

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

VITÓRIA BROCARDO DE LEON

**REMOÇÃO DE COR VERDADEIRA DE EFLUENTE TÊXTIL REAL POR
BIOSSORÇÃO: APLICAÇÃO E MODELAGEM POR REDES NEURAIAS
ARTIFICIAIS**

FRANCISCO BELTRÃO

2019

VITÓRIA BROCARDO DE LEON

**REMOÇÃO DE COR VERDADEIRA DE EFLUENTE TÊXTIL REAL POR
BIOSSORÇÃO: APLICAÇÃO E MODELAGEM POR REDES NEURAIAS
ARTIFICIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fernanda Batista de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Claiton Zanini Brusamarello.

FRANCISCO BELTRÃO

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR – Câmpus Francisco Beltrão

L579r	<p>Leon, Vítória Brocardo de Remoção de cor verdadeira de efluente têxtil real por biossorção: aplicação e modelagem por redes neurais artificiais / Vítória Brocardo de Leon. – Francisco Beltrão: [s.n.], 2019. 122 f.: il.</p> <p>Orientador: Prof Dr^a. Fernanda Batista de Souza. Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Claiton Zanini Brusamarelo. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Francisco Beltrão, 2019. Bibliografia: f. 108-121</p> <p>1. Cana-de-açúcar. 2. Adsorção. 3. Inteligência artificial. 4. Águas residuais – Purificação - Remoção da cor. I. Souza, Fernanda Batista de, orient. II. Brusamarelo, Claiton Zanini, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD: 628</p>
-------	---

FOLHA DE APROVAÇÃO Nº 005
REMOÇÃO DE COR VERDADEIRA DE EFLUENTE TÊXTIL REAL POR BIOSORÇÃO:
APLICAÇÃO E MODELAGEM POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

por
Vitoria Brocardo de Leon

Esta dissertação foi apresentada às catorze horas do dia doze de março de dois mil e dezenove como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL, com área de concentração em Meio Ambiente, linha de pesquisa em Tecnologia Ambiental, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo citados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof.^a Dr.^a Fernanda de Castilhos - UFSM
Membro externo

Prof.^a Dr.^a Fernanda Batista de Souza – UTFPR
Orientadora

Prof.^a Dr.^a Raquel Dalla Costa da Rocha – UTFPR
Membro

Prof. Dr. Rodrigo Lingnau – UTFPR
Coordenador

**A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NA COORDENAÇÃO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL: ANÁLISE E
TECNOLOGIA AMBIENTAL**

Aos meus pais, Janete e Ilton por todo amor, incentivo e apoio, são o motivo de todas as minhas conquistas. Ao Claiton Beutler, meu namorado, por todo auxílio, paciência e ternura.

AGRADECIMENTOS

A Deus, cujo amor não tem fim, minha proteção, refúgio e fortaleza, ao Senhor toda a minha gratidão.

À minha família amada, principalmente meus pais, Ilton e Janete, por todo carinho, preocupação, força e pelas inúmeras orações. As minhas irmãs e avós, pelo afeto, opiniões e momentos de descontração.

Ao Claiton Valério Beutler, pelos muitos conselhos, conversas, constantes incentivos e pela companhia maravilhosa.

Em especial, à minha orientadora, por todo apoio, confiança, dedicação, paciência e amizade, é um exemplo para mim, obrigada por tudo!

Ao professor Claiton, meu coorientador, pelo cuidado com a preparação do presente trabalho, pelos inestimáveis conselhos sobre redes neurais artificiais e por sempre confiar em meus estudos.

Aos meus colegas de mestrado, primeira turma do PPGEA, pelos momentos de descontração, inúmeras caronas e amizade.

Aos técnicos de laboratório da COEXP, Sinara, Magalí, Camila, Poliane, Ronaldo e João pela atenção e todo auxílio prestado durante a realização das análises.

À professora Raquel Dalla Costa da Rocha, que gentilmente auxiliou nos ensaios de adsorção em fluxo contínuo, disponibilizando materiais e laboratórios para a realização dos experimentos.

Às companheiras de mestrado, Taise Perondi, Ana Cé, Chayanne Staub e Nathalia Toller pela companhia, colaboração no desenvolvimento da pesquisa e amizade. Às amigas e companheiras de laboratório Joice Gnoatto Casanova e Ana Luiza Forgiarini, por todo auxílio prestado e momentos de alegria.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná por ceder todo o suporte físico e a bolsa de estudo para realização deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho, meus sinceros agradecimentos!

“Lembraí do tempo que levastes para chegar aqui, de todas as vitórias e lágrimas, de todos os sorrisos e fracassos.

Lembraí dos sonhos realizados, das frustrações, das decepções colhidas. Lembraí de tudo o que passou.

Ganhastes mais força, mais sabedoria e finalmente podes olhar para o que há diante de ti e perceber que apenas chegastes ao começo.

– Seja bem vindo ao começo!”

AUGUSTO BRANCO

RESUMO

Durante o processo produtivo as industriais têxteis geram efluentes com forte coloração, fato que gera preocupação, tendo em vista que esse alto teor de cor poderá afetar o processo de absorção da luz, interferindo no processo de fotossíntese. O presente trabalho tem como objetivo estudar o processo de biossorção para a remoção de cor de um efluente têxtil real utilizando o bagaço da cana-de-açúcar como material biossorvente e modelar o processo utilizando redes neurais artificiais. Inicialmente o bagaço da cana-de-açúcar passou por um pré-tratamento e em seguida realizou-se um planejamento fatorial 2^2 com o intuito de avaliar a influência do tratamento químico do biossorvente com ácido sulfúrico sobre o processo de remoção de cor verdadeira por adsorção. Verificou-se que as melhores condições para a remoção de cor verdadeira ocorreram quando o bagaço da cana-de-açúcar havia recebido tratamento químico, para tanto, as demais etapas do trabalho foram realizadas com o bagaço da cana-de-açúcar tratado quimicamente (BCM). Também foram realizados estudos do efeito do pH da solução, tamanho das partículas, quantidade de adsorvente, tempo de mistura e concentração de cor do efluente sobre o processo de adsorção, sendo que as melhores condições encontradas foram em meio ácido, utilizando material de 0,7 mm, uma dosagem de 0,6 g, o qual possibilitou remoções de 100% de cor. Os dados provenientes dos experimentos foram utilizados para alimentar uma rede neural artificial (RNA) com arquitetura *multilayer perceptron (MLP)*, constatou-se que a estrutura de RNA que melhor modelou os dados experimentais foi composta por 8 neurônios na camada oculta, com um MSE equivalente a 0,013. Os dados previstos pela RNA para a remoção de cor se ajustaram aos dados experimentais com um $R = 0,94$, logo, a RNA pode ser utilizada para realizar previsões para a cor final do efluente. Foram realizados ajustes não lineares aos modelos cinéticos e de isotermas de adsorção. Para caracterização do biossorvente, foram realizadas análises físico-químicas, ponto de carga zero (pH_{pzc}), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e área superficial. No ensaio em fluxo contínuo em coluna de leito fixo verificou-se que o ponto de ruptura da coluna de adsorção foi obtido aos 15 min de operação em que a

coloração final do efluente foi equivalente a 7,37 PtCo.L⁻¹. De forma geral, pode-se dizer que o BCM apresentou-se um método promissor para o tratamento do efluente têxtil.

Palavras-chave: Cana-de-açúcar. Adsorção. Inteligência artificial. Coluna de leito fixo.

ABSTRACT

During the textile industrial production processes generate effluents with strong color, fact that causes concern, given that this high level of color might affect the process of light absorption by plants and animals, interfering with photosynthesis process. The present research work aims to study the biosorption process for removing color from a real textile effluent using the bagasse of sugarcane as biosorbent material and modelling the process using artificial neural networks. The sugarcane bagasse undergo with a pre-treatment and then there was made a factorial design 2^2 in order to evaluate the influence of chemical treatment of the biosorbent with sulfuric acid on the color removal process by adsorption. It was verified that the best conditions for color removal occurred when the sugarcane bagasse was received chemical treatment, previously, the next stages of this work was carried out with sugarcane bagasse treated sugarcane bagasse (BCM). Also, it was studied the effect of pH solution, particle size, adsorbent's amount, mixing time and color's concentration from the effluent of the adsorption process. The best conditions were found in the acid medium using material of 0.7 mm, a dosage of 0.6 g, which reached removals of 100% color. The data from the experiments were used to feed an artificial neural network (ANN) with multilayer perceptron (MLP) architecture. It was found that the ANN structure which best modelled the experimental data was composed of 8 neurons in the hidden layer, with the MSE value equivalent to 0.013. The expected ANN data for color removal were fitted to the experimental data with an $R = 0.94$ value, thus ANN can be used to perform predictions for the final color of the effluent. Nonlinear adjustments were made to kinetic models and adsorption isotherms. To characterize the biosorbent, physical-chemical analyzes, zero load point (pH_{pzc}), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy by Fourier transform (FTIR) and surface area were performed. In the continuous flow test, it was found that the breaking point of the adsorption column was obtained at 15 min of operation, where the final effluent coloration was equivalent to 7.37 PtCo.L^{-1} , compatible with the legislation. In general, it can be concluded that the BCM had presented a promising method for the treatment of the textile effluent.

Keywords: Sugar cane. Adsorption. Artificial intelligence. Fixed bed column.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Corantes utilizados para diferentes tipos de fibras	25
Figura 2 – Etapas do processo de adsorção	33
Figura 3 – Isotermas de adsorção	37
Figura 4 - Modelo de um neurônio artificial	46
Figura 5- RNA com uma única camada	48
Figura 6 - Representação de RNA com arquitetura MLP	49
Figura 7 - Ponto de carga zero para BC e BCM	69
Figura 8 - Espectros de absorção FT-IR para a bagaço da cana-de-açúcar in natura (BC) e tratado quimicamente com ácido sulfúrico (BCM)	70
Figura 9 - Micrografia do bagaço da cana-de-açúcar: (a) bagaço da cana-de-açúcar in natura em escala de 1 mm (b) bagaço da cana-de-açúcar depois do tratamento químico em escala de 1 mm; (c) bagaço da cana-de-açúcar in natura em escala de 200 µm; (d) bagaço da cana-de-açúcar depois do tratamento químico em escala de 200 µm	73
Figura 10 – Distribuição de tamanho dos poros para BC, BCM e BCM após adsorção	75
Figura 11 - Imagem do resultado obtido para os experimentos da avaliação do tratamento químico do material e pH sobre a remoção de cor do efluente têxtil	78
Figura 12 - Superfície de resposta para planejamento fatorial 2 ²	80
Figura 13 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função do pH da solução. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, quantidade de adsorvente 0,6 g e 24 h de adsorção	82
Figura 14 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função da cor inicial do efluente. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, quantidade de adsorvente 0,6 g e 24 h de adsorção	83
Figura 15 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função da quantidade de adsorvente utilizado. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, pH 2 e 24 h de adsorção	84
Figura 16 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função da cor inicial do efluente durante a realização das duplicatas para o teste da	

quantidade de material. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, pH 2 e 24 h de adsorção	85
Figura 17 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função do tamanho de partícula. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2	87
Figura 18 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função da cor inicial do efluente durante a realização das duplicatas para o teste do tamanho de partícula. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2	87
Figura 19 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função do tempo de adsorção. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2	89
Figura 20 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função da cor inicial do efluente durante a realização das duplicatas para o teste do tempo. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2	90
Figura 21 - Percentual de remoção em função da cor inicial do efluente. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2	92
Figura 22 – Ajustes cinéticos para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos para efluente: (a) 20%; (b): 60%; (c): 100%. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2	94
Figura 23 – Ajustes de isotermas para os modelos de Langmuir e Freundlich. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2	96
Figura 24 – Número de neurônios na camada oculta para a estrutura da RNA96	
Figura 25 – Ajustes para os dados presentes nos conjuntos treinamento, teste, validação e todos os dados experimentais juntos	97
Figura 26 – Dados experimentais e previstos pela RNA para dados provenientes do efeito pH. Tamanho de partícula: 0,5 mm, quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo: 24 h	98
Figura 27 – Dados experimentais e previstos pela RNA para dados provenientes do efeito dosagem de material. Tamanho de partícula: 0,5 mm, quantidade de adsorvente: 0,6 g, pH: 2, tempo: 24 h	99
Figura 28 – Dados experimentais e previstos pela RNA para dados provenientes do efeito do tamanho de partícula. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, pH: 2, tempo: 24 h	100

