimento sustentável e 169 metas a serem alcançadas nos próximos anos (ONU, 2015).

Dentre os objetivos, o sexto lugar compreende assegurar acesso e uma gestão sustentável da água e saneamento englobando toda a população do planeta, demonstrando desta forma a grande importância e preocupação dada à preservação e ao uso sustentável dos recursos para o bem-estar e desenvolvimento social e econômico (ONU, 2015).

Para Souza (2011), uma das formas de poluição importantes são os micropoluentes emergentes, os quais são constituídos por diversas substâncias presentes em medicamentos, desinfetantes, detergentes, surfactantes, pesticidas, corantes, tintas, conservantes, aditivos alimentares e produtos para cuidados pessoais. Onde estes são comumente encontrados em diversas matrizes ambientais, tais como corpos hídricos receptores e ate mesmo em águas voltadas ao abastecimento público.

3.2 CORANTES

Os corantes vêm sendo utilizados pela humanidade desde o início de sua existência, tendo sido obtidos inicialmente por diversas fontes naturais. Onde os diferentes povos buscavam caracterizar seus objetos e tecidos, uma vez que o uso desses corantes naturais tornou-se tão importantes a ponto de serem referenciados em registros pré-históricos

(ZANONI; CARNEIRO, 2001). De acordo com Zollinger (1991), os corantes pertencem a uma classe de materiais denominados de colorantes, os quais são caracterizados por absorverem a luz na região do espectro visível (350 nm a 760 nm) sendo estes compostos orgânicos que conferem cor de acordo com certas condições.

Com a descoberta e desenvolvimento dos corantes sintéticos, estes passaram a ser utilizados em maior escala com o tempo. Passando a ser predominante em detrimento dos corantes naturais, justificando-se devido ao menor custo de produção, a infinita possibilidade de síntese com grupos cromóforos e auxocrômicos diferenciados que ampliam a grande diversidade de cores e tonalidades, pelo maior grau de pureza, alto controle da fidelidade da cor e pela maior fixação (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Segundo Gupta (2009), a molécula de corante é formada por duas partes: o grupo cromóforo o qual denota-se pelas duplas ligações conjugadas contendo elétrons deslocalizados, sendo este responsável pela cor, e os grupos auxocrômicos que, complementam o cromóforo e possuem grupos ionizáveis que tornam a molécula solúvel em água promovendo assim uma maior afinidade com as fibras.

Zanoni e Yamanaka (2016) evidenciam que o uso em larga escala promove a amplificação industrial, incorrendo assim em perdas significativas por parte do processo produtivo devido à complexidade em sua obtenção (através de sínteses), e que podem chegar a 50% dos corantes empregados na indústria têxtil devido à falta de fixação adequada na fase de tintura (GUARATINI; ZANONI, 2000). Através de pesquisas, alguns estudos indicam uma perda de aproximadamente 20 a 40%, os quais são lançados como efluentes industriais (HEMA; ARIVOLI, 2007; ESSAWY *et al.*, 2008). O que evidencia os esforços recentes em obter melhora nas sínteses e otimização dos processos de fabricação, gerando assim economia nos métodos de aplicação afim de minimizar os impactos que possam ser causados ao meio ambiente.

De certa forma o processo de coloração implica como finalização uma operação de lavagem, a qual todo o excesso de corante é liberado para o efluente (GUARATINI; ZANONI, 2000). Tal fato leva em conta que as indústrias têxteis estão entre os setores industriais que mais consomem água em seus processos, gerando assim grandes volumes de efluentes contendo corantes de carga química elevada. (DE FREITAS *et al.*, 2019).

3.2.1 CLASSIFICAÇÃO

Dentre as classificações de corantes, estes podem ser determinados pela sua estrutura química, pela aplicação ou ainda de acordo com o processo pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. De acordo com o método de fixação da fibra, os principais grupos de corantes são: ácidos, básicos, diretos, dispersivos, pré-metallizados, sulfúricos, á cuba, azoicos e reativos, estando estes relacionados com suas principais aplicações e usos na indústria têxtil de acordo com a tabela 1.

Tabela 1. Aplicações de corantes

Classificação dos Corantes	Principal Utilização
Ácidos	Couro, fibras sintéticas de poliamida e fibras naturais de lã
Básicos	Fibras sintéticas acrílicas
Diretos	Fibras naturais de algodão, couro e fibras artificiais de viscose
Dispersivos	Fibras sintéticas de poliéster e poliamida e fibras artificiais de acetato e viscose
Pré-metallizados	Fibras proteicas e poliamida
Sulfúricos	Fibras naturais de algodão
A cuba	Fibras naturais de algodão
Azoicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster
Reativos	Fibras artificiais de viscose, couro e fibras naturais de algodão

Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni, 2000.

Os corantes ácidos (aniônicos) contêm um ou mais grupos funcionais sulfônicos ou ácidos carboxílico. Já os corantes básicos (catiônicos) são sais coloridos derivados de aminas, apresentando brilho e intensidade alta, porém possuem baixa capacidade de tingimento (SANTOS, 2020).

O corante alaranjado de metila é encontrado em forma de pó com coloração castanho alaranjado, inodoro podendo este ser tóxico se ingerido ou inalado. Sendo utilizado, em indústrias têxtil, de impressão, de fabricação de papel e farmacêutica. É classificado como um corante aniônico (NUNES *et al.*, 2011).

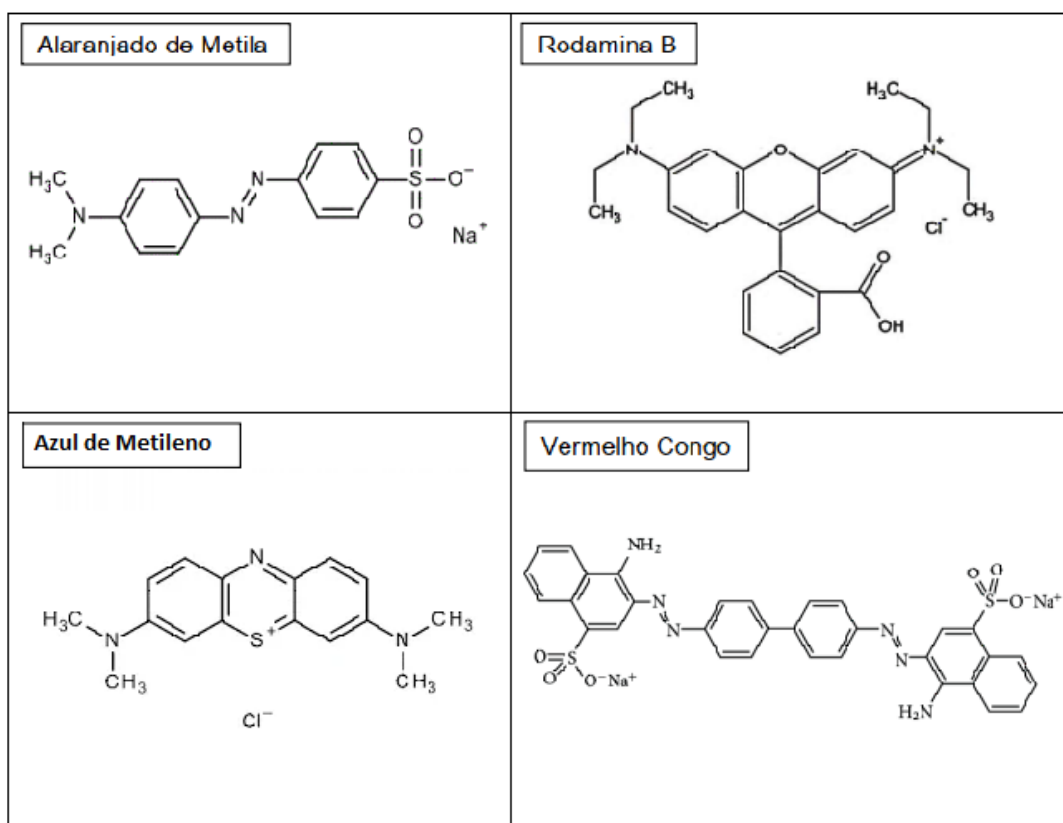
O corante azul de metileno pode ser encontrado na forma de sólido cristalino ou em pó de coloração azul intensa, inodoro, podendo ser tóxico se ingerido ou inalado. É amplamente utilizado em diversas indústrias incluindo têxtil, impressão, fabricação de papel e farmacêutica. É classificado como um corante catiônico pertencente à classe das

fenotiazinas. Os despejos gerados são tóxicos à biota aquática (CL= 2260mg/l), diminuem a concentração de oxigênio dissolvido e modificam as propriedades e características dos cursos de água (AYGUN *et al.*, 2003; LIMA *et al.*, 2007).

O corante rodamina B consiste em um pó de coloração vermelho escuro, inodoro, sendo tóxico por ingestão, o qual provoca lesões oculares graves e possui toxicidade crônica em meio aquático (CL50= 22,4mg/l) . Este é comumente utilizado como corante nas indústrias têxtil e de plásticos e na coloração de pedras semi-preciosas, possui também característica fluorescente sendo aplicado em estudos de química orgânica e biológica. Possui aplicação utilizada como substancia marcadora em dispositivo antifurto, em caixas automáticos (FERREIRA *et al.*, 2017).

O vermelho congo consiste em um pó de coloração marrom claro, com odor característico, o qual pode ocasionar lesões oculares graves, é carcinogênico e possui toxicidade capaz de afetar a fertilidade, possuindo também toxicidade em meio aquático (CL50 = 4 mg/l). Este é classificado como um corante aniônico, sendo seu principal uso na indústria têxtil (SCHMIDT, 2018). As estruturas químicas dos corantes podem ser observadas através da figura 1.

Figura 1. Formula estrutural dos corantes.



Fonte: Adaptado de Santos, 2020.

3.3 EFLUENTES DA INDÚSTRIA

Os efluentes gerados na indústria têxtil levam em sua composição as características obtidas de acordo com a tecnologia e os processos utilizados, podendo ainda ter influência de acordo com os produtos químicos utilizados.

De acordo com Cisneros et. al, (2002) estes efluentes possuem forte coloração que provem de parte do corante que não consegue se fixar a fibra têxtil. Em sua grande maioria, estes efluentes apresentam as seguintes características: apresentam alta carga de DBO/DQO, alta temperatura, grande concentração de matéria orgânica, metais pesados, pH variável, tensoativos, sólidos suspensos entre outros.

Devido ao seu alto impacto ambiental, os corantes constituem a parte mais agressiva ao meio ambiente, levando-se em conta que mesmo em baixas concentrações, sendo detectáveis por volta de 1 ppm (parte por milhão) (Guaratini, 2000), provocam alterações no meio aquático, bem como na fotossíntese dos organismos presentes (KUNZ *et al.*, 2002).

Em determinadas classes, dentre elas os corantes azo e seus subprodutos, podem possuir caráter carcinogênico, mutagênico ou ainda formarem complexos com outros produtos descartados no efluente.

3.3.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES TEXTEIS

O tratamento destes efluentes torna-se bastante complexo devido a sua composição heterogênea e a grande quantidade de material tóxico presente. De acordo com Hardin (2007), a cor é gerada pelo corante que não se fixou às fibras têxteis, a qual pode ser de 5 a 50% da quantidade de corante utilizada, dependendo da classe do corante.

Silva (2011) destaca que dentre as diversas técnicas de tratamento que podem ser utilizadas para a remoção de corantes de efluentes estão: métodos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos. Sendo que a escolha do processo a ser utilizado no tratamento destes efluentes depende de fatores, tais como o tipo de corante presente, a composição química, a concentração e o destino dos subprodutos formados.

Os principais processos empregados para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis são coagulação, floculação, decantação, adsorção e processos biológicos, sendo que os lodos ativados são os mais aplicados, embora nenhum dos processos isolados possuam a capacidade de atingir a eficiência necessária (KUNZ, 2002).

Os processos constituídos por coagulação, floculação, decantação possuem eficiência de remoção elevada para material particulado ou em suspensão, porém não atingem níveis satisfatórios para a remoção de cor, sendo necessária a implementação de processo auxiliar. Já os processos biológicos utilizados são normalmente utilizados em sistemas físico-químicos seguido por tratamento de lodos ativados, podendo atingir boa remoção da carga de corantes.

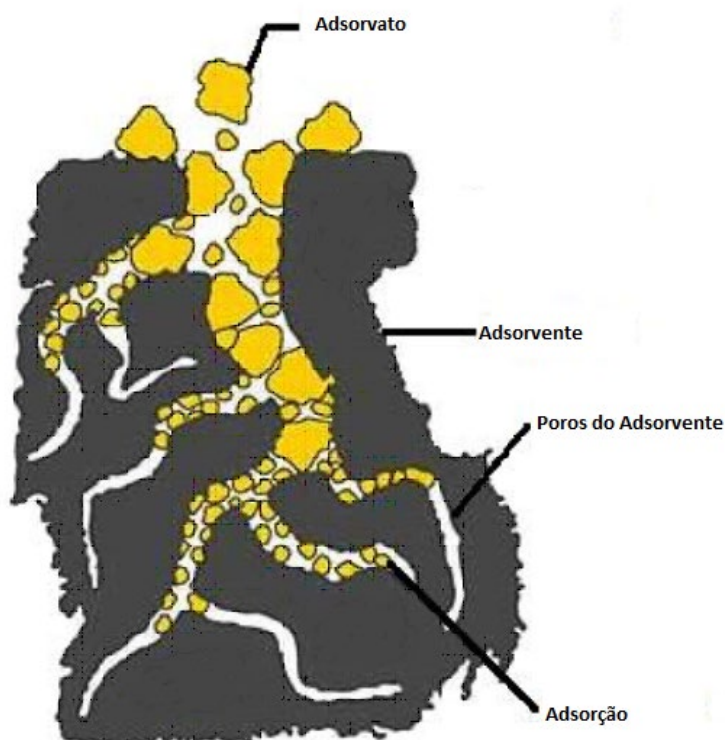
Com relação aos processos existentes para a remoção de corantes de efluentes têxteis, a adsorção apresenta maior interesse por associar baixos custos a elevadas taxas de remoção, entretanto devido às perdas ocorridas na recuperação do adsorvente, sua utilização pode tornar-se onerosa. Em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química (DALLAGO & SMANIOTTO, 2005).

3.4 FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO

A sorção se tornou uma operação de uso crescente pela indústria devido a sua capacidade de separação e purificação de misturas químicas e, principalmente, por ser um meio de separação alternativo e eficiente para o tratamento de efluentes que apresentam substâncias poluentes (RIBAS, 2016).

A adsorção está relacionada à transferência de um constituinte de um fluido para a superfície de uma fase sólida, ou uma interface, sem ocorrer penetração no sólido (absorção) (MONTANHER *et al.*, 2007). A Figura 2 ilustra o processo de adsorção.

Figura 2. Processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Ribas, 2016.