Figura 29 – Dados experimentais e previstos pela RNA para dados provenientes do efeito do tempo. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2, tempo: 3 h 101

Figura 30 – Dados reais e previstos pela RNA para dados provenientes do efeito da cor inicial do efluente. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2, tempo: 3 h 102

Figura 31 – Curva de ruptura para BCM. Condições: pH = 2, vazão = 4 mL/min, tamanho de partícula = 7 mm 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento dos experimentos para inserção na RNA	42
Tabela 2 - Corantes utilizados para diferentes tipos de fibras	56
Tabela 3 - Matriz do Planejamento Fatorial 2 ² para estudo de remoção do corante	58
Tabela 4 – Parâmetros preestabelecidos para RNA	63
Tabela 5 - Planejamento dos experimentos para inserção em RNA	63
Tabela 6 - Média dos resultados obtidos durante a caracterização físico-química da cana in natura e modificada quimicamente	67
Tabela 7 – Bandas do espectro FT-IR para BC e BCM	70
Tabela 8 - Resultados obtidos através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET/ BJH) para a os biossorventes BC, BCM e BCM após processo de adsorção	74
Tabela 9 - Caracterização do efluente	76
Tabela 10 - Resultado do planejamento fatorial 2 ² para estudo da remoção de cor com bagaço da cana-de-açúcar. (Resposta: % Remoção de cor do efluente real, PtCo.L ⁻¹)	78
Tabela 11 - Análise de Variância (ANOVA) para planejamento fatorial 2 ² . Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, quantidade de adsorvente 0,6 g, 24 h de adsorção e cor inicial do efluente 1870 PtCo. L ⁻¹	79
Tabela 12 - Análise de Variância (ANOVA) para efeito do pH. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, quantidade de adsorvente 0,6 g e 24 h de adsorção	81
Tabela 13 - Grupos homogêneos do teste de <i>Tukey</i> avaliação do efeito dos diferentes pHs. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, quantidade de adsorvente 0,6 g e 24 h de adsorção	81
Tabela 14 - Grupos homogêneos do teste de <i>Tukey</i> avaliar o efeito das diferentes cores iniciais do efluente utilizadas no teste de pH. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, quantidade de adsorvente 0,6 g e 24 h de adsorção	83
Tabela 15 - Análise de Variância (ANOVA) para estudo da influência da quantidade de adsorvente em função do pH da solução na remoção de cor. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, pH 2 e 24 h de adsorção	84

Tabela 16 - Análise de Variância (ANOVA) para estudo da influência do tamanho de partícula em função do pH da solução na remoção de cor. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2	86
Tabela 17 - Grupos homogêneos do teste de <i>Tukey</i> ($\alpha=0,5\%$) para variação do tamanho de partícula. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2	86
Tabela 18 - Análise de Variância (ANOVA) para estudo da influência do tempo em função do pH da solução na remoção de cor. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2	88
Tabela 19 - Grupos homogêneos do teste de <i>Tukey</i> avaliar o efeito dos diferentes tempos. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2	89
Tabela 20 - Análise de Variância (ANOVA) para estudo da influência da diluição do efluente sobre a remoção de cor. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, tempo de adsorção: 180 min, pH: 2	91
Tabela 21 - Grupos homogêneos do teste de <i>Tukey</i> avaliar o efeito da diluição do efluente sobre a remoção de cor. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, tempo de adsorção: 180 min, pH: 2	91
Tabela 22- Valores dos parâmetros obtidos nos ajustes da cinética de adsorção para efluente 20%, 60% e 100%. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2	93
Tabela 23- Valores dos parâmetros obtidos para os ajustes de isotermas. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2	95
Tabela 24 – Pontos ótimos para a remoção de cor apresentados pela RNA	97
Tabela 25 – Características da coluna utilizada no estudo de fluxo contínuo	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
BET	<i>Brunauer -Emmett-Teller</i>
BC	Adsorvente com bagaço da cana-de-açúcar <i>in natura</i>
BCM	Adsorvente com bagaço da cana-de-açúcar tratado quimicamente (H ₂ SO ₄ 0,1M)
CEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FIEP	Federação das Indústrias do Estado do Paraná
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
IEMI	Instituto e Estudos de Marketing Industrial
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MLP	<i>Perceptron</i> em Múltiplas Camadas
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH_{PCZ}	Ponto de carga zero
PtCo.L⁻¹	Platina Cobalto por Litro
RNA	Rede Neural Artificial
Rpm	Rotação por minuto
UV-VIS	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorbância	
a	Absortividade	$L \cdot mg^{-1} cm^{-1}$
b_k	Bias	
C_0	Concentração de cor na fase líquida no tempo inicial	$PtCo \cdot L^{-1}$
C_e	Concentração de cor na fase líquida no tempo de equilíbrio	$PtCo \cdot L^{-1}$
K	Constante do modelo de Langmuir	$L \cdot min^{-1}$
K_1	Constante de velocidade da adsorção de pseudo primeira-ordem	min^{-1}
K_2	Constante de adsorção do modelo pseudo segunda-ordem	$g \cdot PtCo^{-1} min^{-1}$
K_f	Constante de adsorção de Freundlich	$L \cdot g^{-1}$
m	Massa do adsorvente utilizada	G
n	Constante de adsorção de Freundlich	
q_e	Quantidade de cor adsorvida no tempo de equilíbrio por unidade de massa	$PtCo \cdot g^{-1}$
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente, $PtCo \cdot g^{-1}$ (AZIZ <i>et al.</i> , 2011);	q_{max}
q_t	Quantidade de cor adsorvida no tempo t por unidade de massa	$PtCo \cdot g^{-1}$
T	Tempo	Min
u_k	Valores provenientes do combinador linear	
V	Volume	L
x_j	Valores de entrada da RNA	
$w_{i,j}$	Pesos sinápticos	
v_k	Potencial de ativação;	
y_k	Valor de saída da RNA	
v_k	Potencial de ativação	
Σ	Somador, combinador linear ou função soma	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
2.1.	OBJETIVO GERAL	21
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3	REVISÃO DE LITERATURA	22
3.1.	INDUSTRIA TÊXTIL	22
3.1.1.	Corantes têxteis	24
3.1.2.	Efluente têxtil	26
3.1.3.	Legislações ambientais	27
3.2.	REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES TÊXTEIS	29
3.2.1.	Métodos físicos para remoção de cor	29
3.2.2.	Métodos químicos para remoção de cor	30
3.2.3.	Métodos biológicos para remoção de cor	31
3.3.	ADSORÇÃO	31
3.3.1.	Cinética de adsorção	32
3.3.2.	Isotermas de adsorção	35
3.3.2.1.	Isotermas de Langmuir	35
3.3.2.2.	Isotermas de Freundlich	36
3.3.3.	Adsorção em colunas de leito fixo	38
3.4.	MATERIAIS ADSORVENTES	39
3.4.1.	Biossorventes	40
3.4.2.	Cana-de-açúcar	43
3.5.	REDES NEURAIS ARTIFICIAIS	45
3.5.1.	Modelo de um neurônio artificial	45
3.5.2.	Arquitetura de redes neurais artificiais	47
3.5.2.1.	Elaboração de uma rede de múltiplas camadas	49
4	MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1.	PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE	51
4.1.1.	Tratamento químico do biossorvente	51
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE	52
4.2.1.	Teor de umidade	52
4.2.2.	Teor de voláteis	53
4.2.3.	Teor de cinza	53
4.2.4.	Teor de carbono fixo	54
4.2.5.	Ponto de carga zero	54
4.2.6.	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	55

4.2.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
4.2.8.	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (BET/BJH)	55
4.3.	EFLUENTE TÊXTIL	56
4.3.1.	Caracterização Físico-química do Efluente Têxtil	56
4.4.	ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM SHAKER DE BANCADA	56
4.4.1.	Determinação de cor verdadeira	57
4.4.2.	Avaliação do tratamento químico	58
4.4.3.	Efeito do pH	59
4.4.4.	Efeito da quantidade de biossorvente	60
4.4.5.	Efeito do tamanho da partícula adsorvente	60
4.4.6.	Efeito do tempo - cinética de adsorção	61
4.4.7.	Efeito da concentração de cor do efluente - Isoterma de adsorção	61
4.4.8.	Ajuste em Modelos Cinéticos e de Equilíbrio de adsorção	62
4.5.	REDES NEURAS ARTIFICIAIS	62
4.6.	ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES	67
5.1.1.	Análises físico-químicas	67
5.1.2.	Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	68
5.1.3.	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier	69
5.1.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura	72
5.1.5.	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (BET/BJH)	74
5.2.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE TÊXTIL	75
5.3.	ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM BATELADA	77
5.3.1.	Avaliação do tratamento químico	77
5.3.2.	Efeito do pH	80
5.3.3.	Efeito da quantidade de biossorvente	83
5.3.4.	Efeito do tamanho da partícula adsorvente	85
5.3.5.	Efeito do tempo - cinética de adsorção	88
5.3.6.	Efeito da diluição do efluente	91
5.3.7.	Ajuste aos Modelos Cinéticos de Adsorção	92
5.3.8.	Ajuste aos Modelos de isotermas de Adsorção	94
5.4.	REDES NEURAS ARTIFICIAIS	96
5.4.1.	Comparação dos dados reais com os previstos RNA	98
5.5.	ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO	102
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento na demanda por bens materiais e consequente crescimento da atividade industrial, surgem novos problemas ambientais, principalmente relacionados ao descarte de resíduos sólidos e lançamento de efluentes líquidos, provenientes das etapas produtivas.