Segundo Carvalho (2010) a utilização da operação de adsorção geralmente se aplica ao final de processos de tratamento e/ou purificação, onde este tipo de processo chega a alcançar uma alta remoção dos poluentes de interesse. Em muitos casos é considerado superior a outras técnicas no tratamento de águas e efluente, levando-se em conta seu baixo custo, facilidade e flexibilidade operacional.

Dentre as interações ocorridas no processo, a adsorção ocorre de acordo com a presença de interações intermoleculares, atração eletrostática entre soluto (adsorvato) e adsorvente, forças de van der Waals, troca iônica ou ligações covalentes, as quais se originam do compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (BORGES, 2002; HARO, 2011). Ocorrem ainda distintas forças de ligação entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente que estão envolvidas no fenômeno, fazendo com que o processo seja classificado em adsorção física, denominada de fisissorção ou adsorção química, comumente chamada de quimissorção (CARVALHO, 2010; SANTOS, 2020).

A dessorção corresponde ao processo inverso, sendo que o adsorvato retido no adsorvente é liberado no meio. Em casos onde o adsorvato se encontra em fase líquida, a dessorção pode ser promovida com o uso de uma

solução extratora apropriada, de pH e força iônica adequados para recuperar o material retido (ATKINS & PAULA, 2004).

O processo de adsorção possui fatores que o influenciam, e que estão relacionados, principalmente, com o adsorvente, adsorvato e com as condições utilizadas durante o processo (SANTOS, 2020). A adsorção é facilitada por espécies que apresentem diâmetros moleculares menores em relação aos poros existentes no adsorvente, uma vez que estes têm maior facilidade em difundir-se para o interior dos poros do sólido (VASQUES, 2008).

3.5 TIPOS DE ADSORÇÃO

Ao ocorrer à colisão de uma molécula com a superfície do adsorvente podem ocorrer vários fenômenos, entretanto, havendo perda de energia no processo, a molécula pode se ligar à superfície com forças de intensidade e natureza variáveis, dependendo do tipo de átomos ou espécies envolvidas (COULSON & RICHARDSON, 1996).

A adsorção física ocorre quando as moléculas do soluto são retidas na superfície do adsorvente devido a existência de forças de Van der Waals (ou seja, do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido), neste tipo de adsorção não ocorre uma reação química, sendo regido apenas pelas forças de interação. Desta forma a energia de ativação é relativamente baixa, dando ao processo caráter de reversibilidade. Onde devido a ocorrência de forças de adsorção fracas este processo permite a recuperação do adsorvato pelo processo de dessorção (ADAMSON & GAST, 1997).

Na adsorção química o processo é considerado irreversível, uma vez que ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula do adsorvato, através de ligações iônicas ou covalentes polares, implicando em uma ligação mais forte e de difícil reversão entre a superfície e o adsorvato (MELO, 2009; RIBAS, 2016).

A eficácia da adsorção está intrinsecamente relacionada à transferência do soluto da fase líquida para a interface sólido-líquido, destacando a importância da eficiência na agitação durante os processos em batelada. Consequentemente, tanto a capacidade de remoção do soluto quanto a cinética de adsorção são influenciadas pelo transporte efetivo do soluto até a referida interface (RIBAS, 2016).

Em procedimentos de adsorção, a escolha entre sistemas em batelada e sistemas contínuos depende das características do adsorvente, do efluente a ser tratado e dos

contaminantes a serem removidos. Nos sistemas em batelada, efluente e adsorvente entram em contato sob agitação por um período suficiente para alcançar a remoção desejada. Entretanto, é importante notar que a taxa de adsorção diminui ao longo do tempo devido à redução da força motriz (RIBAS, 2016).

Em situações em que há um considerável volume de efluente a ser tratado, a preferência recai sobre sistemas contínuos, caracterizados por operações em ciclos de equilíbrio. O sistema comumente utilizado é o de leito fixo, no qual o efluente pode ser alimentado tanto pelo topo (fluxo descendente) ou pela base (fluxo ascendente) da coluna. Nesse processo, o adsorvente mantém contato contínuo com uma nova solução a todo momento, mas a taxa de remoção diminui ao longo do tempo conforme ocorre a ocupação dos sítios ativos do adsorvente (SANTOS, 2020).

De acordo com Carvalho (2010) a ocorrência de diferentes forças de ligação entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente que estão envolvidas no fenômeno de adsorção, fazem com que este processo possa se diferenciar em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção), tabela 2.

Tabela 2. Comparativo entre adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamadas	Monocamada
Sem dissociação de espécies	Pode ocorrer dissociação
Significativa somente em temperaturas relativamente baixas	Possível em ampla faixa de temperatura
Sem transferência ou compartilhamento de elétrons	Transferência ou compartilhamento de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente
Pode ocorrer polarização do adsorvato	

Fonte: Adaptado de Santos, 2020.

Conforme salienta Zanella (2012), o processo de adsorção é influenciado por diversos fatores relacionados com o adsorvente e adsorvato, sendo desejáveis para o primeiro as seguintes características: área superficial alta, tamanho da partícula pequeno, estrutura de poros maior que a molécula do adsorvato, presença de grupos funcionais para

melhor interação eletrostática. Já para o adsorvato são observados: boa solubilidade, baixa massa molar e grupos funcionais compatíveis (SANTOS, 2020). Sendo que de acordo com as condições do processo os parâmetros como pH, o qual controla as interações eletrostáticas, e a temperatura, a qual pode modificar a mobilidade das moléculas, são considerados principais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

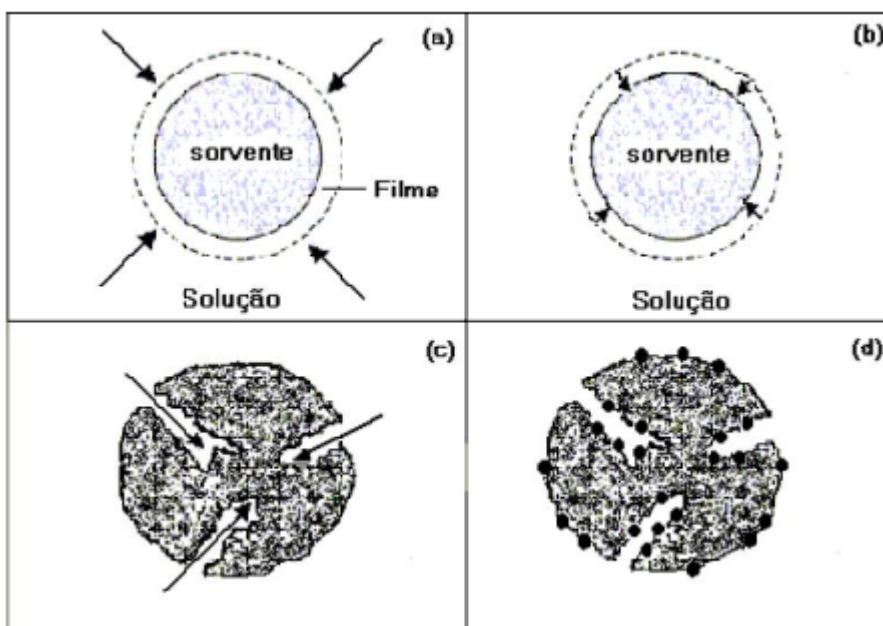
3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A compreensão da cinética envolvida no processo de adsorção é crucial, uma vez que fornece dados preciosos sobre o mecanismo e revela a taxa de adsorção do processo. Esta expressa a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, a qual envolve a transferência de massa dos componentes contidos na massa líquida externa para o interior do adsorvente.

Segundo Ribas (2016), a cinética do processo de adsorção depende muito das características físicas e químicas do material adsorvente e do adsorvato, tais como, propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica, e tamanho da partícula), propriedades do adsorvato, concentração do adsorvato na solução e interações existentes entre o adsorvato e o adsorvente.

A cinética é dependente também da velocidade (ou taxa) relativa entre quatro etapas sucessivas, conforme pode ser visualizado na Figura 3: A etapa (a) envolve o movimento do adsorvato através da solução para a camada-limite de líquido existente ao redor do adsorvente (seio da solução). A etapa (b) corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através deste filme líquido até a entrada dos poros do adsorvente. A etapa (c) envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente. A adsorção propriamente dita (etapa d) corresponde à ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente. Já para o processo de dessorção, estas etapas ocorrem em ordem inversa (METCALF & EDDY, 2003).

Figura 3. Etapas do processo de adsorção. A) transporte no seio da solução, b) transporte por difusão intra-filme, c) transporte intra-poro, d) adsorção.



Fonte: Adaptado de Ribas, (2016).

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO et al., 2014)

Diversos modelos cinéticos são empregados na análise do mecanismo controlador do processo de adsorção, abrangendo aspectos como reação química, controle de difusão e transferência de massa. Entretanto, os modelos mais comumente utilizados são os de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem. No caso de não haver definição por estes modelos, torna-se necessário a utilização de modelos do tipo difusão intrapartícula.

As análises de cinética de adsorção podem ser obtidas pelas equações a seguir (NASCIMENTO et al., 2014).

A equação não-linear do modelo de pseudo-primeira ordem, também conhecida como de Lagergren, baseada na capacidade dos sólidos, é dada pela equação 3.1:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

Eq. 3.1

Onde:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}).

O modelo não-linear de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a equação 3.2:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde:

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

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}).

3.7 BIOCARVÃO

O biocarvão, também comumente denominado de biochar, é composto de carbono estruturado o qual possui alto grau de porosidade relacionado com uma grande área superficial disponível, sendo caracterizado como um ótimo adsorvente e passível de ser utilizado na mitigação e controle de diversas substâncias tóxicas no meio ambiente (HUSSAIN et al., 2021).

De acordo com Moreno-Riascos et al., (2020) sua origem está associada à terra preta de índio, uma forma de solo antropogênico desenvolvida pelas antigas populações amazônicas, sendo caracterizada por um elevado teor de matéria orgânica e nutrientes. Esta composição é resultado de antigas práticas de manejo dos resíduos animais e vegetais, bem como de queimadas controladas para a formação de terras agrícolas, conferindo alta produtividade agrônômica destas terras, demonstrando-se um excelente melhorador de solo.

Conforme explicita Hu *et al.*, (2021) o biochar apresenta propriedades notáveis, como uma grande área de superfície e uma estrutura de poros favorável a adsorção, conferindo-lhe excelente potencial adsorvente, sendo capaz de reduzir assim poluentes que ameaçam à saúde humana e ambiental. Sua alta capacidade de adsorção resulta de três processos principais: interações eletrostáticas; troca iônica e prótons ionizáveis na superfície do carbono e interação adsortiva com os elétrons deslocalizados do carbono (TOQUETI, 2023).

O biocarvão é geralmente produzido através do processo de pirólise, ou degradação térmica das diferentes biomassas na presença ou ausência de oxigênio, em diversas temperaturas. A pirólise pode ser classificada como lenta, rápida ou flash, dependendo de

variáveis como a velocidade de aquecimento, temperatura, tempo de residência e meio de degradação, resultando em diferentes produtos da transformação química das moléculas (CONZ *et al.*, 2015).

Segundo Batista (2018) são utilizados em sua produção matérias-primas de origem orgânica e biomassa lignocelulósica, tornando-se uma oportunidade para o manejo de diversos resíduos e contribuindo para a redução do volume e potencial poluidor dos recursos hídricos. Além de materiais de origem animal, como ossos e esterco, podem ser utilizados resíduos sólidos urbanos, como resíduos municipais e lodo de esgoto, bem como resíduos agrícolas, incluindo bagaços, palhas, capins e restos industriais (SAKHIYA *et al.*, 2020).

Produzido a partir da pirólise de diferentes tipos de biomassa, o biochar pode substituir materiais de alto custo devido à sua estrutura porosa similar ao carvão ativado, cuja produção requer temperaturas mais elevadas e um processo de ativação. Em contraste, as matérias-primas para a produção do biocarvão são de baixo custo e abundantes, promovendo uma gestão agrícola vantajosa, aprimorando a gestão de resíduos e promovendo resiliência ambiental (TAN *et al.*, 2015).

3.8 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DO SUCO DE LARANJA

Amaral *et al.*, (2021) citam que o Brasil é considerado como o principal beneficiador de laranja para a produção de suco concentrado para exportação e consumo interno. Sendo que os resíduos provindos desse alimento, ainda são pouco explorados. Podendo em muitos casos constituir-se em um passivo ambiental.

Quando comparados com outros tipos de frutas, as frutas cítricas englobam uma pequena porção comestível, sendo uma boa parte do restante, grandes quantidades de resíduos como cascas e sementes. Onde os subprodutos da indústria de sucos cítricos podem representar até 60% da fruta, sendo que a laranja, por exemplo, contém aproximadamente 50% da fruta como suco, enquanto os outros 50% são compostos por casca, albedo e sementes (CRIZEL, 2013; DAMIANI *et al.*, 2020; AMARAL *et al.*, 2021).

De acordo com Carvalho (2018) usualmente o resíduo, parte do bagaço, vem sendo empregado como aditivo na alimentação de ruminantes na forma de ensilagem, onde Amaral *et al.*, (2021) sugerem que este poderia ser melhor explorado na obtenção por exemplo de: óleos essenciais, carboidratos solúveis, celulose, propectina, pectina, flavonóides, aminoácidos, essências aromáticas e vitamina C. No qual as porções não

comestíveis de frutas (casca, bagaço, sementes) podem possuir conteúdo nutricional mais elevado do que sua respectiva porção comestível (DAMIANI *et al.*, 2020).

Sendo que Romero-Lopez *et al.*, (2011), conseguiram obter uma fibra de bagaço de laranja, capaz de substituir a farinha de trigo (de 10 a 15%) em preparo de um tipo de bolo e Ferronato e Rossi (2018) encontraram os principais antioxidantes D-limoneno (91,4%) e betamirceno (2,46%) ao extraírem óleo essencial da casca de laranja, utilizando estes no desenvolvimento de gelatina.

Contudo, a indústria tem grande interesse em desenvolver novas aplicações para o bagaço da laranja, destacando-se a utilização deste material como adsorvente no tratamento de efluentes (ÍTAVO *et al.*, 2000; CARVALHO, 2018).

Levando-se em conta que dentre os inúmeros processos existentes para tratamentos de efluentes, os processos adsorptivos proporcionam uma proposta promissora, eficiente, sendo economicamente viável, ecologicamente sustentável, o que vêm despertando grandes interesses em relação à pesquisa de novos materiais que possam ser utilizados como adsorventes, principalmente em relação à biossorção. Carvalho (2018) destaca que dentre os biossorventes mais estudados estão: mesocarpo do coco verde, bagaço de cana-de-açúcar, palha/casca de café e casca de banana, corroborando com Fiorentin *et al.*, (2010) da necessidade de se utilizar adsorventes alternativos que apresentem como características: baixo custo e elevada disponibilidade, com capacidades adsorptivas que se assemelhem ao carvão ativado comercial.

Ficou demonstrado por Sivaraj *et al.*, (2001) e Arami *et al.*, (2005) que a casca da laranja apresenta capacidade de remover diversos tipos de corantes têxteis presentes em efluentes, aplicando diferentes formas de obtenção para o biocarvão.

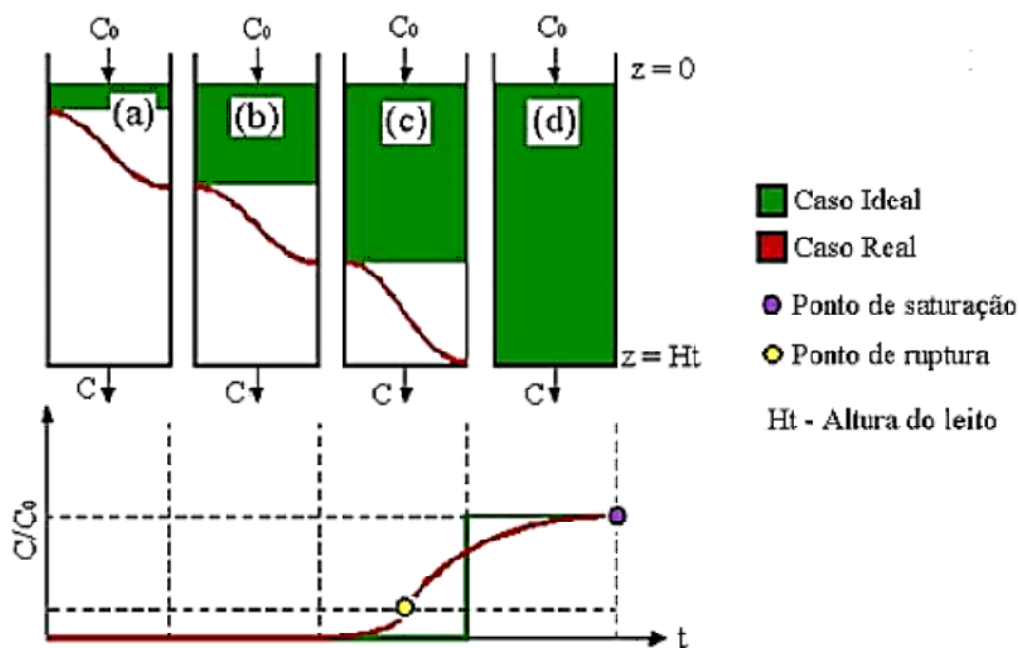
Comumente vários estudos apresentam como alternativas, diferentes tratamentos para obtenção e preparo do biocarvão, afim de obterem melhorias em sua estrutura com o intuito de incrementar sua eficiência nos processos.

3.9 COLUNA DE LEITO FIXO

A eficiência de um estudo em coluna de leito fixo é baseada na construção da curva de ruptura (breakthrough). Vários fatores, como vazão de alimentação, concentração inicial de soluto, altura do leito e natureza do equilíbrio do processo de adsorção contribuem para a forma que a curva de ruptura apresentará (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A zona de transferência de massa (ZTM) é a região dentro da coluna onde a concentração de adsorvato varia entre 5% e 95% da concentração inicial, ou seja, é a região onde efetivamente ocorre a transferência de massa do processo de adsorção. Na Figura 4 pode-se visualizar uma típica curva de ruptura (RIBAS, 2016).

Figura 4. Curva de ruptura. (a) Início do processo, $C=0$. (b) Zona de saturação se movendo através da coluna, $C=0$. (c) Zona de saturação atinge saída da coluna (ponto de ruptura), C variando entre 5 a 95% de C_0 . (d) Saturação do leito, $C \approx C_0$.



Fonte: Adaptado de RIBAS (2016).

No início do processo, o adsorvente recebe uma alta concentração de adsorvato e a entrada da coluna é o local onde ocorre a transferência de massa e onde teoricamente a ZTM (zona de transferência de massa) deve ser linear, no entanto, em um sistema real ocorre uma resistência à transferência de massa devido ao filme líquido situado nas vizinhanças, a vazão de alimentação, temperatura, entre outros. Esta resistência faz com que a ZTM necessite de um tempo para se estabelecer, gerando assim um perfil diferente (Figura 4).

De acordo com Ribas (2016) esta zona de saturação parcial se move através da coluna a uma determinada velocidade, que é dependente da concentração inicial, capacidade do adsorvente e taxa de alimentação da coluna. A coluna de adsorção é considerada operacional até que a ZTM atinja o final da mesma e a concentração na saída

da coluna seja de 5% da concentração inicial (ponto de ruptura). Após o ponto de ruptura a concentração de saída irá aumentar gradualmente até atingir a saturação do leito (95% da concentração inicial). Geralmente, o tempo de ruptura tende a diminuir com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação.

Conforme o formato da curva torna-se mais aberto, maior será a resistência à transferência de massa do soluto para o adsorvente. A curva torna-se mais fechada, à medida que a resistência à transferência de massa se reduz. Quanto menor for esta região, mais o sistema tenderá a se aproximar do ideal, maior será o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação e mais completa será a dessorção do adsorvato (BRETSCHNEIDER & KURFURST, 1987).

Algumas pesquisas evidenciaram o uso satisfatório de diversos tipos de adsorventes alternativos que foram testados com uso de leito fixo.

Auta e Hameed (2014) estudaram a capacidade de adsorção em leito fixo do corante Azul de Metileno utilizando argila modificada (MBC) e um compósito de argila com quitosana (MBC-CH) como adsorventes. Foram analisadas três variáveis: concentração inicial de corante (30 a 300 mg.L⁻¹), altura do leito (2,5 a 4,5 cm) e vazão de alimentação (5 a 10 mL.min⁻¹). O modelo de Bohart-Adams foi o que melhor descreveu os dados experimentais e a capacidade máxima de adsorção obtida foi de 70 mg.g⁻¹ e 142 mg.g⁻¹ para o MBC e o MBC-CH, respectivamente quando utilizado a concentração inicial de 200 mg.L⁻¹, altura de leito de 3,6 cm e vazão de alimentação de 5 mL.min⁻¹.

Ahmad e colaboradores (2013) avaliaram a capacidade de remoção do corante Laranja Dispersivo 30 utilizando carvão ativado produzido à base de bambu como adsorvente. As condições de operação da coluna de leito fixo variadas foram: altura do leito (4 - 8 cm), vazão de alimentação (10 - 30 mL.min⁻¹) e concentração de alimentação (50 - 200 mg.L⁻¹). A condição que apresentou melhor capacidade de remoção (39,97 mg.g⁻¹) descrita pelo modelo de Bohart-Adams foi concentração inicial de 100 mg.L⁻¹, altura de leito de 8 cm e vazão de 10 mL.min⁻¹.

Ribas (2016) avaliou a eficiência de remoção dos corantes Vermelho de prociona e Violeta reativo 5 utilizando como adsorventes caroço de cacau e caroço de pêssgo no processo de adsorção em batelada e coluna de leito fixo. Os experimentos em coluna para o

Vermelho prociona demonstraram que o processo foi favorecido para baixos valores de vazão de alimentação e concentração inicial e o uso de maior massa de adsorvente.

Ferreira (2018) estudou a capacidade de adsorção em leito fixo do corante Azul de Metileno utilizando como adsorvente carvão ativado produzido a partir da borra de café. Os experimentos foram realizados na temperatura de 293,15 K, utilizando uma coluna de 2,0 mm de diâmetro e 10 mm de altura de leito, concentração do adsorvato de 30 mg.L⁻¹, avaliando-se as vazões de 1,0; 0,9; 0,8; 0,7; e 0,6 mL.L⁻¹ através de técnica estatística ANOVA de único fator. O modelo de Thomas foi utilizado para ajustar os dados experimentais e a capacidade de adsorção da coluna. Obteve-se a capacidade de adsorção de 623,78 mg.g⁻¹ nas condições apresentadas e vazão de alimentação de 0,8 mL.min⁻¹.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química de Interfaces Materiais Nanoestruturados - LQIMN, da faculdade de ciências da Universidade Estadual Paulista, Unesp-Bauru.

4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DO BAGAÇO DE LARANJA

As amostras de cascas de laranjas foram coletadas de uma indústria local de sucos. Posteriormente a sua obtenção, estes resíduos agroindustriais foram acondicionados e mantidos em um freezer a temperatura de -25 °C. Para a sua utilização, os resíduos passaram por um pré-tratamento, sendo descongelado em temperatura ambiente, onde os bagaços de laranja foram separados em uma forma e em seguida levados diretamente para secagem em estufa da marca Quimis por 48 horas a 105 °C.

Após o término as amostras foram removidas da estufa e deixadas para esfriar até atingirem temperatura ambiente, sendo em seguida trituradas em um Picador/ Triturador forrageiro modelo Trapp Trf400 (monofásico 2cv bivolt 127/220V). Como resultado desta etapa, foi obtido um material com diferentes granulometrias. A distribuição granulométrica foi obtida utilizando-se a série ABNT de peneiras, sendo este método o mais empregado por possibilitar escolhas de variadas faixas de granulometria.

Do material gerado, uma massa de 400 g foi classificada para utilização. Sendo separado com auxílio de peneiras com agitação eletromecânica da marca prodUtest.

O material classificado com granulometria de 14 mesh (1,18 mm) foi separado para posterior etapa de pirólise.

4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

A pirólise ocorreu sem reposição atmosférica, partindo da temperatura ambiente até chegar à temperatura final de 650 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, variação de temperatura em 50 °C e com tempo de permanência na temperatura de 90 minutos. Sendo utilizado um forno tipo mufla da marca EDG Equipamentos, modelo EDG10-PS.

O biocarvão gerado foi passado em peneiração com auxílio de agitador eletromagnético por 30 min, sendo obtido material com granulometria de 28 mesh (0,6 mm). As etapas constam conforme figura 5.

Figura 5. A) Tratamento térmico; B) Pirólise C) Separação granulométrica.



Fonte: Autor, 2023.

4.3 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS

Para a amostra de carvão ativado obtido, determinaram-se as seguintes características físico-químicas: ponto de carga zero (PCZ) e densidade.

4.3.1 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Na determinação do pH-PCZ empregou-se o método adaptado de Freitas; Câmara; Freire, (2015), onde as amostras de biocarvão (0,10g) foram misturadas a 25 mL de

solução de NaCl 0,1 M e mantidas sob agitação de 216 rpm em um banho termostatzado a temperatura de 25°C durante 24 h, adicionando-se quantidades variáveis de NaOH, ou HCl 0,1 M, afim de obter-se uma seqüência de valores de pH no intervalo de 1 a 12 com variação de duas unidades entre um valor e outro, totalizando 6 amostras. Foi utilizado para isto um pH-metro digital modelo mPA-210, exatidão $\pm 0,003$ pH, acoplado a eletrodo combinado de membrana de vidro, usado nas medições.

De acordo com o método utilizado, o valor do pH-pcz é determinado como o ponto em que a curva da variação de pH (Δ pH) em função do pH inicial (pHi) intercepta o eixo das abcissas, podendo também ser caracterizado como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra (ponto isoelétrico), sendo obtido através de curva do pH inicial (pHi) em função do pH final (pHf).

4.3.2 DENSIDADE

A densidade do biocarvão foi determinada por picnometria, utilizando-se um aparelho picnômetro a gás da marca Anton Paar, modelo Ultrapyc 5000, que utiliza gás hélio como referência.

4.4 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CORANTE

A solução de corante utilizada foi preparada a partir dos corantes: Alaranjado de metila ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$), Azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), Vermelho congo ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$) e Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), produzido pela marca Synth. A determinação da concentração de corante nas amostras foi analisada por meio da Espectroscopia de Transmitância em um equipamento de espectroscopia UV/Vis, utilizando-se o equipamento espectrofotômetro Agilent Hp 8453.

4.5 EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO

Os experimentos foram realizados em função do corante Rodamina B e posteriormente mantidos os parâmetros para os demais corantes.

4.5.1 INFLUÊNCIA DA MASSA DE BIOCARVÃO

Para análise e obtenção da melhor massa a ser utilizada de biocarvão, fixou-se a concentração de Rodamina B em 10 mg.L^{-1} . Sendo adicionado 10 ml de solução em 08 Erlenmeyer, inserindo em cada um dos frascos as seguintes massas pesadas de biocarvão $m(\text{g}) = 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$; nos respectivos Erlenmeyers. Estes foram colocados em um banho termostatzado, equipamento de Banho Maria Dubnoff da marca Marconi modelo MA095, ajustado na temperatura de 25°C e na agitação 240 rpm por 120 horas.

Posteriormente foram retiradas alíquotas de 1 mL a cada 24 h e centrifugadas cada amostra por 10 min a 4000 rpm em uma centrífuga da marca nova técnica, modelo NT815 sendo separado e reservado o sobrenadante para leitura da absorbância em equipamento de espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis).

4.5.2 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

Para determinar a influencia da agitação, foram fixados a concentração de Rodamina b em 10 mg.L^{-1} , sendo adicionado 10ml dessa solução em 08 Erlenmeyer, inserindo em cada um dos frascos a massa determinada no item anterior, nos respectivos Erlenmeyers. Estes foram colocados em um equipamento de Banho Maria, ajustado na temperatura de 25°C e variando-se a agitação do equipamento em 24; 96; 168; 216 e 240 rpm. Em seguida foram retiradas alíquotas de 1ml a cada 24 h e centrifugados cada amostra por 10 min a 4000 rpm e reservado o sobrenadante para posterior leitura em equipamento de espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis).

4.6 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Neste estudo, a espectrofotometria de absorção foi utilizada para a determinação quantitativa da concentração do adsorvato. O espectrofotômetro Agilent Hp 8453 foi usado para a determinação da concentração do corante tanto nos experimentos em batelada que visaram a determinação das isotermas de equilíbrio como nos experimentos contínuos nas colunas. As medidas foram realizadas em células de quartzo.

O fundamento da técnica espectrofotométrica é a absorção de radiação eletromecânica na região do visível por parte dos compostos coloridos de

interesse; para este fim, utiliza-se radiação com comprimentos de onda na faixa de 350 a 700 nm (SANTOS, 2020).

Foram determinados o comprimento de onda no qual os compostos a serem quantificados absorve o máximo de radiação. Uma vez determinado o comprimento de onda ideal para a quantificação, a variável absorbância (Abs) relaciona-se com a concentração de corante de forma linear segundo a lei de Lambert-Beer em determinadas faixas de concentração (PERUZZO, 2003).