As indústrias têxteis são conhecidas por utilizar grandes volumes de água ao longo do processo produtivo. Calcula-se que para a produção de 1 Kg de tecidos são consumidos de 200 a 400 L de água (SILVA; GONÇALVES; ABUD, 2016), também são utilizados diferentes produtos químicos como corantes, peróxido de hidrogênio, surfactantes, agentes dispersantes, ácidos, bases, entre outros (HOLKAR *et al.*, 2016).

Os corantes utilizados principalmente durante a etapa de tingimento além de conferirem forte coloração ao efluente, afetando a transparência da água e a atividade fotossintética, podem ser tóxicos, cancerígenos e mutagênicos, causando danos severos a saúde humana e ao meio ambiente (LIM; CHU; PHANG, 2010; MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2012).

A crescente preocupação relacionada a contaminação e a degradação ambiental levou a elaboração de uma série de normas e legislações ambientais. No que se refere a coloração, a legislação nacional Resolução CONAMA n° 430, de 2011, que apresenta os padrões de lançamento de efluentes, não aponta um valor limite para a cor. É a Resolução CONAMA n°357, de 2005, quem estipula a cor como uma condição para a qualidade da água, sendo que, a cor verdadeira máxima que um corpo hídrico poderá atingir é de 75 PtCo.L^{-1} , o que varia com o tipo de água (doce, salgada ou salobra) e seu enquadramento, logo, a coloração do efluente para o lançamento nos corpos de água deve estar de acordo com as exigências da referida legislação.

Objetivando a remoção de cor de efluentes têxteis uma série de tratamentos são apresentados, os quais envolvem diferentes tipos de processos, que podem ser físicos, químicos, biológicos ou a combinação entre esses tratamentos (HOLKAR *et al.*, 2016).

Dentre os métodos físicos utilizados para a remoção de cor, o processo de adsorção vem ganhando destaque, tendo em vista que esse método tem

apresentado grande eficiência para a remoção de uma grande variedade de corantes, além de ser um processo de fácil aplicação e que possibilita a utilização de materiais de baixo custo, como os resíduos agroindustriais, que comumente são um problema ambiental, e no processo de adsorção podem ser empregados como sólidos porosos para a remoção de corantes e consequente descoloração do efluente.

Alguns exemplos de resíduos agroindustriais que podem ser utilizados na adsorção são: o bagaço da laranja, algodão, casca de arroz, bagaço da cana-de-açúcar, serragem, bambu, entre outros, sendo que, por serem adsorventes provenientes de material biológico morto ou inativado, recebe o nome de biossorvente (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). No Brasil se encontra a maior produção de cana-de-açúcar do mundo (CONAB, 2017). Essa produção é destinada principalmente para a elaboração do etanol e do açúcar, esse processo produtivo acaba gerando um grande volume de resíduo agroindustrial, composto principalmente pelo bagaço da cana-de-açúcar.

O processo de adsorção sofre a influência de diferentes variáveis, como tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, tamanho das partículas, concentração do poluente, entre outros, por isso, a modelagem desse processo por meio de modelos estatísticos torna-se difícil, tendo em vista que a relação entre as variáveis é muitas vezes não-linear (GHAEDI; VAFAEI, 2017). Para tanto, as redes neurais artificiais (RNA's) vem se apresentando como uma ferramenta poderosa para prever o processo de adsorção. As RNA's baseiam-se no funcionamento do cérebro humano, pois os algoritmos matemáticos adquirem conhecimento por meio de experiências obtidas com os dados de entrada, dessa forma, é possível realizar revisões para os dados de resposta (COSTA *et al.*, 2016; FAGUNDES-KLEN *et al.*, 2011).

Tendo como base tais premissas, o presente trabalho objetiva a remoção de cor de um efluente têxtil real por meio do processo de biossorção com bagaço de cana-de-açúcar, em batelada e ensaio em coluna de leito fixo, bem como, realizar modelagem e simulação do processo por meio de redes neurais artificiais.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência do processo de biossorção com bagaço de cana-de-açúcar para remoção de cor verdadeira de efluente têxtil real, em batelada e ensaio em coluna de leito fixo com base na condição mais adequada apresentada pela RNA, bem como, realizar modelagem e simulação do processo por meio de redes neurais artificiais.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o efluente por meio de análises físico-químicas (DBO, DQO, pH, cor verdadeira, turbidez, série de sólidos);
- Preparar o material biossorvente a partir do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e tratamento químico com solução de H₂SO₄;
- Caracterizar o biossorvente por meio de análises físico químicas, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), área superficial BET, ponto de carga zero (pH_{pcz}) e espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).
- Estudar o potencial de remoção de cor verdadeira por adsorção para diferentes condições de pH, concentração de biossorvente, diâmetro da partícula, tempo e diluições da cor verdadeira inicial do efluente;
- Modelar e simular o processo de adsorção por meio de redes neurais usando uma arquitetura *multilayer perceptron (MLP)* e algoritmo *Levenberg-Marquardt*;
- Realizar ensaios de adsorção em fluxo contínuo através de colunas de leito fixo de adsorção;

3 REVISÃO DE LITERATURA

Nesta seção serão apresentadas as fundamentações teóricas consideradas pertinentes para a compreensão do trabalho realizado.

3.1. INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil desempenha um papel importante no desenvolvimento da economia do Brasil, segundo dados do ABIT apresentados pelo Jornal do Comércio (MARCO QUINTANA, 2018), o segmento têxtil brasileiro empregou no ano de 2017 aproximadamente 1,5 milhão de pessoas de forma direta.

De acordo com os dados publicados pela FIEP (FANTIN, 2018), somente no estado do Paraná a indústria têxtil empregou formalmente 110 mil trabalhadores durante o ano de 2017, sendo o quarto estado que mais gerou empregos no setor de vestuário do país.

Envolve-se ao segmento têxtil toda a produção das fibras, fios, tecidos, confecção de peças, acabamentos, distribuição e comercialização do produto (LU; MOK; JIN, 2017), de forma que a indústria têxtil compõe uma parcela dessa cadeia, sendo a responsável pela fiação, tecelagem, processamento úmido (beneficiamento do tecido) e fabricação do vestuário (PALAMUTCU, 2010).

Entende-se por fiação o processo de transformação das fibras têxteis em fios, sendo que as fibras utilizadas podem ser naturais ou artificiais. As fibras naturais se dividem em vegetal, como é o caso do algodão, linho e sisal, animal, como a lã de ovelha, o pelo de cabra, e a seda, ou então mineral, sendo que esse tipo de fibra só é representada pelo amianto, o qual não é mais utilizado por ser cancerígeno (SINCLAIR, 2014).

Fibras artificiais são aquelas fabricadas ou feitas pelo homem, sendo classificadas como polímeros sintéticos (poliéster, nylon, acrílico e lycra), regenerado (viscose, modal e acetato) ou inorgânicos (fibras de carbono, vidro, cerâmica e metálica) (SINCLAIR, 2014).

Os fios muitas vezes precisam passar pelo processo de engomagem para adquirirem determinadas características físicas que minimizam o

rompimento das fibras durante a etapa de tecelagem. Na engomagem os fios são submetidos a banhos de goma, sendo que estas gomas podem ser sintéticas ou naturais, como o amido (PERNAMBUCO, 2001).

Após serem beneficiados, os fios podem ser encaminhados direto para a venda ou então transformados em tecidos de pano ou tecidos de malha, por meio de um processo denominado como tecelagem, o qual envolve o entrelaçamento de fios com o auxílio de máquinas de tecelagem ou teares (GLOY; SANDJAJA; GRIES, 2015).

O tecido elaborado na tecelagem passa por uma série de processamentos antes de ser transformado em artigos para vestuário ou de uso doméstico, sendo que, essas etapas utilizam muita água, por isso a fase de acabamento do tecido é denominada como processo úmido (SINCLAIR, 2014).

O processo úmido é composto pela desengomagem, purga, cozinhamento e pré-alveamento do tecido, que visam a eliminação das gomas, óleos e graxas, ceras e sujeiras provenientes de processos anteriores. Na desengomagem geralmente utiliza-se a ação da enzima α -Amilase para acelerar a hidrólise das moléculas de amido em peças solúveis em água (PERNAMBUCO, 2001).

O alveamento (ou branqueamento) também compõe o processo úmido, o qual consiste na aplicação de produtos químicos para a remoção da cor natural dos tecidos, tornando-os brancos e aptos para receber novas colorações (HOLKAR *et al.*, 2016).

Diversos produtos podem ser utilizados no alveamento, sendo que a maior parte deles possui ação oxidativa, tais como hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio (VIGO, 1994). Os alvejantes que possuem cloro em sua composição possibilitam a formação de compostos organoclorados, por isso, atualmente esses compostos vem sendo substituídos por peróxido de hidrogênio (PERNAMBUCO, 2001).

Alguns compostos químicos auxiliares também são utilizados para o branqueamento dos tecidos, como é o caso do ácido sulfúrico, ácido clorídrico, soda cáustica, bisulfito de sódio, surfactantes e peróxido, os quais podem

causar problemas aos processos de tratamento biológico devido ao seu potencial toxicológico (JUDD; JEFFERSON, 2003)

Em tecidos de algodão puro também costuma-se utilizar a mercerização, processo em que o tecido é envolvido em soluções alcalinas, geralmente hidróxido de sódio, para aumentar o brilho e absorção da água e de corantes (HOLKAR *et al.*, 2016; JUDD; JEFFERSON, 2003).

Uma das últimas etapas do processo úmido e de fundamental importância para a aparência do tecido é o tingimento, o qual consiste na aplicação de corantes sobre o tecido ou fio. O conhecimento dos diferentes tipos de corantes que podem ser utilizados no processo, bem como a química envolvida na fixação desses corantes na fibra do tecido é de grande relevância para um bom resultado estético (VIGO, 1994).

Para que o tecido não desbote quando exposto a condições como claridade, lavagem ou transpiração, os corantes devem apresentar uma ótima afinidade à fibra, uniformidade na coloração do tecido e resistência aos agentes externos para que os mesmos não ocasionem o desbotamento (GUARATINI; ZANONI, 2000).

No final do processo de tintura realiza-se a lavagem dos artigos em banhos correntes com a adição de vários produtos químicos auxiliares, como: detergentes, sabões e neutralizantes, com o intuito de remover o excesso de corantes não fixados à fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000; PERNAMBUCO, 2001).

Após a lavagem, o material segue para a centrifugação, amaciamento e secagem (PERNAMBUCO, 2001).

3.1.1. Corantes têxteis

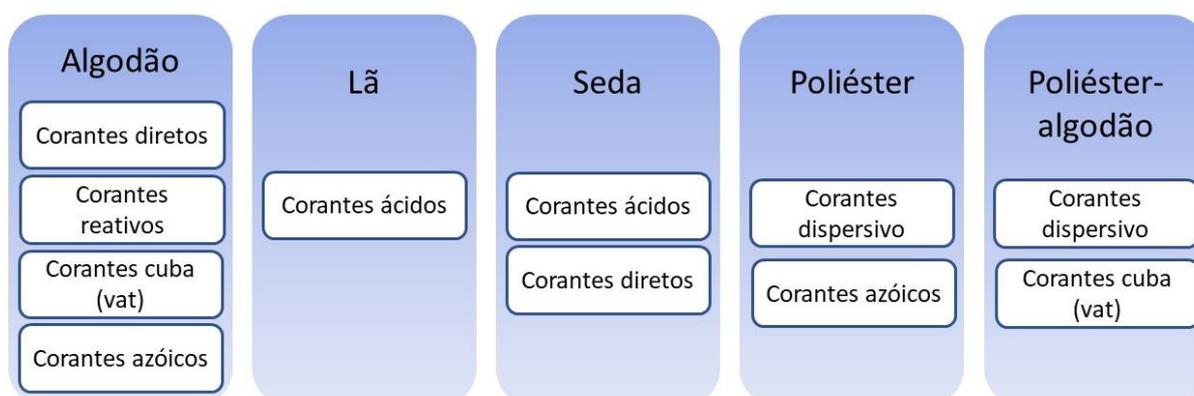
Os corantes são comumente compostos por dois componentes principais: os cromóforos, responsáveis pela cor e os auxocromos, que tornam a molécula solúvel em água e aumentam a afinidade do corante às fibras (SALLEH *et al.*, 2011).

Quanto a classificação, os corantes podem ser agrupados de várias maneiras, sendo que o método mais comum segue o padrão adotado pelo

Colour Index, publicado pela *Society of Dyers and Colourists* e *American Association of Textile Chemists and Colourists* (COLOUR INDEX, 1987), onde os corantes podem ser classificados tanto por sua estrutura química quanto pela forma de fixação a fibra têxtil (JUDD; JEFFERSON, 2003).

Quanto a forma de fixação, os corantes são divididos em ácidos, azoicos, básicos, reativos, diretos, dispersivos, mordentes, naturais, pigmentos, solvente, de enxofre, cuba (vat) (JUDD; JEFFERSON, 2003; VIGO, 1994). A Figura 1 apresenta os principais tipos de corantes utilizados para tingir diferentes tipos de fibras.

Figura 1 - Corantes utilizados para diferentes tipos de fibras



Fonte: Adaptado de Holkar *et al.* (2016)

O jeans é composto principalmente por algodão, portanto, para seu tingimento são utilizados principalmente corantes diretos, reativos, a cuba e azoicos (SINCLAIR, 2014).

Os corantes diretos são solúveis em água e se ligam as fibras de celulose como as de algodão por meio de interações de Van der Waals (GUARATINI; ZANONI, 2000), sendo aplicados em banhos neutros ou levemente alcalinos com a adição de eletrólitos, como cloreto de sódio, os quais aumentam a adsorção do corante sobre o algodão (VIGO, 1994).

Alguns corantes podem ser insolúveis em água, como é o caso dos corantes azoicos, os quais são produzidos diretamente sobre a fibra por meio de uma reação entre um agente de acoplamento já unido a fibra celulósica (e.g. naftol - solúvel em água) e um sal de diazônio (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Esse método de tingimento permite uma boa resistência à lavagens, luz e cloro, devido ao alto grau de fixação (VIGO, 1994).

Os corantes reativos são uns dos mais utilizados na indústria têxtil brasileira para o tingimento de tecidos com algodão, caracterizam-se pela presença do grupo de ácido sulfônico, o qual visa aumentar a solubilidade do corante em água, além de grupos ou sistemas cromóforos e um grupo eletrolítico (VIGO, 1994), que forma ligações com grupos hidroxila das fibras celulósicas (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Um outro grupo de corantes que é utilizado no tingimento do algodão são os corantes à cuba, os quais são derivados de antraquinóides ou índigo e produz boa resistência para a lavagem e luz. São pigmentos insolúveis e que diante de agentes redutores e um meio alcalino tornam-se solúveis (SINCLAIR, 2014).

Os mecanismos físicos e químicos que estão envolvidos na fixação dos corantes as fibras têxteis incluem a ligação de hidrogênio, forças de Van der Waals, formação de ligações covalentes, permuta iônica e ligação hidrofóbica (VIGO, 1994).

Esses mecanismos dependerão das características arquitetônicas das moléculas dos corantes e das fibras, como: planaridade, número e posição dos grupos polares, grupos solubilizantes, orientação de centros aromáticos, entre outros (BURKINSHAW; SALIHU, 2017).

3.1.2. Efluente têxtil

As indústrias têxteis utilizam grandes volumes de água ao longo do processo produtivo, sendo que para a produção de 1 Kg de tecidos são consumidos de 200 a 400 L de água (SILVA, CARLOS EDUARDO DE FARIAS; GONÇALVES; ABUD, 2016).

Além da água a indústria têxtil também utiliza corantes, peróxido de hidrogênio, surfactantes, agentes dispersantes, ácidos, bases, entre outros (HOLKAR *et al.*, 2016), que conferem aos efluentes têxteis características como forte coloração, elevados teores de sais, faixa de pH variada, elevada

demanda química de oxigênio (DQO) e alta temperatura (LIM; CHU; PHANG, 2010).

De acordo com Raman *et al.* (2016) calcula-se que aproximadamente 3.000.000 L de águas residuais são gerados com a produção diária de 20.000 kg de tecidos, no entanto, Dasgupta *et al.* (2015) ressalta que as características do efluente irão variar de acordo com a qualidade do tecido que está sendo processado, e as propriedades físicas e químicas do corante utilizado, bem como equipamento utilizado.

Uma das grandes problemáticas dos efluentes têxteis está relacionada a sua forte coloração, a qual afeta a transparência da água, a atividade fotossintética das plantas e a solubilidade de gases em seu meio, sendo que grande parte dos corantes sintéticos azo que conferem cor aos efluentes são tóxicos, cancerígenos e mutagênicos, colocando em risco a saúde humana e o meio ambiente (LIM; CHU; PHANG, 2010; MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2012).

Outro fator que complica a presença dos corantes em meio aquático é a sua difícil degradação, tendo em vista que os corantes possuem uma estrutura complexa e estável, tornando-se recalcitrantes, resistentes a degradação aeróbica, luz, calor e a agentes oxidantes, fazendo com que os mesmos permaneçam por muito tempo no meio ambiente (HOLKAR *et al.*, 2016; SONAI *et al.*, 2016).

Parte da toxicidade dos efluentes têxteis também é devido a presença de agentes tensoativos como detergentes, emulsionantes e dispersantes utilizados para lavar, amaciar e corrigir o tingimento de tecidos, sendo que muitos desses produtos não são biodegradáveis (PERNAMBUCO, 2001).

Cargas elevadas de matéria orgânica também são encontradas em efluentes têxteis, tendo em vista, que o processo de engomagem e desengomagem comumente liberam resíduos de gomas de amido (PERNAMBUCO, 2001).

3.1.3. Legislações ambientais

Para evitar a contaminação e degradação da água e do meio ambiente por uma ampla faixa de contaminantes a legislação estabelece limites máximos

para o lançamento de efluentes, sendo que no Brasil é o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA que tem a função de deliberar sobre as normas e padrões ambientais (BRASIL, 1981).

A resolução CONAMA nº 430, de 2011 estabelece as condições e os padrões para o despejo de efluentes a nível federal (BRASIL, 2011) e a resolução CEMA 070/09 – anexo 7, estabelece as condições e os padrões para o lançamento de efluentes líquidos industriais no Paraná, como é o caso do efluente têxtil (PARANÁ, 2009)

Embora a cor possa interferir na penetração da luz em corpos de água, bem como, indicar a presença de corantes no meio aquoso, esse parâmetro não foi incluso nos padrões de emissão da Resolução CONAMA nº 430, de 2011.

No entanto, a mesma Resolução CONAMA nº 430/2011 cita que o efluente descartado não poderá alterar as características de qualidade da água que são típicas para cada classe de corpo receptor, e que se encontram na Resolução CONAMA nº357/2005, tendo a cor como uma condição que deve ser observada para a qualidade da água e consequente classificação do corpo receptor.

De acordo com a Resolução CONAMA nº357, de 2005, a cor é observada como uma condição para a qualidade da água, de modo que para as águas serem classificadas como águas doces de classe 1, a cor verdadeira deverá se encontrar em um “nível de cor natural do corpo de água em mg Pt.L⁻¹” e os corantes provenientes de fontes antrópicas deverão estar virtualmente ausentes (BRASIL, 2005).

Com relação as águas doces de classe 2 e 3, a resolução CONAMA nº357/2005 impõe que o limite para a cor verdadeira é 75 mg Pt.L⁻¹ e os corantes deverão estar virtualmente ausentes quando provenientes de fontes antrópicas, em situações que os mesmos não sejam “removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais” (BRASIL, 2005).

A cor também é observada como um padrão de aceitação quando destinada ao consumo humano, portanto, a Portaria nº 518, de 2004, estabelece um valor máximo para a cor aparente de 15 mg PtCo.L⁻¹ (BRASIL, 2004).

Diante de tais legislações, bem como dos problemas ambientais e de aceitação da água para consumo, torna-se necessário a implementação de métodos específicos para o tratamento e remoção de cor dos efluentes.

3.2. REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES TÊXTEIS

Devido a complexa composição dos efluentes têxteis, costuma-se utilizar a combinação de diferentes processos físicos, químicos ou biológicos para o tratamento desse efluente (HOLKAR *et al.*, 2016).

São exemplos de tratamentos físicos: a filtração, floculação, adsorção, osmose reversa, troca iônica e irradiação; de tratamentos químicos: os processos oxidativos, fenton's, ozonização e destruição eletroquímica; de tratamentos biológico: os sistemas de biorremediação para corantes, descolorações com fungos, tratamentos com enzimas, entre outros (ADEGOKE; BELLO, 2015; GHAEDI; VAFAEI, 2017; HOLKAR *et al.*, 2016).

De acordo com Kyzas *et al.* (2011) o tratamento dos efluentes se divide basicamente em quatro estágios, tratamento preliminar, tratamento primário, secundário e terciário. O estágio preliminar é composto pela equalização e neutralização do efluente; o primário por triagem, sedimentação, flotação, floculação/ coagulação; o secundário por processos que reduzem a carga orgânica, como por exemplo: oxidação biológica; e o estágio terciário são métodos que objetivam a remoção de cor.

3.2.1. Métodos físicos para remoção de cor

Muitas vezes os processos físicos de coagulação-floculação empregados no tratamento primário são utilizados para a remoção de cor, no entanto, esses métodos nem sempre produzem bons resultados (ADEGOKE; BELLO, 2015), tendo em vista que os mesmos apresentam algumas restrições, como baixa eficiência para remoção de corantes reativos e com cobre (HOLKAR *et al.*, 2016).

Outro ponto negativo do processo de coagulação-floculação é que ao longo do tratamento são utilizados alguns coagulantes inorgânicos como sais

de alumínio e ferro, sendo que altos níveis de alumínio residual em conjunto com o iodo pode causar problemas como Alzheimer (DE SOUZA *et al.*, 2016).