4.6.1 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

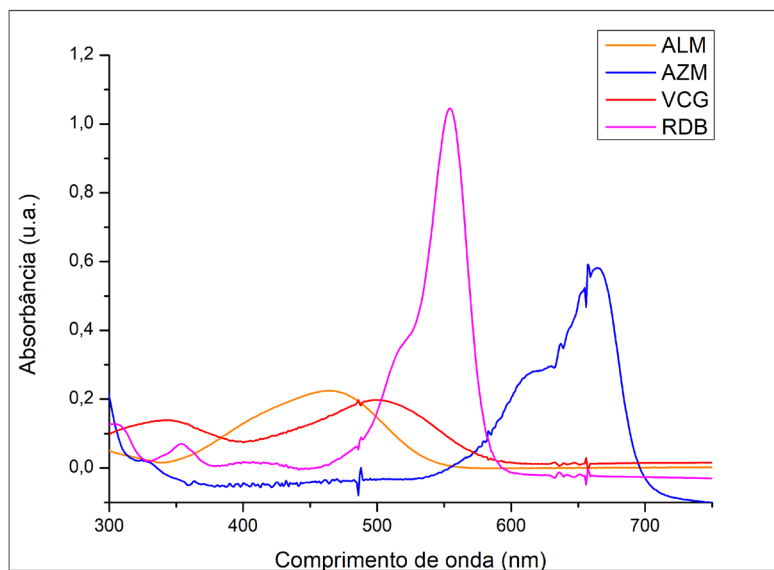
Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando-se diferentes corantes (soluções sintéticas) como adsorvato, e o biocarvão como adsorvente. A remoção de cada corante foi avaliada comparando-se a concentração inicial com a concentração após o ensaio. Para a determinação da concentração, foram criadas curvas de calibração para cada corante, que relacionam a absorbância de diversas soluções sintéticas do adsorvato, com suas concentrações conhecidas.

Para a curva de calibração, preparou-se soluções de cada corante, com concentrações entre 1 a 50 mg.L⁻¹, a partir da diluição de uma solução estoque de concentração 50 mg.L⁻¹.

As absorbâncias foram medidas através de espectroscopia UV/Vis, utilizando equipamento de marca Agilent Hp 8453. Os comprimentos de onda utilizados corresponderam ao comprimento de maior absorção por parte de cada corante, o que foi determinado realizando-se uma varredura na faixa de 350 a 700 nm para cada um (Figura 6). Os comprimentos determinados foram 462, 665, 554 e 498 nm para o alaranjado de metila, azul de metileno, rodamina B e vermelho congo, respectivamente.

Após os ensaios de adsorção nas condições pré-determinadas todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de 25 °C e sem variação do pH, ou seja, mantendo o pH natural das soluções (de 5 a 7). Para todas as amostras analisadas, foram realizadas uma amostra em branco, respeitando as mesmas condições de processo, mas sem conter o corante.

Figura 6. Varredura de comprimento de onda dos corantes.



Fonte: Autor, 2023.

4.6.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS CORANTES

Inicialmente, foram realizados ensaios de adsorção para os quatro corantes, visando avaliar uma possível interação diferente entre cada um e o sólido adsorvente. Para isso, procedeu-se a ensaios utilizando diferentes concentrações de corante em solução aquosa sintética (10, 50, 100, 350, 500 mg.L⁻¹). Devido a baixa interação entre concentrações acima de 10 mg.L⁻¹ por parte de alguns corantes, convencionou-se seguir as análises utilizando a menor concentração testada.

A cada amostra de 10 mL de solução de corante, foi adicionado 0,5 g de biocarvão como adsorvente. O sistema foi mantido sob agitação de 216 rpm em banho termostaticado por 120 horas, em temperatura ambiente 25 °C e com o pH natural da solução (de 5 a 7). Após a cada período pré-determinado, as amostras foram coletadas e centrifugadas a 4000 rpm por 10 min, e o sobrenadante foi analisado por espectroscopia UV/Vis, para obtenção da absorvância e, posteriormente, convertê-la em concentração de corante.

O percentual de remoção do corante de cada solução foi calculado relacionando a concentração final de corante no sobrenadante com a concentração inicial da solução de corante, conforme a Equação 4 (JANUARIO *et al.*, 2022).

$$\% R = \frac{(c_i - c_f)}{c_i} \times 100$$

Eq. 4

onde,

% R = percentual de remoção de corante

C_i = concentração inicial da solução de corante

C_f = concentração da solução de corante após o processo de adsorção.

4.6.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE PROCESSO

Após a comparação da eficiência de remoção por adsorção dos quatro diferentes corantes, os três corantes que forneceram melhores resultados tiveram a influência do tempo de contato avaliada. Para isso, um novo ensaio foi realizado, utilizando soluções de concentração 10 mg.L^{-1} . Novamente, um volume de 10 mL de solução foi misturado a 0,5 g de biocarvão, mantidos sob agitação de 216 rpm, em pH natural (de 5 a 7) e temperatura ambiente 25°C , por tempos variáveis.

Da mesma forma que o ensaio anterior, o percentual de remoção foi calculado pela Equação 4, e foi determinado o tempo de equilíbrio do processo.

4.6.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético foi realizado medindo-se a quantidade adsorvida (q) em função do tempo (t) e em função da concentração inicial de corante (C_0), respectivamente.

Para a análise da cinética de adsorção foram fixadas a massa de 0,5 g de biocarvão da laranja, sendo utilizado a concentração 10 mg.L^{-1} de Alaranjado de metila (ALM), Azul de metileno (AZM), Vermelho congo (VCG) e Rodamina B (RDB) e utilizando 10 ml dessa solução em Erlenmeyers. Estes foram colocados em um equipamento de Banho Maria termostatizado a temperatura de $25,0^\circ\text{C}$ com agitação constante de 216 rpm. Onde posteriormente foram retiradas alíquotas de 1 ml em 15 minutos e a cada 24 h perfazendo um total de 120 horas. Cada amostra foi centrifugada por 10 min a 4000 rpm e reservado o sobrenadante para posterior leitura em equipamento de espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis).

Através das equações 3.1 e 3.2 foram avaliados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

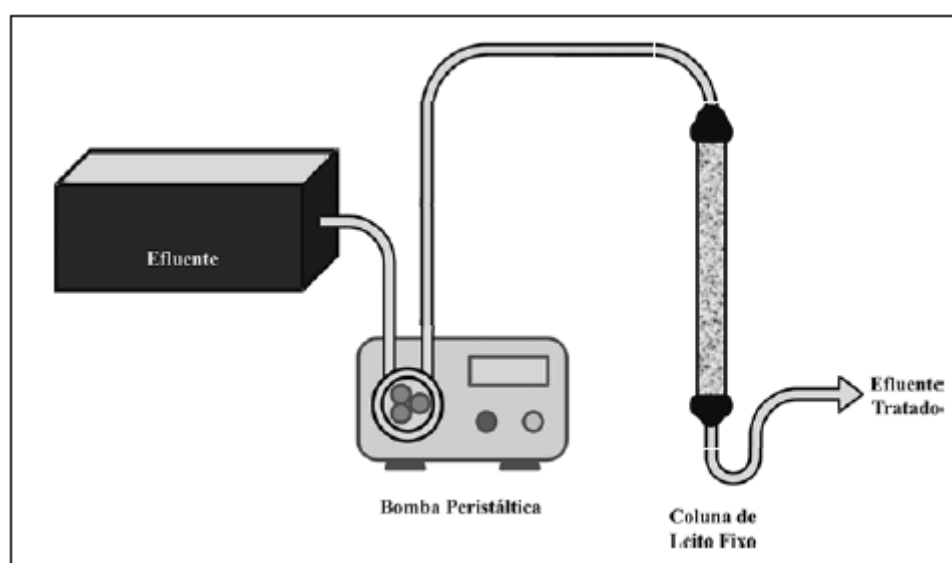
Para a modelagem dos dados cinéticos e de equilíbrio, os parâmetros das Equações foram estimados pelo modelo de regressão não-linear, utilizando o software OriginPro 8.5. A conformidade entre os dados experimentais e os valores dos modelos preditivos foi expressa em termos do coeficiente de determinação R quadrado ajustado (R^2_{aj}) e qui-quadrado (χ^2). Se os dados obtidos pelos modelos forem próximos aos dados

experimentais, o valor de χ^2 é próximo de zero, sendo, portanto, mais adequado para confirmar o modelo de melhor ajuste (CALCIOLARI, 2022).

4.7 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

No estudo realizado para leito fixo, as análises para cinética de adsorção foram realizadas em coluna confeccionada com tubo de pvc. A Figura 7 apresenta o esquema de funcionamento da coluna de leito fixo.

Figura 7. Esquema da coluna.



Fonte: Adaptado de Memlak (2019).

A solução de azul de metileno foi preparada com água deionizada a partir do seu reagente (marca Synth), sendo o pH medido em torno de (6,51) à 25 °C, com auxílio de pHmetro digital.

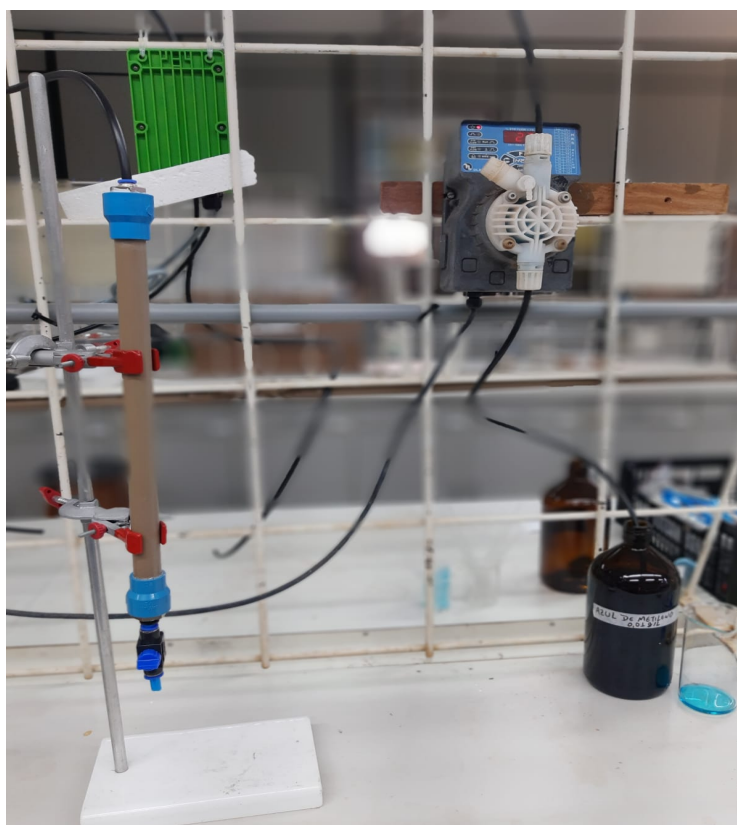
Preparou-se uma solução com concentração de 10 mg.L⁻¹ do corante com auxílio de balões volumétrico e balança analítica. Após, agitou-se a solução afim de obter uma homogeneidade da mesma. Bombeou-se a solução a partir de um reservatório em fluxo descendente, na vazão volumétrica média de 8,7 mL.min⁻¹, com uma bomba peristáltica da marca Etatron. As amostras foram coletadas manualmente na saída (parte inferior) da coluna sendo realizadas a cada 5 min (exceto nas últimas 2, onde a coleta foi realizada com 50 min e 15 min de diferença).

A partir dos dados coletados foram construídas as curvas de ruptura e o tempo de ruptura foi considerado o tempo necessário para que a concentração de saída fosse igual a 5% da concentração de entrada.

4.8 EMPACOTAMENTO DA COLUNA

O preenchimento da coluna é considerado uma etapa importante (RIBAS, 2016), uma vez que caracterizará a configuração do leito de adsorvente. A montagem da coluna foi realizada conforme a Figura 8, na seguinte ordem: na base da coluna, foram colocadas uma malha de plástico em forma de peneira para suporte do carvão, com objetivo de evitar a perda do material. Em seguida, adicionou-se a massa do adsorvente de $10,0 \text{ g} \pm 1 \text{ mg}$ pesada em balança analítica. A coluna teve um dimensionamento de 32,2 cm de comprimento, 1,6 cm de diâmetro interno e a altura de leito adotada foi de 8,4 cm referente a massa utilizada.

Figura 8. Montagem da coluna.



Fonte: Autor, 2024.

4.9 PROJETO DA COLUNA DE LEITO FIXO

De acordo com Nascimento et al., (2014) nos estudos de colunas de adsorção, os parâmetros operacionais que descrevem o comportamento da curva de ruptura e da Zona de Transferência de Massa (ZTM) que podem ser obtidos através de dados experimentais. Esses parâmetros são importantes para conhecer o comportamento do processo de remoção dos contaminantes estudados. A metodologia para obter esses parâmetros e analisar o projeto e a eficiência da coluna de adsorção de leito fixo foi obtida de acordo com Memlak (2019).

Para fins de projeto da coluna de adsorção de leito fixo, os parâmetros de interesse para a análise da ZTM e eficiência da coluna, será usado como metodologia o cálculo dos parâmetros abaixo definidos:

O Tempo para o estabelecimento da ZTM (t_x) pode ser calculado pela Equação 5, dada por:

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad \text{Eq. 5}$$

Em que:

t_x = tempo total para o estabelecimento da ZTM (min);

F_m = vazão volumétrica (mL.min⁻¹);

V_x = volume de exaustão (mL).

A Equação 6 indica o tempo necessário para movimentar a ZTM, (t_δ), ao longo da coluna (KUNDU; GUPTA, 2005; MEMLAK, 2019), dado por:

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m} \quad \text{Eq. 6}$$

Em que:

t_δ = tempo necessário para mover a ZTM na coluna (min.);

V_x = volume de exaustão (mL);

V_b = volume de ruptura (mL);

F_m = vazão volumétrica (mL.min⁻¹).

O Tempo necessário para formação inicial da ZTM (t_f) é expresso pela Equação 7.

$$t_f = (1 - F) t_\delta \quad \text{Eq. 7}$$

Em que:

F = capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura, obtido pela equação 8.

A Capacidade fracional do adsorvente (F) é expreso pela Equação 8.

$$F = \frac{\int_{V_b}^V (C_0 - C) dV}{C_0(V_x - V_b)}, \quad \text{Eq. 8}$$

Em que:

C_0 = concentração inicial (mg.L^{-1});

C = concentração do adsorbato (mg.L^{-1});

V_x = volume de exaustão (mL);

V_b = volume de ruptura (mL).

A Razão de profundidade do leito do adsorvente (U) pode ser expressa pela Equação 9.

$$U = \frac{t_\delta}{t_x - t_f} \quad \text{Eq. 9}$$

Em que:

t_δ = tempo necessário para mover a ZTM na coluna (min.);

t_x = tempo total para o estabelecimento da ZTM (min);

t_f = tempo necessário para formação inicial da ZTM (min);

O Percentual de saturação da coluna (%S) é determinado pela equação 10.

$$\%S = \left[1 + \left(\frac{\delta(F-1)}{D} \right) \right] * 100. \quad \text{Eq. 10}$$

Em que:

F = capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura;

D = diâmetro da coluna (cm);

δ : comprimento da ZTM (cm).

A Capacidade de remoção da coluna (Q) pode ser obtida pela Equação 11.

$$Q = \frac{C_0 \times F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt. \quad \text{Eq. 11}$$

Em que:

Q = capacidade máxima de adsorção na coluna (mg.g^{-1});

C_0 = concentração inicial da solução (mg.L^{-1});

C = concentração num determinado volume (mg.L^{-1});

m_s = massa de adsorvente em gramas (g);

F_m = fluxo volumétrico em (L.min^{-1});

T = tempo (min.).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 BIOCARVÃO

O biocarvão foi obtido após a pirólise a 650 °C com tempo de permanência de 90 minutos. As amostras foram tratadas afim de se obter e avaliar a capacidade adsortiva de um material homogêneo conforme a granulometria de 28 mesh (0,6 mm).

5.1.1 DENSIDADE POR PICNOMETRIA

A densidade da amostra de biocarvão da laranja foi determinada por picnometria a gás, e está representada na Tabela 3.

Tabela 3. Resultado de densidade.

Parâmetro	Valor obtido (g/cm^3)	Material	Granulometria (mm)	Referencia
Densidade	1,611	Laranja	0,6	Este trabalho
	0,48	Carvão comercial		PERUZZO, 2003
	0,210	Casca de soja	0,425	FRANÇA, 2019
	2,0	Quitina	2	SANTOS, 2020

Fonte: Autor, 2024.

A densidade consiste em uma das características do adsorvente que pode influenciar o processo de adsorção. A massa específica pode estar relacionada ao tamanho de partícula (FRANÇA, 2019). Sendo que uma densidade mais alta do sólido utilizado

pode favorecer o contato entre adsorvente e adsorvato na adsorção (DE MARCO, 2015; RIBAS, 2016).

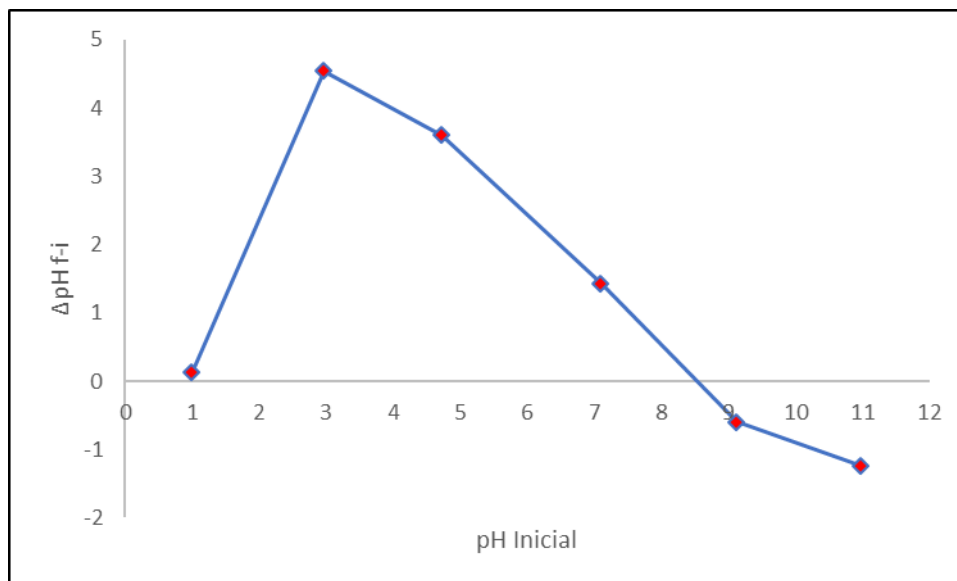
Embora densidades menores tendem a proporcionar uma maior área superficial disponível, indicando uma maior disponibilidade de sítios de adsorção, o adsorvente utilizado demonstrou boa remoção para os corantes analisados. Santos (2020) obteve uma baixa remoção de 11% para o Alaranjado de metila, porém atingiu 85% para o corante Vermelho congo e 52% para o corante Rodamina B, ao utilizar a quitina obtida a partir do exoesqueleto de camarão como adsorvente, corroborando com a remoção de 28, 69 e 72% respectivamente para o presente estudo.

5.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS

Foi realizado o pH-pcz (figura 9) do biocarvão utilizando o método adaptado conforme descrito no item 4.3.1, o qual demonstrou que o ponto de carga neutra do carvão se encontra em pH= 8,5 calculados através dos dados constantes da tabela 4. Desta forma, valores abaixo deste ponto, demonstram que a superfície do carvão encontra-se com carga positiva, estando disponível para interações com moléculas aniônicas. Já para pH acima deste ponto, o adsorvente encontra-se com carga superficial negativa, estando favorável a realizar interações com moléculas catiônicas (FRANÇA, 2019).

França (2019) obteve um pH-pcz de 8,0 utilizando carvão granular (20, 35 e 60 mesh) obtido a partir da casca de soja, para adsorção de herbicida, a qual foi ativada quimicamente com acetato de sódio, hidróxido de potássio e ácido fosfórico.

O valor obtido por Foo e Hameed, 2012 para o pH-pcz do adsorvente utilizado foi de 6,33 sendo a superfície caracterizada como ácida devido aos grupos funcionais encontrados, embora a casca de laranja nesse estudo tenha recebido ativação química com carbonato de potássio (K_2CO_3) induzida por microondas, as condições do meio, o processamento da laranja, e o plantio, podem influenciar nas diferenças dos resultados.

Figura 9. Determinação pH-PCZ do Biocarvão.

Fonte: Autor, 2023.

Sabendo que o corante azul de metileno e rodamina B tendem a apresentar caráter catiônico e os corantes Alaranjado de metila e vermelho congo caráter aniônico, sugere-se uma possível interação eletrostática entre adsorvato/adsorvente que, conseqüentemente, favorecem o estudo de adsorção para os corantes aniônicos devido a superfície do carvão possuir carga positivas abaixo de $pH=8,5$.

Tabela 4. Dados pH-PCZ do biocarvão de laranja.

pH inicial	pH final	ΔpH_{F-i}
0,99	1,12	0,13
2,96	7,5	4,54
4,72	8,32	3,6
7,1	8,53	1,43
9,12	8,52	-0,6
10,97	9,73	-1,24

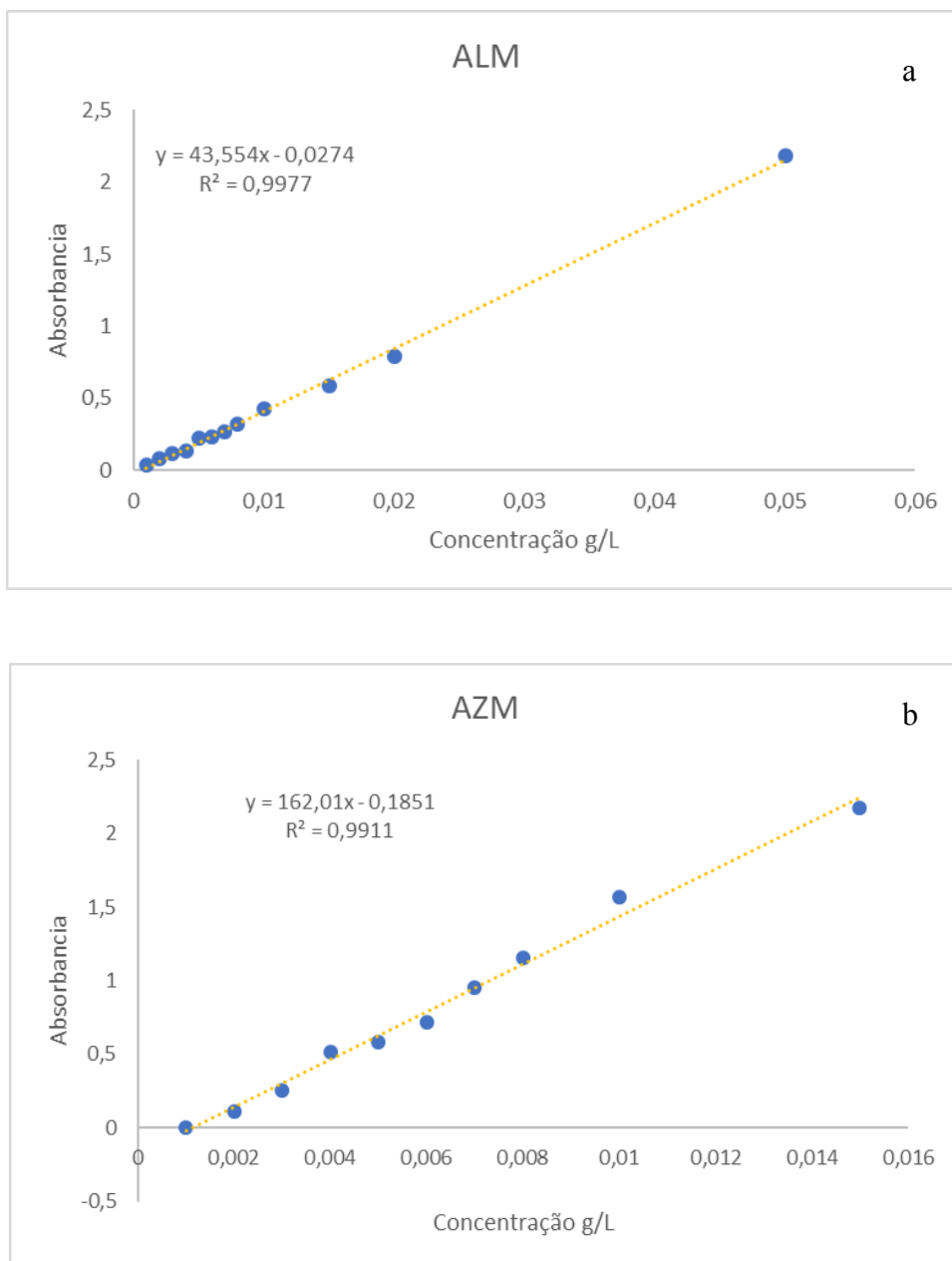
Fonte: Autor, 2023.

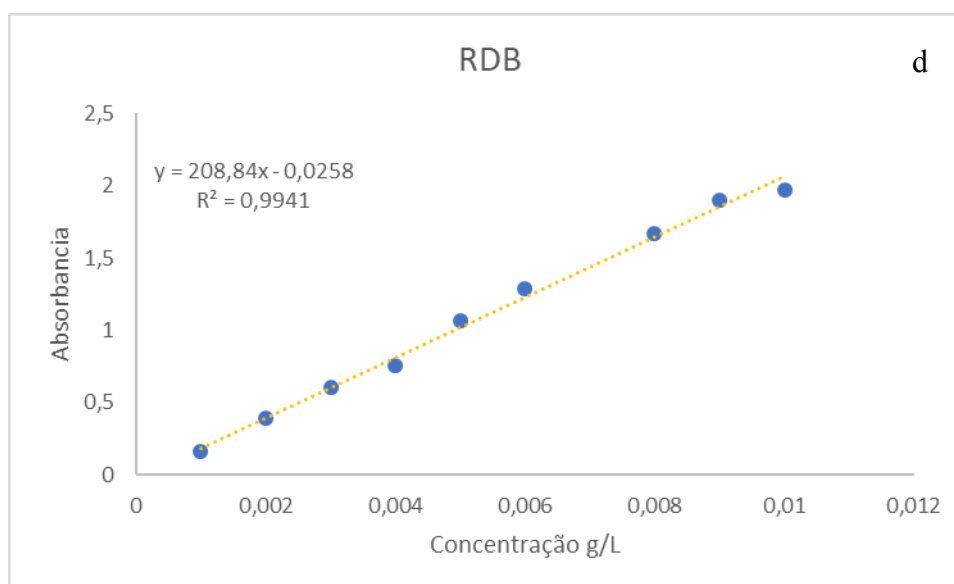
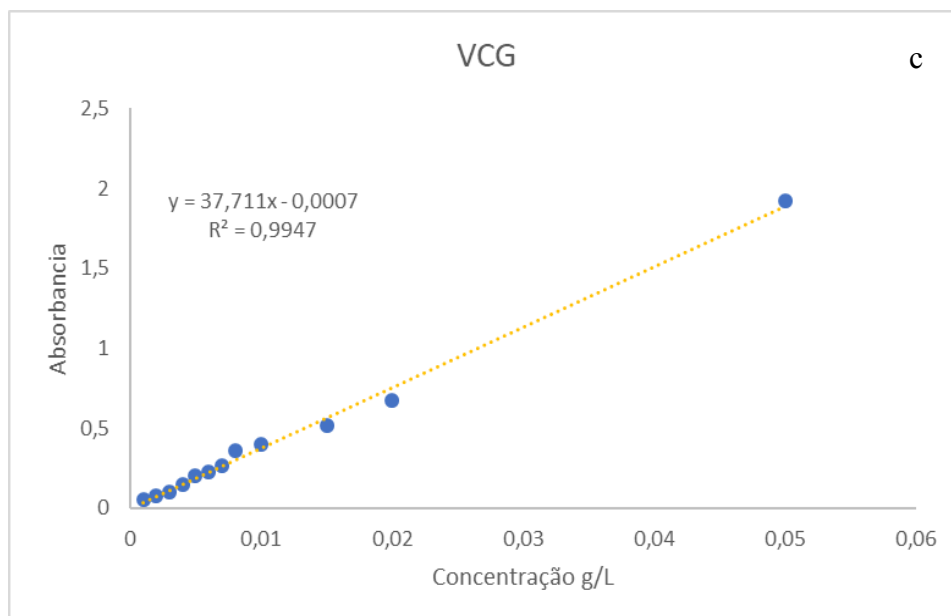
5.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Utilizando o espectro de absorção foi possível encontrar o valor de comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) que para o corante alaranjado de metila é 462 nm, azul de metileno é 665 nm, vermelho congo é 498 nm e rodamina B é 554 nm, os quais representam o pico cromóforo, conforme (PAULINO, 2015; SANTOS, 2020; GOLIN *et al.*, 2022).

As curvas de calibração e as equações lineares que relacionam as concentrações de cada um dos quatro corantes com suas absorbâncias estão representadas na Figura 10.

Figura 10. Curvas de calibração: a) alaranjado de metila; b) azul de metileno; c) vermelho congo; d) rodamina B.