Técnicas como a ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa podem ser aplicadas a indústria têxtil para recuperar corantes reativos e promover a reutilização da água no ciclo produtivo, esse processo requer pouco espaço e não gera lodo, no entanto, as membranas possuem um alto custo e um tempo de vida relativamente baixo, tendo em vista que ocorre muita incrustação da membrana, também são gerados concentrados sobre o meio filtrante, os quais requerem tratamentos posteriores (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

A adsorção tem se mostrado um método eficiente para a remoção de uma ampla faixa de corantes, sendo um processo de fácil aplicação e na maioria das vezes tem apresentado resultados mais satisfatórios que os processos biológicos de biodegradação (SANA; JALILA, 2017).

No processo de adsorção o corante presente na fase fluida é removido do meio que se encontra devido a interações com uma fase sólida denominada como adsorvente.

3.2.2. Métodos químicos para remoção de cor

Dentre os métodos químicos para a degradação de corantes o mais utilizado é a oxidação química, o qual consegue degradar total ou parcialmente poluentes (HOLKAR *et al.*, 2016).

São exemplos de Processos Oxidativos Avançados (POA's): a ozonização, fotocátalise, Fenton e oxidação eletroquímica, os quais utilizam reações químicas com agentes oxidantes muito reativos para degradar os compostos, como é o caso do radical hidroxila, que consegue degradar a maioria dos corantes (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015).

Os processos de oxidação avançada que usam ozônio e peróxido de hidrogênio como agentes oxidantes conseguem bons resultados para a quebra das duplas ligações dos grupos cromóforos dos corantes (HOLKAR *et al.*, 2016).

Mesmo diante de tantos benefícios, o uso de processos oxidativos avançados são caros e sua eficácia é afetada pelos parâmetros de operação

utilizados, como: tipos de sais, bem como, variações de pH e temperatura do efluente (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015; DASGUPTA *et al.*, 2015).

3.2.3. Métodos biológicos para remoção de cor

Estão inclusos no tratamento biológico os processos anaeróbios (sem oxigênio), processos aeróbios como os lodos ativados (com oxigênio) e processos facultativos, que inclui os processos aeróbios e anaeróbios. Nesse tipo de tratamento, o qual é o mais empregado pelas indústrias têxteis brasileiras, geralmente são utilizados microorganismos como algas, bactérias, fungos e leveduras para a degradação do poluente (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

No entanto, efluentes que contém corantes em sua composição são difíceis de serem tratados por processos biológicos, tendo em vista que os corantes são moléculas orgânicas recalcitrantes, o que os torna resistentes a degradação (ADEGOKE; BELLO, 2015); os microorganismos também são sensíveis a determinados produtos químicos e a ampla variação do pH, temperatura e concentração dos contaminantes do efluente (DASGUPTA *et al.*, 2015; KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

3.3. ADSORÇÃO

A adsorção consiste em uma operação unitária, onde a massa presente em uma fase fluida (líquida ou gasosa) é transferida para uma superfície sólida (WORCH, 2012).

Esse método é muito utilizado para o tratamento de águas e efluentes em busca da remoção de moléculas e íons presentes no meio aquoso, sendo considerado um processo de fácil operação e simples design (DE GISI *et al.*, 2016).

Denomina-se como adsorvente o material sólido onde o poluente ficará retido por meio de uma adsorção física ou química, e de adsorvato a molécula ou íon que ficará retido. A adsorção física ou fisiosorção é causada devido a forças intermoleculares de *Van der Waals*, como as causadas por interações

dipolo-dipolo e forças de indução, as quais são relativamente fracas, com um grau de entalpia menor do que 50 KJ.mol^{-1} (WORCH, 2012).

Quando a adsorção envolve reações químicas ela é intitulada como adsorção química ou quimissorção, possuindo uma entalpia superior a 50 kJ.mol^{-1} (WORCH, 2012), ela caracteriza-se por não ser reversível e apresentar alta seletividade, ao contrário da adsorção física (BERK, 2013).

Alguns fatores influenciam de forma direta no processo de adsorção, como: a área de superfície e porosidade do adsorvente, tempo de contato entre o poluente e o meio poroso, pH, temperatura e tempo de agitação da mistura (PATEL; VASHI, 2015; WORCH, 2012).

Os poros presentes nos adsorventes podem ser classificados em três categorias segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, tendo-se como microporos aqueles com larguras inferiores a 2 nm, mesoporos os poros de larguras entre 2 nm e 50 nm e macroporos os poros de larguras superiores a 50 nm (SAHA; GRAPPE, 2017).

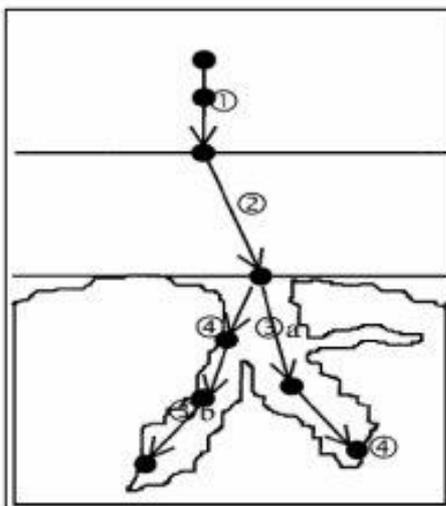
3.3.1. Cinética de adsorção

De acordo com SAHA *et al.* (2017) a cinética mensura a quantidade de soluto removido em relação ao tempo, sendo utilizada para estudar o mecanismo de difusão do adsorvato nos poros.

Costuma-se dividir o processo de adsorção em quatro etapas (WORCH, 2012), de acordo com o apresentado na Figura 2:

- 1- Transporte do adsorvato presente no interior da fase fluida até a camada limite que se localizada em torno do sólido poroso;
- 2- Deslocamento da molécula através da camada limite até a superfície externa do adsorvente, essa etapa é denominada como difusão externa;
- 3- Transporte da molécula por difusão para o interior dos poros da partícula adsorvente;
- 4- Retenção das moléculas por meio da adsorção nos sítios disponíveis que se encontram na superfície interna da partícula adsorvente;

Figura 2 – Etapas do processo de adsorção



Fonte: Vasques (2010)

A cinética determina o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio, tornando-se um parâmetro importante para a elaboração de um projeto de adsorção (MAGDY; ALTAHER, 2018).

Os modelos de cinética de adsorção mais utilizados na literatura são os modelos pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem (HAMEED, 2009).

O modelo cinético pseudo primeira-ordem foi proposto no ano de 1898 por Lagergren, o qual assume que a taxa de ocupação dos sítios ativos pelo processo de adsorção é proporcional ao número de sítios que se encontram desocupados no material. Também considera-se que a adsorção física é predominante, ou seja, existe uma fraca interação entre adsorvente e adsorvato (TANZIFI *et al.*, 2017).

Emprega-se o modelo pseudo primeira-ordem para descrever os estágios iniciais da adsorção (MAGDY; ALTAHER, 2018), sendo expresso por meio da Equação (1):

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (1)$$

Quando,

q_t Quantidade de cor adsorvida no tempo t por unidade de massa, PtCo. g^{-1} (AZIZ *et al.*, 2011);

- q_e Quantidade de cor adsorvida no tempo de equilíbrio por unidade de massa, PtCo.g⁻¹ (AZIZ *et al.*, 2011);
- t Tempo analisado no experimento, min;
- K_1 Constante de velocidade da adsorção de pseudo primeira-ordem, min⁻¹.

O modelo pseudo-segunda ordem considera que a adsorção química é o processo que prevalece durante a remoção de poluentes. Esse modelo também considera que a taxa de ocupação dos sítios por adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupado, ele busca prever o comportamento da adsorção ao longo de todo o processo, por meio da Equação (2) (HO, Y. S.; MCKAY, 1998):

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2)$$

Quando,

- q_t Quantidade de cor adsorvida no tempo t por unidade de massa, PtCo.g⁻¹ (AZIZ *et al.*, 2011);
- q_e Quantidade de cor adsorvida no tempo de equilíbrio por unidade de massa, PtCo.g⁻¹ (AZIZ *et al.*, 2011);
- t Tempo analisado no experimento, min;
- K_2 Constante de adsorção do modelo pseudo segunda-ordem, g. PtCo⁻¹ min⁻¹ (AZIZ *et al.*, 2011).

Sendo que a quantidade de cor adsorvida no tempo de equilíbrio é calculada por meio da Equação (3).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3)$$

Quando,

- q_e Quantidade de cor adsorvida no tempo de equilíbrio por unidade de massa, PtCo.g⁻¹ (AZIZ *et al.*, 2011);
- C_0 Concentração de cor na fase líquida no tempo inicial, PtCo.L⁻¹ (AZIZ *et al.*, 2011);

- C_e Concentração de cor na fase líquida no tempo de equilíbrio, $PtCo.L^{-1}$ (AZIZ *et al.*, 2011);
- m Massa do adsorvente utilizada, g;
- V Volume, L.

3.3.2. Isotermas de adsorção

As isotermas são de fundamental importância para entender o equilíbrio e desenvolver a modelagem matemática do processo de adsorção, pois elas descrevem como as moléculas ou íons, que foram removidos da solução, interagem com a superfície do adsorvente, tendo em vista que as isotermas expressam uma relação entre a concentração do adsorvato na fase líquida e na fase sólida, sendo úteis no estudo da eficiência do adsorvente (ÖZACAR; ŞENGİL; TÜRKMENLER, 2008).

O equilíbrio do sistema comumente é determinado mantendo-se a temperatura do experimento constante, em seguida os dados obtidos são descritos por equações matemáticas de isotermas. Existem na literatura diversos modelos de isotermas, não sendo possível definir um modelo universal que descreva todos os experimentos com uma ótima precisão, para tanto, em cada caso deve-se analisar o modelo de isoterma que mais se ajusta aos dados experimentais, sendo que o modelo de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados (WORCH, 2012).

3.3.2.1. Isotermas de Langmuir

Algumas hipóteses podem ser adotadas pelos modelos de isotermas de adsorção, de modo a descrever como o adsorvato está sendo removido. A isoterma de Langmuir baseia-se na ideia de que o adsorvato ficará retido em uma monocamada ideal, ou seja, foi formada uma única camada de moléculas adsorvidas, as quais cobrirão totalmente a superfície do sólido poroso, de modo que o mesmo torne-se saturado (BEN-ALI; SOUISSI-NAJAR; OUEDERNI, 2017; SALLEH *et al.*, 2011).

Esse modelo também supõe que todos os sítios de adsorção são equivalentes, portanto, a superfície é homogênea e que todos os sítios de

ativação são independentes, não importando se os sítios adjacentes estão ocupados ou não (ÖZACAR; ŞENGİL; TÜRKMENLER, 2008). A capacidade máxima de adsorção para o modelo corresponde ao ponto de saturação do adsorvente (ROMERO-CANO *et al.*, 2017).