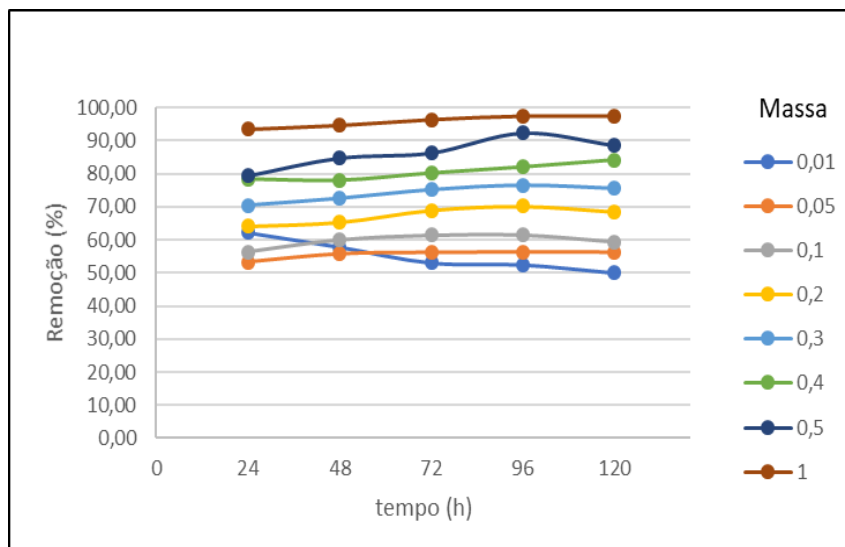


Fonte: Autor, 2023.

5.3.1 INFLUÊNCIA DA MASSA DE BIOCARVÃO

Foram realizados testes variando a massa do biocarvão para avaliar a sua influência no processo através do corante Rodamina B. Os resultados foram compilados através da figura 11.

Figura 11. Influência da massa de biocarvão. $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$, 240 rpm.



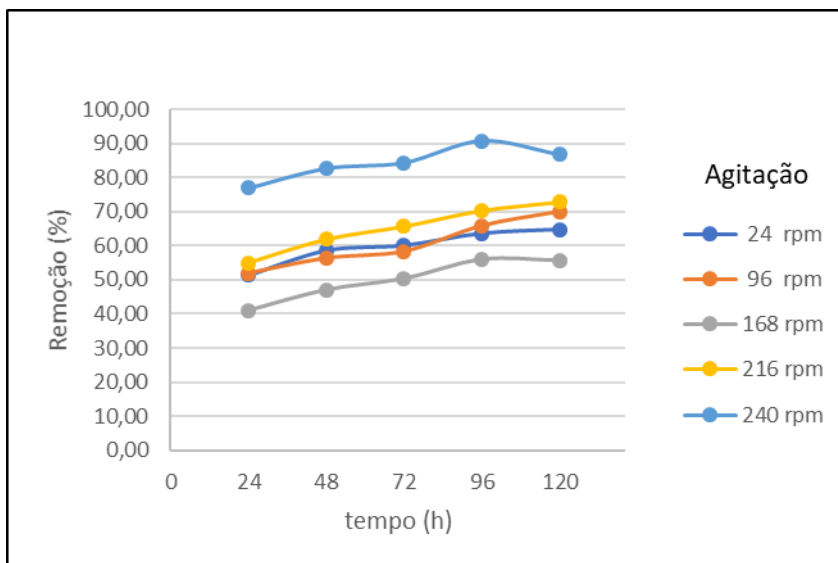
Fonte: Autor, 2023.

A adsorção em concentração de corante constante demonstrou que mesmo as menores massas de biocarvão utilizadas tiveram uma eficiência de remoção de 50% sendo que a partir de 0,2 g foram possíveis a remoção acima de 70%, chegando a 95,63% para a massa de 1 g do carvão. Indicando desta forma que quanto maior a massa, maior a área superficial disponível e maior a quantidade de grupos funcionais estão presentes.

5.3.2 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

Para avaliar a agitação foi utilizada uma massa de 0,5 g do biocarvão, onde realizou-se o teste para verificar a influência no processo de adsorção. Através da figura 12 verificou-se que houve pouca interferência dentre as velocidades de rotação testadas após 24 h de processo. Foi observado também que em velocidade de rotação igual a 240 rpm, embora tenha apresentado o melhor resultado demonstrou que houve cisalhamento de parte do biocarvão, sendo percebido devido ao grande acúmulo de massa após a centrifugação.

Figura 12. Influência da agitação. $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,5 \text{ g}$.



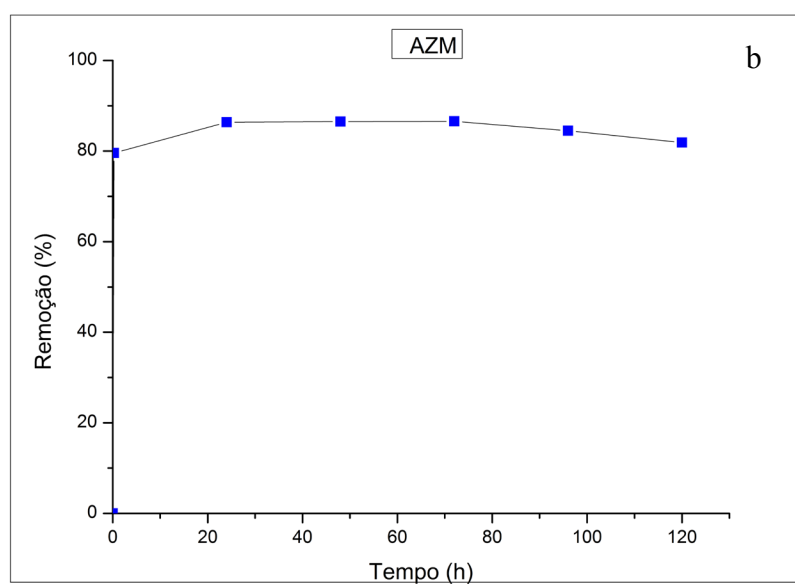
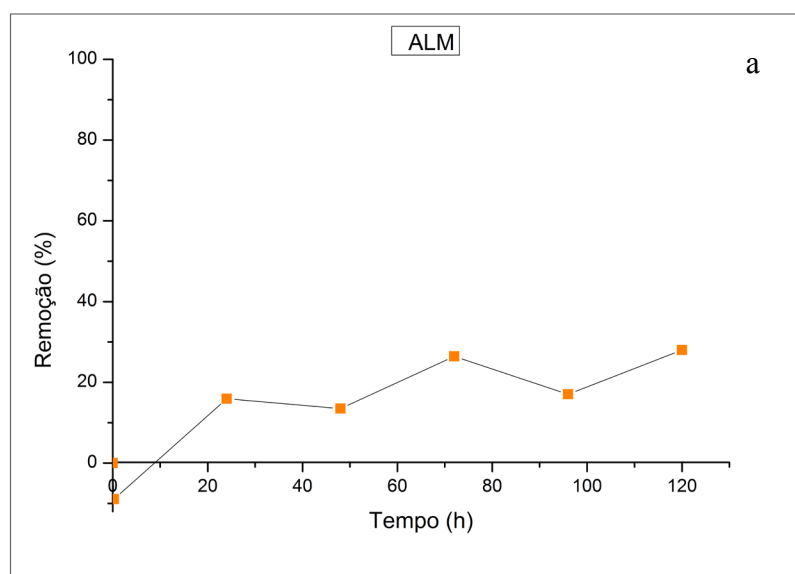
Fonte: Autor, 2023.

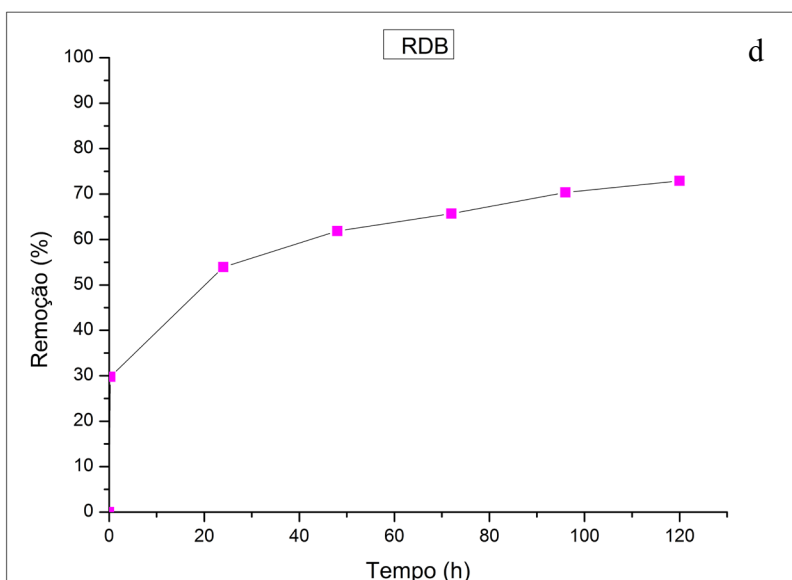
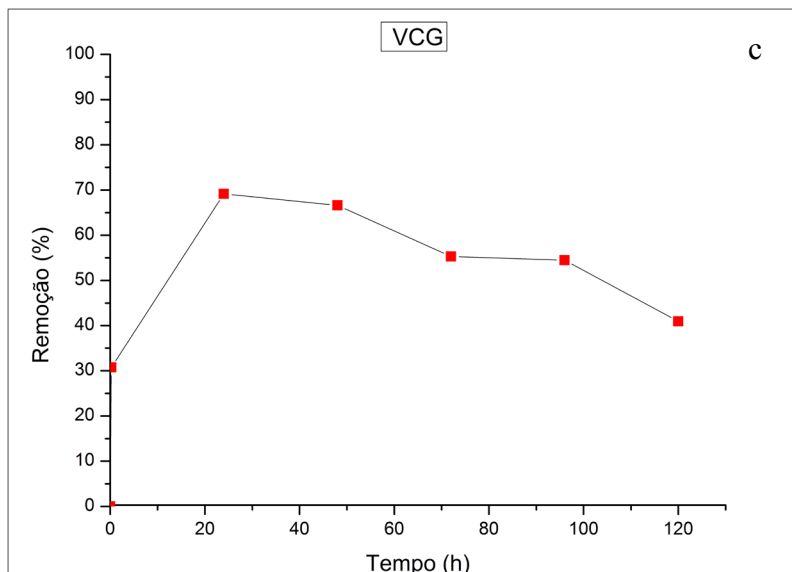
Desta forma convencionou-se após os resultados obtidos, utilizar a massa de 0,5 g mantendo-se a velocidade de agitação em 216 rpm para os demais testes afim de reduzir o uso de biocarvão e evitar a quebra do adsorvente.

5.4 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE PROCESSO

A influência do tempo de contato entre o soluto e o adsorvente durante o processo está representada na Figura 13, para o Alaranjado de metila, Azul de metileno, Vermelho congo e rodamina B, respectivamente. Foram utilizadas soluções de concentração 10 mg.L^{-1} , 0,5 g de biocarvão e agitação de 216 rpm para ambos os corantes, em pH natural (ALM=6,81, AZM=6,51, VCG=6,61 e RDB=5,65).

Figura 13. Influência do tempo de contato na remoção em função do tempo. a) ALM; b) AZM; c) VCG; d) RDB.





Fonte: Autor, 2024.

O corante alaranjado de metila demonstrou possuir baixa interação com o adsorvente, chegando a uma remoção de 28% no período de 120 horas. Provavelmente a interação possa ter sido prejudicada pela velocidade de agitação (RIBAS, 2023), uma vez que é possível notar através da figura que houve dessorção ao longo do período estudado.

Embora o adsorvato esteja aniônico devido ao $\text{pH}=6,81$ e estando desprotonado, este possui apenas um grupamento sulfonato em sua estrutura, o que pode explicar uma menor afinidade com o adsorvente utilizado (SANTOS, 2020).

Para o corante azul de metileno, percebe-se que os valores de percentual de remoção aumentam à medida que o processo transcorre, até que seja atingido o equilíbrio,

que ocorre em 24 horas de processo chegando a 86% de remoção. Isso ocorre devido a maior interação entre o soluto e o adsorvente, aumentando a quantidade de corante adsorvida com o tempo. Também é possível perceber que, em 15 minutos de processo, aproximadamente 80% do corante azul de metileno já havia sido removido da solução, demonstrando assim uma cinética de processo rápida, o que pode ser relacionado a uma elevada quantidade de sítios ativos disponíveis no momento inicial do processo.

Ferrari (2009) obteve resultado semelhante utilizando carvão do bagaço de laranja, sem ativação química, para remoção do corante reativo azul 5G, alcançando 80% da capacidade de saturação do adsorvente com equilíbrio do sistema em 30 min para uma concentração de 50 mg.L^{-1} , para a concentração de 25 mg.L^{-1} em temperatura de 25°C foi obtido uma remoção de 84% do corante.

Com o corante vermelho congo obteve-se uma remoção de aproximadamente 30% nos primeiros 15 minutos do processo, chegando a remover 69% do adsorvato em 24 horas. A adsorção foi favorecida em função do caráter aniônico da molécula, levando-se em conta o pH levemente ácido da solução (entre 6 e 7), resultando em interações eletrostáticas (SANTOS, 2020).

Porem após 48 horas houve seguida dessorção do material, indicando a saturação dos sítios ativos, sendo um indicativo de que houve rompimento da adsorção em multicamadas o que pode ocasionar uma velocidade de dessorção superior a velocidade de adsorção. Santos (2020) evidenciou comportamento semelhante no decréscimo da taxa de adsorção a partir do tempo de 1 hora de processo.

Para o corante rodamina B, pode-se observar comportamento semelhante ao vermelho congo, sendo que em 15 minutos de processo é atingido 30% de remoção, o que demonstra uma cinética de processo lenta, ao contrário do que ocorre para o corante azul de metileno.

Devido ao $\text{pH}=5,65$ da solução estar próximo ao $\text{pKa}=4,9$ (Czaplyski, 2013), a molécula encontra-se em equilíbrio entre a forma neutra e protonada. A máxima remoção ocorre entre 96 e 120 horas de contato quando a adsorção tende a entrar em equilíbrio, chegando a uma remoção de 72% do adsorvato.

De acordo com Nascimento et al. (2014), a cinética de adsorção de um soluto pode ser dividida em três etapas, sendo elas: transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, difusão das moléculas no interior dos poros, e difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da

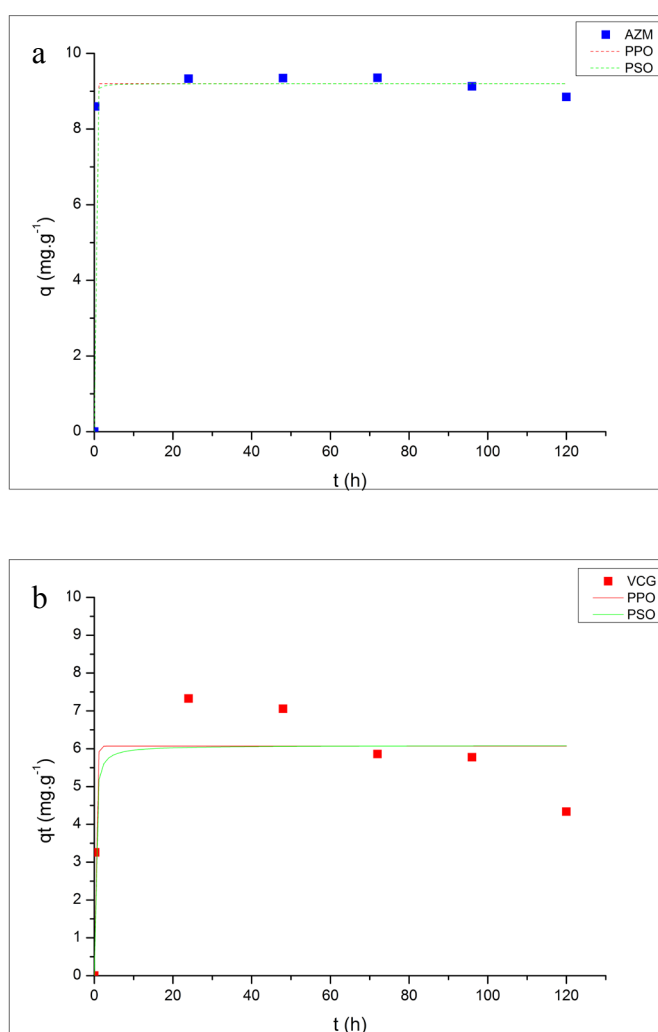
superfície do poro. A primeira etapa é afetada pela concentração de adsorvato e pela agitação do meio.

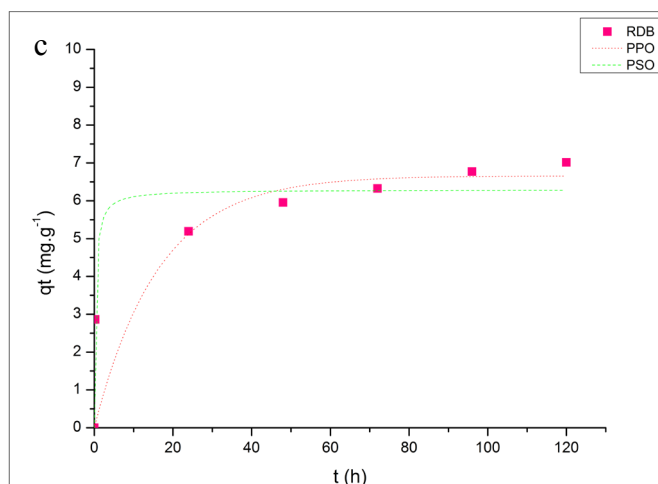
5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para explorar a cinética de adsorção, investigou-se o comportamento experimental da quantidade adsorvida em função do tempo de contato durante os processos. Cabe informar que apenas os corantes Azul de metileno, Vermelho congo e Rodamina B demonstraram resposta satisfatória para a concentração de 10 mg.L^{-1} .

Os dados cinéticos foram descritos utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem. A Figura 14 apresenta as curvas cinéticas para os corantes.

Figura 14. Curvas dos modelos cinéticos. a) Azul de metileno; b) Vermelho congo; c) Rodamina B; $T=25^\circ\text{C}$, $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=0,5 \text{ g}$, $V=10 \text{ ml}$, 216 rpm .





Fonte: Autor, 2024.

Na tabela 5 são apresentados os parâmetros obtidos para os modelos cinéticos utilizando o biocarvão de laranja nas condições analisadas para os corantes: Azul de metileno, Vermelho congo e Rodamina B.

A conformidade entre os dados experimentais e os valores dos modelos preditivos foi expressa em termos do coeficiente de determinação R quadrado ajustado (R^2_{aj}) e qui-quadrado (χ^2). Se os dados obtidos pelos modelos forem próximos aos dados experimentais, o valor de χ^2 é próximo de zero, sendo, portanto, mais adequado para confirmar o modelo de melhor ajuste (CALCIOLARI, 2022).

Os parâmetros cinéticos foram calculados a partir do ajuste dos modelos não lineares conforme as equações 3.1 e 3.2, através dos dados apresentados é possível observar que ambos os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem demonstraram alta capacidade de ajuste aos dados experimentais, como evidenciado pelos valores elevados de R^2 . No entanto, uma análise mais detalhada revela diferenças entre os modelos.

O modelo de pseudo-primeira ordem mostrou um ajuste excelente para o Azul de Metileno, com um R^2 de 0.99679, indicando que cerca de 99.7% da variabilidade nos dados é explicada pelo modelo. No entanto, para o Vermelho Congo e a Rodamina B, embora ainda tenham sido observados valores relativamente altos de R^2 (0.82578 e 0.75699, respectivamente), o ajuste não foi tão robusto em comparação com o Azul de Metileno.

O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um ajuste ainda melhor para a rodamina B em comparação com o modelo de pseudo-primeira ordem, com um R^2 superior

(0.9411). Além disso, para o Vermelho Congo, o modelo de pseudo-segunda ordem também demonstrou um ajuste inferior em comparação com o modelo de pseudo-primeira ordem, com valores de R^2 (0.82159).

Os resultados sugerem que ambos os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem podem ser apropriados para descrever a cinética de adsorção do corante Azul de Metileno. Tendo o corante Vermelho congo obtido um melhor ajuste para pseudo-primeira ordem. O corante Rodamina B obteve melhor ajuste para pseudo-segunda ordem, isso pode indicar que o mecanismo de adsorção desse corante pode ser mais complexo do que o sugerido pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

Tabela 5. Parâmetros cinéticos da adsorção com o biocarvão da laranja.

Modelos	Parâmetros	Azul de metileno	STD	Vermelho congo	STD	Rodamina B	STD
Pseudo-primeira ordem	q (mg.g ⁻¹)	9,2005	0,08749	6,0702	0,47698	6,6602	0,28294
	K _f (min ⁻¹)	10,8803	1,40887	3,0762	1,56252	0,0611	0,2195
	R ²	0,99679		0,82578		0,75699	
	χ ²	0,03287		1,13755		0,38639	
Pseudo-segunda ordem	q (mg.g ⁻¹)	9,2031	0,08848	6,0873	0,48915	6,2945	0,75142
	K _s (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	6,1581	2,36413	0,7790	0,77894	0,5155	0,03878
	R ²	0,99675		0,82159		0,9411	
	χ ²	0,03872		1,16489		1,59408	

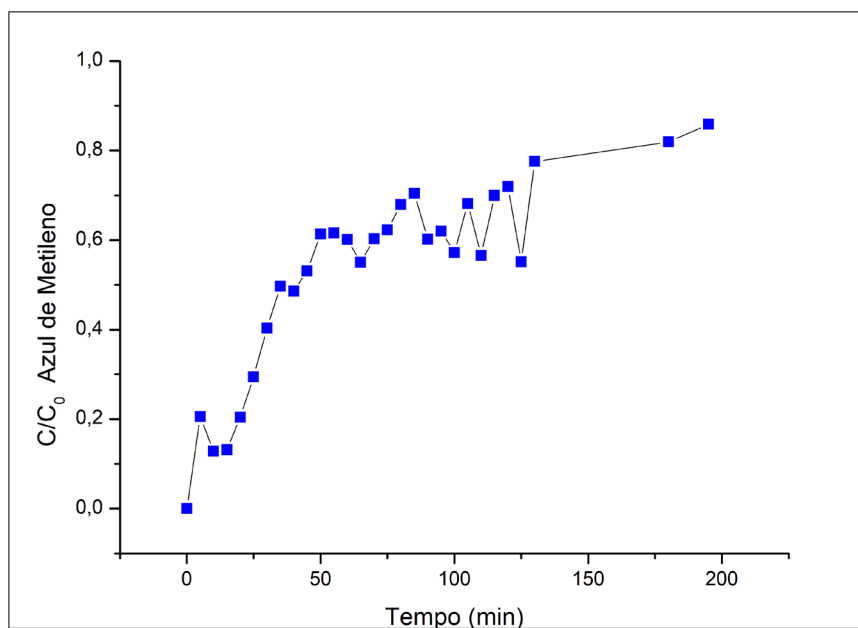
Fonte: Autor, 2024.

5.6 ESTUDO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

O desempenho de uma coluna de adsorção é descrito por meio das curvas de ruptura que geralmente é a forma utilizada na literatura para apresentar os dados de adsorção em coluna de leito fixo (MEMLAK, 2019). As curvas de ruptura foram realizadas até a sua saturação, onde a concentração de saída (C) atinge 85% da concentração inicial da solução de corante (ou seja, $C/C_0=0,85$). No entanto, foi avaliado também o tempo de ruptura, que é o momento em que a concentração na saída da coluna atinge 5% da concentração inicial (ou seja, $C/C_0=0,05$). Sabe-se que mesmo em baixas

concentrações o descarte de corantes em corpos d'água pode provocar graves danos à vida aquática, sendo assim, este parâmetro foi escolhido por representar o momento em que a coluna de adsorção deixaria de ser eficiente para o tratamento do efluente, necessitando de regeneração e/ou troca do adsorvente utilizado (RIBAS, 2016).

Figura 15. Curva de ruptura em coluna de leito fixo para o corante azul de metileno. $T=25^{\circ}\text{C}$, pH natural (6,51), $C_0=12,31 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=10 \text{ g}$, $H=8,4 \text{ cm}$ e vazão= $8,7 \text{ mL.min}^{-1}$.



Fonte: Autor, 2024.

Desta forma foi possível inferir através da figura 15 que embora o biocarvão da laranja tenha uma boa adsorção, já nas primeiras medições a concentração de saída C/C_0 atinge acima dos 5% da concentração inicial no efluente com um tempo de ruptura (t_b) de 5 min.

Este resultado evidencia que, para as condições experimentais testadas, o processo de adsorção em leito fixo torna-se inviável para o tratamento do efluente sintético na concentração de 10 mg.L^{-1} .

Porém é possível notar que a adsorção em leito fixo demonstrou a mesma capacidade de adsorver o efluente quando comparado ao processo de batelada, atingindo uma remoção de aproximadamente 80% já em 5min, atingindo um máximo de 87%, perdendo a sua eficiência após o tempo saturação, para $C/C_0=0,86$. Os dados apresentados na curva de ruptura do corante estudado, mostra que o Azul de metileno atingiu a saturação da coluna de 130 min.

O ponto de ruptura geralmente é alcançado com uma concentração de 5 a 10% da solução inicial, neste trabalho foi considerado o ponto de ruptura na concentração de 5% e 85% de ponto de exaustão, conforme dados apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo.

C₀ (mg.L⁻¹)	12,31
Vazão (mL.min⁻¹)	8,7
Comprimento da coluna (cm)	8,4
V_b (mL)	84
V_x (mL)	1712
T_b (min)	5
T_x (min)	196,8
T_δ (min)	187,1
T_f (min)	160,7
F	0,1414
U	5,18
δ (cm)	43,53
%S	-2236,1
Q_{máx} (mg.g⁻¹)	0,2951

Fonte: Autor, 2024.

Observando os resultados calculados apresentados na Tabela 6 o corante apresentou tempo para o ponto de ruptura (tb) de 5 minutos, com o volume de solução tratada até o ponto de ruptura de 84 mL (Vb). O tempo de exaustão (Tx) teórico foi atingido em 196,8 minutos ficando muito próximo do real de 195 minutos da última alíquota analisada, sendo utilizado um volume de exaustão (Vx) de 1712 mL para atingir a saturação da coluna. Nota-se que o valor do comprimento da ZTM (δ) calculado é maior do que o comprimento da coluna utilizada, isso mostra que o leito de 8,7 cm para o experimento é curto, pois a ZTM para o adsorvente utilizado é extensa.

O tempo necessário para movimentar a ZTM na coluna T(δ) foi de 187,1 minutos, sendo que para a sua formação, desde o ponto de ruptura até o ponto de exaustão (Tf) foi de 160,7 minutos.

A capacidade fracional do adsorvente (F), que representa a capacidade da coluna em continuar removendo o adsorvato após o ponto de ruptura apresentou valor de 0,1414, a

qual está relacionada com o percentual de saturação do material adsorvente (%Sat), sendo que este apresentou valor negativo de -2236,1 o qual demonstra que não há capacidade de saturação da coluna para o corante utilizado.

Um parâmetro importante a ser analisado é a capacidade de remoção da coluna ($Q_{\text{máx}}$), o qual foi calculado e comparado a capacidade de remoção no estudo em batelada (q_e), demonstrado na tabela 7.

Tabela 7. Capacidade de remoção da coluna e batelada.

Azul de metileno	
q_e (mg.g ⁻¹)	0,1866
$Q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	0,2951

Fonte: Autor, 2024.

Os dados calculados mostram que a capacidade de remoção da coluna foi de 0,2951 mg.g⁻¹ enquanto a capacidade de remoção em batelada foi de 0,1866 mg.g⁻¹, evidenciando baixa capacidade para os dois sistemas.

A escolha da concentração inicial, altura de leito e fluxo volumétrico, podem ter influenciado no resultado obtido para a capacidade máxima de adsorção na coluna. Isso também está sinalizado no valor do comprimento da ZTM (δ) calculado para o adsorvato, os dados mostraram que a ZTM para o adsorvente é extensa corroborando com o estudo de Memlak, (2019).

6 CONCLUSÕES

O processo de bioissorção se apresenta como uma alternativa complementar ao tratamento convencional de efluentes, apresentando como vantagens o baixo custo operacional, minimização do volume de lodo gerado por outros processos, além de boa eficiência na descontaminação de efluentes muito diluídos.

Os testes demonstraram que o biocarvão produzido de forma simples, a partir da pirólise do bagaço de laranja a 650 °C resultou em um material adsorvente capaz de adsorver os corantes Alaranjado de metila, Azul de metileno, Vermelho congo e Rodamina B. Sendo pouco eficiente para o corante Alaranjado de metila.

Estudando a variação da massa de adsorvente em função do corante Rodamina B verifica-se que com o aumento do adsorvente aumenta a capacidade de remoção, sendo que mesmo as menores massas foram capazes de remover a partir de 50% o corante, chegando a 95% para a massa de 1 g. Ao variar a velocidade de agitação (24, 96, 168, 216 e 240 rpm) na adsorção notou-se que a influência foi pouco significativa, sendo que embora a velocidade de 240 rpm tenha demonstrado uma melhora na eficiência de remoção, esta foi descartada devido a ocorrência de quebra do biocarvão, tendo sido utilizada a velocidade 216 rpm.

A aplicabilidade do biocarvão produzido do bagaço da laranja obtida foi avaliada para remoção de quatro diferentes corantes por adsorção. O percentual de remoção máximo foi de 28, 86, 69 e 72% para o alaranjado de metila, azul de metileno, vermelho congo e rodamina B, na concentração de 10 mg.L⁻¹, com tempo de contato de 120 horas, sob agitação mecânica, pH natural das soluções e temperatura ambiente de 25 °C. Ambos os corantes demonstraram uma boa interação com o biocarvão, exceto para o corante alaranjado de metila que apresentou baixa adsorção durante o processo.