De acordo com Ahmad e Hameed (2009) a isoterma de Langmuir tem apresentados bons resultados para processos reais de adsorção de cor, sendo representada pela Equação (4) (LANGMUIR, 1918):

$$q_e = \frac{q_{\max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (4)$$

Quando,

- q_e Quantidade de cor adsorvida no tempo de equilíbrio por unidade de massa, PtCo.g⁻¹ (AZIZ *et al.*, 2011);
- q_{\max} Capacidade máxima de adsorção do adsorvente, PtCo.g⁻¹ (AZIZ *et al.*, 2011);
- C_e Concentração de cor na fase líquida no tempo de equilíbrio PtCo.L⁻¹ (AZIZ *et al.*, 2011);
- K Constante do modelo de Langmuir, L.PtCo⁻¹.

3.3.2.2. Isotermas de Freundlich

O modelo apresentado na isoterma de Freundlich assume que as moléculas podem ser adsorvidas tanto em uma única camada quanto em múltiplas camadas de uma superfície porosa heterogênea e que existe uma interação entre as moléculas que são adsorvidas (BEN-ALI; SOUISSI-NAJAR; OUEDERNI, 2017).

O modelo de Freundlich está expresso matematicamente na Equação (5):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

Quando,

q_e Quantidade de cor adsorvida no tempo de equilíbrio por unidade de massa, PtCo.g^{-1} (AZIZ *et al.*, 2011);

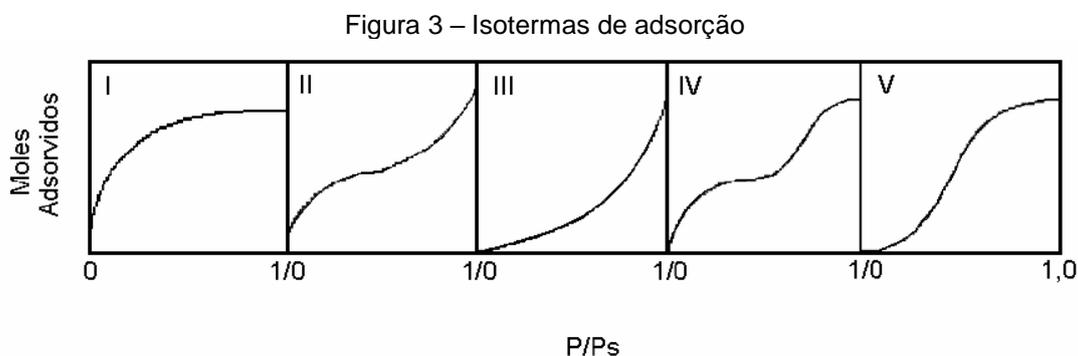
K_f Constante de adsorção de Freundlich, $(\text{PtCo/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$;

n Constante de adsorção de Freundlich, adimensional;

C_e Concentração de cor na fase líquida no tempo de equilíbrio, PtCo.L^{-1} (AZIZ *et al.*, 2011).

A constante de Freundlich (K_f) fornece informações relacionadas a força de adsorção, quanto maior o K_f melhor o potencial do adsorvente. O exponencial n se refere a heterogeneidade do adsorvente e influência também na curva da isoterma. Quando n é menor que 1 a isoterma é dita como desfavorável, quando o n é equivalente a 1 a isoterma é dita linear, e quando n é maior que 1, como favorável (KAMAN; TAN; LIM, 2017).

As isotermas costumam ser agrupadas em cinco tipos, classificados por Brunauer, em 1938, sendo reconhecidas como classificação e BET, conforme Figura 3 (VASQUES A.R., 2008).



Fonte: BRUNAUER; EMMETT; TELLER (1938 apud VASQUES A.R., 2008).

Isotermas do tipo I são características para sólidos microporosos, já as do tipo II e III são obtidas em adsorventes que possuem uma ampla faixa para o tamanho dos poros. Isotermas do tipo IV sugerem formação de múltiplas camadas em superfície plana ou na parede do poro, sendo que, os poros caracterizam-se por serem muito maior que o diâmetro da molécula adsorbato. Por fim, o tipo V é mais raro, sendo característico de fortes atrações

intermoleculares entre as moléculas de adsorvato (SOUZA, 2012; VASQUES A.R., 2008).

3.3.3. Adsorção em colunas de leito fixo

Os processos de adsorção comumente são realizados em fluxos não contínuos, ou também denominados como sistemas de batelada, pois esse método é mais fácil de ser empregado em escala laboratorial, tendo em vista que possui um baixo custo e é de fácil implementação (FIGUEIREDO, 2014).

No sistema em batelada, o material adsorvente fica em contato o tempo todo com o fluido que contém o poluente, sendo que esse fluido não escoará para fora do sistema.

De forma alternativa ao sistema em batelada, encontra-se o sistema contínuo, o qual comumente é representado pelas colunas de leito fixo. Nesse tipo de sistema, o sólido poroso se localiza dentro de uma coluna, sendo retido entre suportes porosos, os quais evitam a mobilidade do leito. O líquido que contém o poluente escoar ao longo dessa coluna, entrando em contato com o adsorvente que acabará removendo o poluente.

Em alguns casos, ao passar pelo interior da coluna o líquido provoca um deslocamento nas partículas adsorventes, neste caso, o leito da coluna é dito como fluidizado.

Quando o fluido é injetado no topo da coluna, percorrendo o caminho de cima para baixo, o fluxo é denominado como descendente, sendo recomendado para casos onde o adsorvente que ocupa a coluna é frágil. No entanto, quando o líquido é injetado na base da coluna, percorrendo o caminho de baixo para cima o fluxo é denominado como ascendente, o qual é mais utilizado pois evita que o fluido escoar por caminhos preferenciais do leito (FIGUEIREDO, 2014).

Ao percorrer a coluna, a qual contém um leito composto por material adsorvente, os poluentes presentes no efluente acabam sendo removidos, no entanto, essa remoção é gradual, pois a concentração do adsorvato na solução e no adsorvente varia com o tempo (FIGUEIREDO, 2014; VASQUES A.R., 2008).

No início do processo de adsorção o material adsorvente entra em contato com uma alta concentração de adsorvato, sendo que a entrada da coluna é o local onde inicia-se a transferência de massa (MARIELEN COZER RIBAS, 2016). A zona de transferência de massa (ZTM) pode ser representada graficamente por uma “Curva de Breakthrough”, a qual expressa a concentração adimensional da solução no eixo das ordenadas e o tempo de fluxo através da coluna no eixo das abscissas (FIGUEIREDO, 2014).

O início da ZTM, teoricamente, apresenta um comportamento linear, tendo em vista que no começo o adsorvente está fresco e com os sítios de adsorção livres, facilitando o processo de adsorção. A medida que o tempo de fluxo varia o material que se encontra na entrada da coluna torna-se saturado, fazendo com que a próxima camada de adsorvente realize a maior parte da transferência de massa, esse processo cria um gradiente de concentração com uma forma semelhante a um “S” (FIGUEIREDO, 2014).

Opera-se a coluna de adsorção até o momento que a concentração de poluente na saída da coluna seja equivalente a 5% da concentração inicial (ponto de ruptura), ou seja, a coluna não é utilizada até seu esgotamento total. A saturação do leito é obtida logo após o ponto de ruptura, onde a concentração do poluente é aproximadamente 95% da concentração inicial (MARIELEN COZER RIBAS, 2016).

O tempo para atingir o ponto de ruptura é influenciado pela altura do leito, tamanho de partícula adsorvente, velocidade do fluxo do efluente, concentração inicial do adsorvato, entre outros (MARIELEN COZER RIBAS, 2016).

3.4. MATERIAIS ADSORVENTES

Atualmente o adsorvente mais utilizado para a remoção de poluentes é o carvão ativado devido a suas características estruturais, como grande área superficial interna, que pode variar de centenas de $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a mais de mil $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e alta distribuição de poros (DE GISI *et al.*, 2016; SCHIMMEL *et al.*, 2010; WORCH, 2012).

Os processos de adsorção com carvão ativados são utilizados a mais de 100 anos para o tratamento de águas, inicialmente buscava-se a inibição de

sabores e odores indesejados da água, mas com o avanço da técnica, o material passou a ser utilizado para a remoção de fenóis, fármacos, corantes, pesticidas, hidrocarbonetos clorados, entre outros (WORCH, 2012).

Pode-se produzir o carvão ativado a partir de diferentes tipos de matérias primas ricas em carbono, como: a madeira, turfa, cascas de coco e de nozes, os quais podem ser encontrados em duas formas, como carvão ativado granular, onde o tamanho das partículas variam de 0,5 a 4 mm, ou como carvão ativado em pó, onde o tamanho das partículas é menor que 40 μm (WORCH, 2012; ZHANG, XUEYANG *et al.*, 2017).

Uma das grandes desvantagens da utilização do carvão ativado como adsorvente é seu alto custo, para tanto, materiais alternativos vêm sendo estudados para o processo de adsorção, como é o caso dos biossorventes.

3.4.1. Biossorventes

De acordo com Vijayaraghavan *et al.* (2015), pode-se definir como biossorção o processo de adsorção que utiliza materiais biológicos mortos ou inativados para a remoção de poluentes.

Têm-se como exemplos de matéria biológica as algas, fungos, bactérias e os resíduos agroindustriais. Os resíduos agroindustriais são gerados em grandes quantidades e possuem pouco, ou até mesmo, nenhum valor econômico agregado, sendo também um problema para seus produtores, pois requerem um local para serem dispostos (ADEGOKE; BELLO, 2015).

Uma variedade de resíduos agroindustriais podem ser utilizados na produção de biossorvente, como o bagaço da laranja (SILVA, CARLOS EDUARDO DE FARIAS; GONÇALVES; ABUD, 2016), algodão (PÜTÜN *et al.*, 2005), casca de arroz (MIMURA *et al.*, 2010), bagaço da cana-de-açúcar (DEZHAMPANAH; MOUSAZADEH; MOUSAZADEH, 2014; TAHIR *et al.*, 2016), serragem (BATZIAS; SIDIRAS, 2007), bamboo (REZA *et al.*, 2014) e uva (VILLAESCUSA *et al.*, 2011).

Os resíduos agroindustriais são compostos principalmente por macromoléculas como celulose, hemicelulose e lignina, as quais contém grupos funcionais como carboxilas e hidroxilas, o que possibilita que os

mesmos removam diferentes tipos de poluentes, como os corantes (HO, YUH SHAN; CHIU; WANG, 2005; MIMURA *et al.*, 2010; RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013) .

De forma mais específica, a lignina é um polímero formado por unidades de fenilpropano, o qual consiste em um anel aromático com uma parte alifática, que se une a diferentes grupos funcionais, como hidroxila e carboxila, formando uma complexa estrutura tridimensional, que contribuí com a rigidez da planta (ZHOU; ZHANG; CHENG, 2015).

Com relação ao emprego dos bioissorventes para o tratamento de efluentes industriais, busca-se algumas características, tais como: o bioissorvente não gere poluentes secundários, possua boa estabilidade em amplas faixas de pH e demande baixo custo (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015).

Assim como na adsorção convencional, o desempenho de um bioissorvente para a remoção de um poluente dependerá de fatores como a química do adsorvente e do soluto, do tamanho da partícula adsorvente, pH e temperatura da mistura, tempo de reação e concentração do soluto (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015).

Dentre os fatores citados o que mais influência no processo de bioissorção é o pH da solução, tendo em vista que em condições fortemente ácidas a superfície do material bioissorvente acaba sendo carregada positivamente atraindo conseqüentemente as cargas negativas presentes nos corantes (AKAR *et al.*, 2009).

Quando analisa-se o fator tamanho da partícula adsorvente, sabe-se que quanto maior a área superficial do adsorvente melhor a remoção do poluente, tendo em vista que o contato entre a superfície removedora e o soluto foi ampliada, logo, quanto menor o tamanho da partícula adsorvente maior a área de contato entre ambos e melhores serão os índices de remoção (EL-AZIZ A. SAID *et al.*, 2012).

A bioissorção para a remoção de corantes já é uma tecnologia madura, pois ao longo dos anos diferentes tipos de bioissorvente foram sendo descobertos e testados (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). No entanto, a aplicação da bioissorção está muito restrita ao laboratório, tendo em

vista que a maioria dos estudos se baseia na remoção de corantes a partir de efluentes sintéticos, os quais são elaborados apenas com a diluição de corantes em água. Os efluentes reais contêm outros poluentes, que podem interagir com os corantes, modificando a eficiência do processo de adsorção, para tanto, é necessário que haja mais pesquisas envolvendo efluentes industriais, de modo que possa ser analisado a viabilidade prática deste processo para o tratamento de efluentes (ADEGOKE; BELLO, 2015; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ; WITEK-KROWIAK, 2015).

A Tabela 1 apresenta um resumo com resultados importantes para a remoção de cor de efluentes utilizando diferentes adsorventes.

Tabela 1 - Planejamento dos experimentos para inserção na RNA

Referência	Tipo de efluente	Adsorvente	Tempo (min)	Cor inicial (PtCo.L ⁻¹)	pH	Massa/volume (g. mL ⁻¹)	Remoção de cor (%)
(AHMAD; HAMEED, 2009)	Indústria têxtil	Carvão ativado à base de bambu	600	486,87	3,0	0,003	91,84
(AKPEN; AHO; MAMWAN, 2017)	Indústria têxtil	Carvão ativado elaborado com semente de manga	40	512	7,6	0,008	86,30
(SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2005)	Lixiviado de aterro	Adsorção em calcário e em carvão ativado	60	6,180	9,0-10	0,002	88,00
(RAHMAN <i>et al.</i> , 2017)	Indústria têxtil	Carvão ativado elaborado com semente	30	1200	11	0,007	92,00
(DE KUMAR, 2008)	Indústria de papel	Carvão ativado	100	420	6,8	0,024	100,0
(MOHAMMED; KETABAC HI; MCKAY, 2014)	Indústria de óleo de palma	Carvão ativado	300	9900	8,4	0,2	68,05
(MALIK; KAKKAR; GUPTA, 2018)	Indústria de celulose e papel	Cinzas	60	1675	9,0	0,1	85,90

Fonte: Autoria própria (2018).

El-Aziz A. Said *et al.* (2012) testou diferentes tamanhos de partículas de bagaço da cana-de-açúcar para a remoção dos corantes *methylene blue* e *Orange II*, sendo que os tamanhos variaram entre 0,25 e 1,0 mm. A partir de tal estudo os autores puderam verificar que os maiores índices de remoção ocorreram quando o tamanho da partícula era de 0,25 mm, apresentando uma remoção de aproximadamente 90% e 85% para os corantes *methylene blue* e *Orange II*, respectivamente.

Estudos realizados por Ahmad e Hameed (2009) demonstraram que ao utilizar o bambu como biossorvente houve uma remoção de 75% da cor do efluente, o qual possuía coloração inicial equivalente a 486,87 PtCo.L⁻¹. Já Stroher *et al.* (2012), em seus experimentos, indicaram que a laranja removeu 46% da coloração do efluente que inicialmente era 1700 PtCo.L⁻¹.

Akpen, Aho e Mamwan (2017) demonstraram que o caroço da manga removeu 98% de cor para uma concentração inicial de 399 PtCo.L⁻¹, as condições ótimas encontradas foram: temperatura de 30°C, pH 7, dosagem de material equivalente a 0,8 g e 40 min de contato entre adsorvente e adsorbato.

3.4.2. Cana-de-açúcar

Conforme dados apresentados pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2017) o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, sendo essa cultura destinada principalmente para a produção de etanol e açúcar.

O avanço na utilização de biocombustíveis como o álcool está relacionado com a busca por combustíveis alternativos aos fósseis, os quais provêm de fontes não renováveis e emitem gases mais poluentes para a atmosfera.

A cana-de-açúcar possui uma parte aérea, que é constituída por colmos, caule, folhas, flores agrupadas em uma haste e frutos, e uma parte que fica enterrada, a qual é composta pelas raízes e rizomas (SILVA, JOÃO PAULO NUNES DA; SILVA, 2012).

Em meio ao colmo encontra-se a fibra e o caldo, sendo que a fibra é formada principalmente por celulose (49,1%), hemicelulose (27,8%) e lignina

(20,3%) (BRANDÃO *et al.*, 2010), já o caldo ocupa a maior parte do colmo, cerca de 84 – 90%, sendo composto por sacarose, que é utilizado para a produção do açúcar e do etanol, água e sólidos solúveis (ALMEIDA, 2006).

Durante o processo de moagem para a extração da sacarose libera-se o bagaço da cana-de-açúcar, que corresponde a parte sólida das fibras, o qual comumente é encaminhado para as caldeiras para a obtenção de energia. De acordo com Anastopoulos *et al.* (2017) para cada 10 toneladas de cana-de-açúcar utilizadas para extração de caldo geram-se 3 toneladas de bagaço molhado.

O bagaço da cana-de-açúcar vem se apresentando como um recurso promissor para o tratamento de efluentes, tendo em vista que o mesmo tem sido aplicado em novos processos, como o de biossorção de poluentes aquáticos (ANASTOPOULOS *et al.*, 2017).

A constituição do bagaço da cana-de-açúcar facilita a remoção de corantes, pois a celulose e a lignina ligam-se aos corantes, removendo-os (HO, YUH SHAN; CHIU; WANG, 2005). Em meio a literatura diversos estudos já foram realizados para testar o potencial de adsorção de distintos corantes, como os corantes básicos *methylene blue* (EL-AZIZ A. SAID *et al.*, 2012; SHARMA; KAUR, 2011), *malachite green* (TAHIR *et al.*, 2016), *basic violet 10*, *basic violet 1* e *basic green 4* (HO, YUH SHAN; CHIU; WANG, 2005) e os corantes ácidos *orange II* (EL-AZIZ A. SAID *et al.*, 2012), *erythrosin B* (SHARMA; KAUR, 2011).

Em algumas situações busca-se modificar as características do material para obter-se maiores percentuais de remoção do poluente. O tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com ácido sulfúrico promove a remoção da hemicelulose e alterações estruturais da lignina, o que resulta em um aumento da área superficial BET, bem como a abertura dos poros (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013; SANTOS *et al.*, 2011).

Tahir *et al.* (2016) estudou a influência da modificação química do bagaço da cana-de-açúcar por meio da ação de formaldeído em conjunto com o ácido sulfúrico para a remoção do corante *malachite green*, os experimentos revelaram que tal condição possibilitou uma remoção de 89,6% do corante, resultado superior ao apresentado pelo material *in-natura* (78%).

3.5. REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

A modelagem e a simulação são utilizadas para entender e obter dados de um processo sem que haja a necessidade de realizar a todo momento experimentos práticos. Uma das ferramentas mais poderosas da atualidade para prever o processo de adsorção são as redes neurais artificiais - RNA's (GHAEDI; VAFAEI, 2017; TANZIFI *et al.*, 2017).

O complexo processo de adsorção é difícil de ser modelado por modelos estatísticos pois existe uma complicada relação entre as variáveis de entrada e as variáveis de saída, que em algumas situações são até mesmo não-lineares (GHAEDI; VAFAEI, 2017).

Tanzifi *et al.* (2017) utilizaram RNA's para modelar e prever o percentual de remoção do corante *methyl orange* com relação a cinco parâmetros: pH, concentração inicial de corante na solução, quantidade de adsorvente, tempo de adsorção e temperatura. Comparando-se os dados obtidos em meio aos experimentos com os preditos pela RNA pode-se concluir que o modelo foi capaz de estimar o percentual de remoção do corante sob distintas condições de forma adequada.

O funcionamento das RNA's baseia-se na estrutura neuronal biológica de organismos inteligentes, as quais adquirem conhecimento por meio de processos de aprendizado (FAGUNDES-KLEN *et al.*, 2011; GHAEDI; VAFAEI, 2017). De modo genérico, a rede neural artificial pode ser entendida como um sistema computacional que busca modelar o funcionamento do cérebro humano para a realização de atividades específicas.

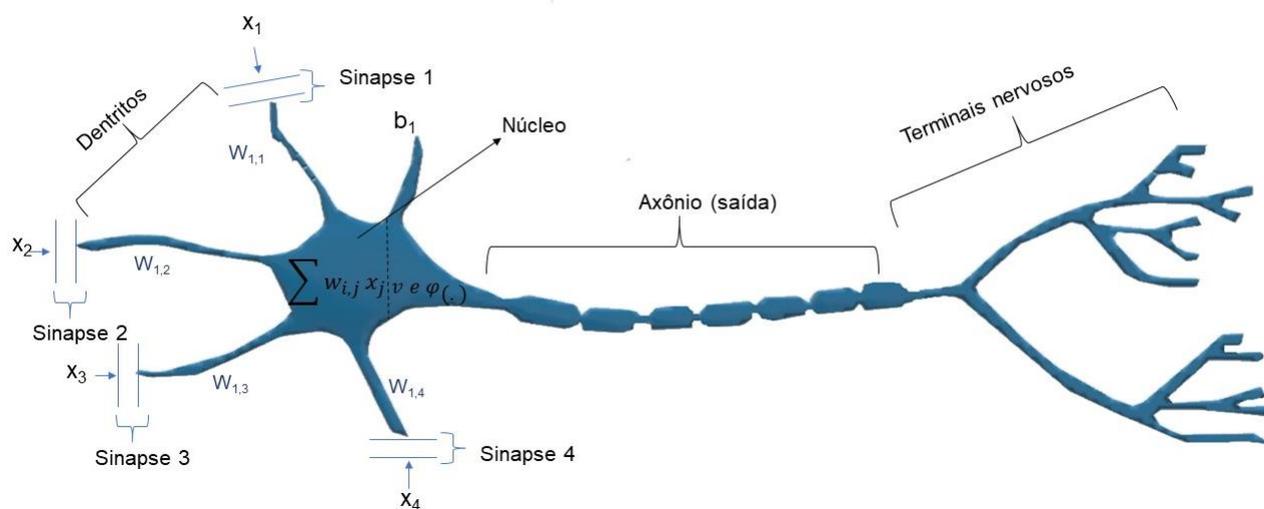
3.5.1. Modelo de um neurônio artificial

Valores de entrada são fornecidos para a rede e por meio de operações matemáticas internas e manipuladas gerando um valor de saída. Uma das arquiteturas mais conhecidas para as RNA's é a *perceptron* de multiplas camadas (MLP), a qual é constituída por uma camada de entrada, uma ou mais camadas ocultas e uma ou mais camadas de saída (GHAEDI; VAFAEI, 2017).