No estudo da cinética de adsorção, verificou-se que o tempo de equilíbrio foi de 24 horas para o Azul de metileno e 48 horas para o Vermelho congo, onde o modelo que melhor se ajustou aos dados cinéticos foi o de pseudo-primeira ordem por apresentar um coeficiente de correlação mais alto e um menor qui-quadrado. Para o corante Rodamina B verificou-se um tempo de equilíbrio a partir de 96 horas, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se ajustou aos dados.

A escolha da concentração inicial, altura de leito e fluxo volumétrico, podem ter influenciado no resultado obtido para a capacidade máxima de adsorção na coluna. Isso

também está sinalizado no valor do comprimento da ZTM (δ) calculado para o corante Azul de metileno, esse valor mostrou que a ZTM para o adsorvente produzido é extensa.

Os valores calculados para os parâmetros t_b , t_x , V_b , V_x , t_δ , t_f , δ , U , F e %SAT corroboram o comportamento da capacidade de remoção da coluna e mostram que a coluna de leito fixo de 8,4 cm é curta para o adsorvente, indicando que nas condições testadas esta deveria ter 43 cm.

Comparando os métodos de adsorção em batelada e coluna verifica-se que ambos os métodos mostraram bons resultados evidenciando a eficácia e aplicabilidade dos métodos.

Avaliando os resultados obtidos no estudo, pode se concluir que o abundante resíduo de casca de laranja teve um bom desempenho como adsorvente para os corantes estudados, e que possui potencial para o tratamento de efluentes têxteis.

6.1 RECOMENDAÇÕES

A fim de aperfeiçoar o processo de adsorção dos corantes analisados utilizando o biocarvão da laranja como material adsorvente, têm-se sugestões para futuros trabalhos:

- Avaliar métodos para aumentar a área superficial específica do biocarvão, como por exemplo, diminuição do tamanho das partículas, estudo de tratamentos superficiais;
- Testar a influência do pH do meio no processo de adsorção para os corantes utilizados, visto que corantes com características diferentes podem apresentar comportamentos variados dependendo do pH.

Para complementar a compreensão do processo de adsorção, sugere-se a realização de estudos da influência da temperatura no processo de adsorção.

Ainda sugere-se a aplicação dos dados experimentais obtidos a modelos não linearizados de isotermas, de modo a refletirem adequadamente o fenômeno de adsorção.

Além disso, torna-se importante realizar estudos para verificar a saturação do adsorvente e o número de ciclos que ele pode ser utilizado. Também sugere-se o estudo da adsorção simultânea dos corantes, de modo a simular um efluente real.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abit - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (2019). Disponível em: <https://texbrasil.com.br/pt/comitiva-com-39-empresas-brasileiras-texteis-e-de-maquinarios-participa-da-colombiatex-2019/> Acesso: 26 out. 2022.

Abit - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (2021). Disponível em: <https://abit.org.br/cont/perfil-do-setor> Acesso: 26 out. 2022.

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. Physical chemistry of Surfaces. 6ª ed. New York: John Wiley e Sons, 808 p, 1997.

AHMAD, A. A., IDRIS, A., HAMEED, B. H., Modeling of disperse dye adsorption onto bamboo-based activated carbon in fixed-bed column. Desalination and Water Treatment, 52, 1-3, 2014

ALHO, Carlos Francisco Brazão Vieira. **Efeito da temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão produzido a partir de madeira de *Pinus sp* e *Eucalyptus sp***. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

ALMEIDA, É. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. A indústria têxtil no Brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. 2017. Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro. Disponível em: <https://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/boletim-das-aguas/artigos-cientificos/a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes>. Acesso em: 05 out. 2022

AMARAL, S. M.B; CALVALCANTE, M. R.; FREITAS, F. N. F.; MAIA, M. B. Resíduos da laranja na elaboração de produtos alimentícios: uma revisão. Research Society and Development. v.10, n.6, p. 2 2021.

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

ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, p. 117-130, 2008.

ATKINS, P.; PAULA, J. Físico - Química. v. 3, 7ed, Rio de Janeiro – RJ: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2004.

AUTA, M., HAMEED, B. H., Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal., 237, 352–361, 2014.

AYGUN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microp. Mesop. Mater.**, v. 66, p. 189-195, 2003.

- BATISTA, E. M. C. C. Biochar como ligante macromolecular no solo visando aumentar a capacidade de retenção de água nos solos do nordeste do Brasil. **Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil**. 2018.
- BORGES, A. M. Utilização do resíduo do processamento de camarão na adsorção de ânions. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Meio Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- BRETSCHNEIDER, B., KURFURST, J., Air Pollution Control Technology, Amsterdam-Oxford-New York, Elsevier. 1987
- CABRINI, M. P.; NARDI, M. C. C. Produção De Biocarvão De Resíduos De Laranja Aplicado Como Adsorvente No Tratamento De Águas Contaminadas Com O Corante Fucsina Básica/ Production of Orange Waste Bio Carbon Applied As an Adsorbent in the Treatment of Water Contaminated With the Basic Fuchsin Dye. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 12, p. 101028–101035, 2020.
- CALCIOLARI, André Ricardo et al. Removal of methylene blue dye from aqueous solution using coffee silverskin biomass as a low-cost adsorbent. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, p. e20220141, 2022.
- CARVALHO, T. E. (2010). *Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão*. São Paulo.
- CARVALHO, Roseanne Santos de. Produção e caracterização de biocarvão de bagaço de laranja para utilização no pós-tratamento de água residuária. Tese, (Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente), - Universidade Federal de Sergipe, 2018.
- CISNEROS, R.L.; ESPINOZA, A.G.; LITTER, M.I.; Chemosphere, 48, 393, 2002.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. Chemical Engineering. 4. ed., Butterworth Heinemann, 1996.
- CONZ, R. F. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 14 abr. 2016.
- CRIZEL, T. D. M. Aproveitamento dos subprodutos da indústria de suco de laranja para aplicações em alimentos. Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Rio Grande do Sul- Porto Alegre, p. 7, 2013.
- CZAPLYSKI, William Lawrence. Synthesis and Fluorescence Studies of pH-Responsive Rhodamine B Derivatives. 2013.
- DAMIANI, C.; MARTINS, G. A. S; BECKER, F. S. Aproveitamento de resíduos vegetais: Potenciais e limitações. Editora universitária da Universidade Federal de Tocantins, p. 14, Palmas-TO, 2020.
- DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso, Química Nova, 28, 433, 2005.

DE FREITAS, T. S. M. et al. Biossorção do bagaço de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck) na remoção de corante azul reativo 5G Biosorption of orange bagasse (*Citrus sinensis* L. Osbeck) in the removal of reactive blue 5G dye. **Engevista**, v. 21, n. 2, p. 256–266, 2019.

DE MARCO, C. (2015). Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso. Universidade de Caxias do Sul.

ECONOMIA SP. **Estamparia digital e o environmental do ESG na indústria têxtil**. Disponível em: <https://economiasp.com/2023/02/06/estamparia-digital-e-o-environmental-do-esg-na-industria-textil/>. Acesso em: 15 Fev. 2023.

ESSAWY, A.A.; El-HAG Ali, A.; ABDEL-MOTTALEB, M.S.A.; Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 547, 2008.

FERREIRA, B. R., Correa, D. N., Eberlin, M. N., & Vendramini, P. H. (2017). Fragmentation reactions of rhodamine B and 6G as revealed by high accuracy orbitrap tandem mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28, 136-142.

FERRARI, Leila Denise Fiorentin. Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja. 2009.

FERREIRA, Giulio Wilgner. **Modelagem da remoção de azul de metileno por carvão ativado de borra de café em micro coluna de leito fixo**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

FERRONATO, A. N.; ROSSI, R. C. Extração e aplicação do óleo essencial da casca da laranja como um ingrediente natural. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v.12, n. 2, p. 4-6, 2018.

FIORENTIN, L. D. et al. Sorption isotherm of agricultural residue of orange bagasse. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 6, p. 653–659, 2010.

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

FRANÇA, Roberta Sorhaia Samayara Sousa Rocha et al. **Obtenção de carvão a partir de casca de soja e aplicação na adsorção de herbicidas**. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

FREITAS, F. B. A. DE; CÂMARA, M. Y. DE F.; FREIRE, M. D. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. v. 3, p. 610–618, 2015.

GASPAROTTO, F. A. **Avaliação ecotoxicológica e microbiológica da água de nascentes urbanas no município de Piracicaba-SP**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado Ciências) - Universidade de São Paulo. Piracicaba: USP, 2011.

GOLIN, R. et al. Decolorization of Rhodamine B by Fenton reaction using iron nanoparticles supported in Brazil nutshell biomass. **Revista Materia**, v. 27, n. 3, 2022.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. Química Nova, [S.L.], v. 23, n. 1, p. 71-78, fev. 2000. FapUNIFESP (SciELO)

GUPTA, V. K; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

KUNDU, Sanghamitra; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As (V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). **Journal of colloid and interface science**, v. 290, n. 1, p. 52-60, 2005.

HARDIN, I. R. (2007). Chemical treatment of textile dye effluent. Em R. M. Christie, *Environmental aspects of textile dyeing* (pp. 191-211).

HARO, N. K. (2011). *Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido sorvente*. Porto Alegre - RS.

HEMA, M.; ARIVOLI, S.; Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbon, *International Journal of Physical Sciences*, 2, 10, 2007.

HORVAT, A. J. M.; PETROVIC, M.; BABIC, S.; PAVLOVIC, D. M.; ASPERGER, D.; PELKO, S.; MANCE, A. D.; KASTELAN-MACAN, M. Analysis, occurrence and fate anthelmintcs and their transformation products in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 31, p. 61-24, 2012.

HU, Q. Indústria de biochar para economia circular. **Ciência do Ambiente Total**, v. 757, 2021.

HUSSAIN, Rojumul et al. Effect of biochar produced from mesquite on the compaction characteristics and shear strength of a clayey sand. **Geotechnical and Geological Engineering**, v. 39, p. 1117-1131, 2021.

ÍTAVO, L. C. V.; Santos, G. T. dos; Jobim, C. C.; Voltolini, T. V.;Bortolassi, J. R.; Ferreira, C. C. B. Aditivos na conservação do bagaço de laranja in natura na forma de silagem. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.29, n.5, p.1474-1484, 2000.

JANUARIO, Eduarda Freitas Diogo, et al. *EFEITO DE MASSA E PH NA ADSORÇÃO DO CORANTE LARANJA SAFRANINA POR CASCAS DE MEXERICA*. 2022.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, G. S. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Química nova*, 25, 1, 78-82, 2002.

LIMA, Adriana; GRACETTO, Augusto; BIONDO, Carlos E. G.; BATISTELA, Vagner; HIOKA, Noboru; SEVERINO, Divinomar; MACHADO, Antônio E. H.; RODRIGUES, Máira R.; OLIVEIRA, Hueder P. M. Efeito do Solvente sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de Metileno. **XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba**, 2007.

LIMA, E. C. et al. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

MELO, C.R. Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas. – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis - SC, 2009

MEMLAK, DEISY MARIA. Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo. 2019.

METCALF E EDDY. Wastewater engineering: treatment and reuse. 4a ed., Editores: Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D. Metcalf e Eddy, Inc., McGraw Hill, 1819, 2003.

MITTER, Eduardo k.. Corantes da indústria têxtil: Impactos e soluções. Disponível em: <http://www1.rc.unesp.br/biosferas/Art0020.html#:~:text=A%20busca%20por%20meios%20de,mais%20praticada%20no%20setor%20industrial>. Acesso em: 15 nov. 2022.

MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C. Utilization of Agroresidues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: LEWINSKY, A.A. (Ed). Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis. Nova York: Nova Science Publishers, 51-78, 2007.

MORENO-RIASCOS, S.; GHNEIM-HERRERA, T. Impact of biochar use on agricultural production and climate change. A review. **Agronomia colombiana**, v. 38, n. 3, p. 367–381, 2020.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 17/10/2022.

NUNES, M. R., Perez, G. M., Loguercio, L. F., Alves, E. W., Carreño, N. L., Martins, J. L., & Garcia, I. T. (2011). Active carbon preparation from treads of tire waste for dye removal in waste water. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 2027-2035.

ODS 2023. Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 10 fev. 2023.

ONU. **Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development**. Disponível em: <<https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/transformingourworld> >. Acesso em: 28 jun. 2023.

PAVIA, D. L.; et al. Introdução à Espectroscopia. Tradução da 4ª edição norte americana. Cengage Learning, 2010.

PERUZZO, Lucile C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. **Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.**

PIZATO, E. et al. 2017; Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasioidiplodia theobromae* MMPI. Revista Eng Sanit Ambient | v.22 n.5 | set/out 2017 | 1027-1035.

PROLA, L. D. T. Remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos usando adsorventes carbonados. Dissertação de doutorado. Universidade do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, 2016.

RIBAS, Marielen Cozer. "Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais: estudos em batelada e coluna de leito fixo." (2016).

RIBAS, Felipe Brondani Teixeira; SILVA, William Leonardo da. Biossorção: uma revisão sobre métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, p. e13212, 2023.

ROMERO-LOPEZ, M. R., OSORIO-DIAZ, P., BELLO-PEREZ, L. A., TOVAR, J., BERNARDINO NICANOR, A. Fiber concentrate from orange (*Citrus sinensis* L.) bagasse: characterization and application as bakery product ingredient. **International Journal of Molecular Sciences**, v.12, n.4, p. 2174-2186, 2011.

SAKHIYA, A. K.; ANAND, A.; KAUSHAL, P. Produção, ativação e aplicações de biochar nos últimos tempos. **Biochar**, v. 2, n. 3, pág. 253–285, 2020.

SANTOS, Carolina Monteiro. Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água. 2015. 144 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Campus Experimental de Sorocaba, 2015.

SANTOS, Márcia Cristina dos. "Obtenção de quitina a partir do exoesqueleto de camarão (*Litopenaeus vannamei*) e avaliação da sua aplicabilidade para utilização como adsorvente na remoção de corantes de meio aquoso." (2020).

SCHMIDT, C. (2018). *Isolamento e caracterização de bactérias eficientes na biodegradação de corantes azo sintéticos*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Vale do Taquari, Lajeado.

SIVARAJ, R., NAMASIVAYAM, C., KADIRVELU, K. Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid dye) from Aqueous Solutions. *Waste Management*, v. 21, p. 102-110, 2001.

SOUZA, N. C. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. 2011. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: UFC, 2011.

TAN, X. et al. Aplicação de biochar para a remoção de poluentes de soluções aquosas. **Chemosphere**, v. 125, p. 70-85, 2015.

TOQUETI, Flávia. Estudo de biochar de capim Napier e avaliação de sua capacidade de adsorção de metais. 2023.

VASQUES, A. R.; Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis – SC. Dissertação (mestrado), 2008.

ZANONI, M.V.; CARNEIRO, P.A.; O descarte dos corantes têxteis. Ciência Hoje, 29, 61, 2001.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento** Ed. Cultura Acadêmica: São Paulo, , 2016.

ZOLLINGER, H.; Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments; Wiley -VCH: Weinheim, 1991.