A camada oculta presente na rede é constituída por elementos denominados como neurônios, os quais possuem a função de armazenar informações e torna-los disponíveis para uso, sendo que um neurônio está interligado a outro por meio de forças de conexão, ou também denominados pesos sinápticos (HAYKIN, 2001).

A Figura 4 apresenta o modelo de um neurônio artificial, onde pode-se observar que o valor de entrada x_j ao passar pela sinapse acaba recebendo um peso sináptico ($w_{i,j}$), o qual permitirá qualificar a relevância da variável de entrada para o neurônio. O primeiro índice apresentado para o peso sináptico (i) refere-se ao neurônio estudado, no caso, o neurônio um, e o segundo índice (j) refere-se a sinapse de entrada que está relacionada ao peso em questão (HAYKIN, 2001).

Figura 4 - Modelo de um neurônio artificial



Fonte: Autoria própria (2018).

Os sinais de entrada multiplicados por seus respectivos pesos são somados por meio de um somador, gerando-se uma saída u_k , esse processo é denominado como combinador linear, o qual está expresso na Equação (6) (HAYKIN, 2001).

$$u_k = \sum_{j=1}^m w_{ij} x_j \quad (6)$$

Quando,

- u_k Valores provenientes do combinador linear;
- $w_{i,j}$ Pesos sinápticos;
- x_j Valores de entrada;
- Σ Somador, combinador linear ou função soma.

Os valores provenientes do combinador linear (u_k) são somados com um valor ajustável, denominado *bias* (b_k), o qual possui a função de aumentar ou diminuir a entrada líquida da função de ativação, isso dependerá se o *bias* foi positivo ou negativo. A junção do combinador linear com o *bias* formará o potencial de ativação (v_k), apresentado na Equação (7) (HAYKIN, 2001).

$$v_k = u_k + b_k \quad (7)$$

Quando,

- v_k Potencial de ativação;
- u_k Valores provenientes do combinador linear;
- b_k bias.

O valor do potencial de ativação servirá como dado de entrada para a função de ativação, a qual definirá o valor de saída (y_k), de acordo com o intervalo assumido pela arquitetura da rede. Um exemplo de função de ativação é a função limiar (*Heaviside*), que está expressa na Equação (8):

$$y_k = \begin{cases} 1, & v_k \geq 0 \\ 0, & v_k < 0 \end{cases} \quad (8)$$

Quando,

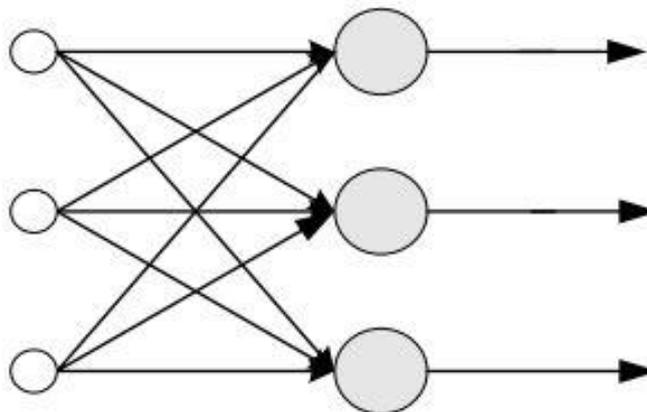
- y_k Valor de saída;
- v_k Potencial de ativação.

3.5.2. Arquitetura de redes neurais artificiais

As arquiteturas das RNA's diferenciam-se pelo número de camadas existentes na rede, pelo número de neurônios em cada camada e os tipos de conexões empregadas entre os neurônios. Com relação ao número de

camadas, pode-se dizer que a rede é denominada como de camada única quando só existe um neurônio entre qualquer entrada e qualquer saída, como apresentado na Figura 5.

Figura 5- RNA com uma única camada



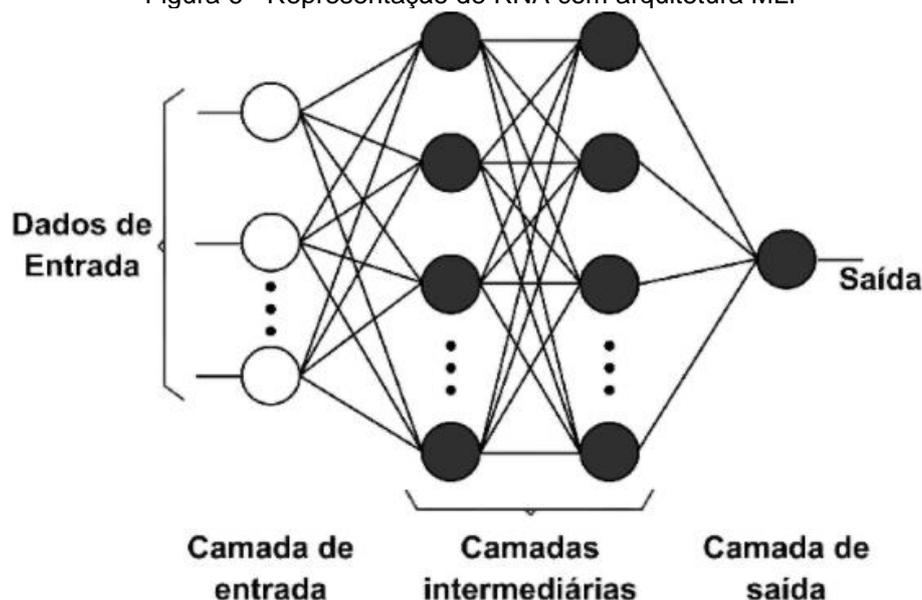
Fonte: Oliveira (2005).

As RNA's de uma única camada, ou também conhecidas como diretas, só conseguem resolver problemas que sejam linearmente separáveis, além de serem acíclicas, logo, não possuem realimentação (OLIVEIRA, ÂNGELO ROCHA DE, 2005).

Quando a rede possui mais de um neurônio entre uma entrada e uma saída, ela é dita como rede de múltiplas camadas. Esses neurônios que se encontram entre a camada de entrada e a camada de saída constituem as camadas ocultas (ou intermediárias).

A Figura 6 elaborada por Fiorin *et al.* (2011) apresenta uma RNA com arquitetura de rede de múltiplas camadas ou *perceptron* de múltiplas camadas (MLP), a qual possui uma camada de entrada com três variáveis, duas camadas ocultas, cada uma com quatro neurônios e uma única camada de saída com um neurônio, ou seja, existe uma única informação de saída.

Figura 6 - Representação de RNA com arquitetura MLP



Fonte: FIORIN *et al.* (2011).

Com relação aos tipos de conexões existentes entre os neurônios pode-se dizer que elas se classificam como *feed-forward* (ou acíclica) ou *feedback* (cíclica). No caso das conexões *feed-forward* o fluxo das informações é unidirecional, ou seja, a informação proveniente de um neurônio só poderá servir de entrada para um neurônio da camada posterior, já no caso das conexões *feedback* as informações provenientes de um neurônio podem servir de entrada para um neurônio da mesma camada ou de camadas anteriores (FIORIN *et al.*, 2011).

3.5.2.1. Elaboração de uma rede de múltiplas camadas

Para elaborar uma RNA no formato MLP primeiramente deve-se definir o número de neurônios presentes em cada camada, sendo que a quantidade de neurônios presentes na camada de entrada comumente equivale ao número de parâmetros que foram avaliados e o número de neurônios na camada de saída geralmente equivalente a quantidade de variáveis que foram previstas (no caso da adsorção comumente é o percentual de remoção) (LIMA, 2006).

Após definir o número de neurônios de entrada e de saída deve-se escolher a quantidade de camadas ocultas bem como o número de neurônios que constituirão essas camadas (LIMA, 2006).

Cada neurônio da camada oculta terá sua função de ativação, sendo que para as camadas internas de uma MLP comumente utiliza-se as funções sigmóides, pois são diferenciáveis em qualquer ponto e não-lineares (FIORIN *et al.*, 2011).

Em seguida, deve-se determinar o método de treinamento para os dados. A fase de treinamento consiste em apresentar para a rede um conjunto de exemplos, em seguida a rede ajustará os pesos sinápticos até que ela consiga extrair as características necessárias para representar as informações que foram fornecidas. Depois que os pesos forem ajustados, eles são utilizados para simular os valores de saída de acordo com os novos valores que forem fornecidos para a rede na entrada (FIORIN *et al.*, 2011).

Podem ser utilizados diferentes tipos de algoritmos durante a etapa de treinamento, os quais se diferenciam pela forma com que realizam os ajustes dos pesos. O algoritmo mais usado para MLP é o *backpropagation*, o qual envolve duas fases:

(1) *Feedforward*: os dados de entrada (x) são fornecidos para a rede, gera-se um valor de saída e os pesos são fixados

(2) *Backpropagation*: as saídas são comparadas com os valores desejados, gera-se um erro, o qual é propagado da saída para a entrada, em seguida os pesos são ajustados, de modo a minimizar o erro (FIORIN *et al.*, 2011).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, bem como as metodologias utilizadas para a realização dos experimentos, avaliando-se a eficiência do adsorvente para a remoção de cor do efluente têxtil real proveniente de uma indústria que realiza tingimento e lavagem de *jeans*, localizada na região Sudoeste do Paraná, Brasil.

4.1. PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE

O bagaço da cana-de-açúcar (BC) proveniente da espécie *Saccharum officinarum L.* foi coletado em um estabelecimento comercial que extrai o caldo para a produção de garapa na cidade de Francisco Beltrão/PR.

Antes de iniciar os experimentos de adsorção o BC passou por uma série de procedimentos, os quais objetivavam padronizar o material com relação a limpeza, secagem e tamanho das partículas, conferindo maior estabilidade as características do material.

Lavou-se o BC em água corrente e em seguida em água destilada, com o intuito de remover as impurezas grosseiras. Posteriormente o BC foi seco em estufa de secagem da marca Deleo a 80°C por 48 horas, tempo requerido para obter-se a massa constante.

Por fim o material foi peneirado com o auxílio de um equipamento composto por peneiras acopladas a uma mesa vibratória da marca Bertel, as quais separaram as partículas de acordo com a granulometria, sendo que o diâmetro das partículas utilizadas nos experimentos variou entre 0,3 e 1 mm.

4.1.1. Tratamento químico do bioissorvente

As características físico-químicas dos adsorventes estão extremamente relacionadas com o potencial de adsorção do material, para tanto, o tratamento químico tem por objetivo modificar a superfície do bioissorvente melhorando sua eficiência.

Dentro desse contexto, o ácido sulfúrico promove a abertura dos poros presentes na estrutura lignocelulósica da biomassa, aumentando a área

superficial e o potencial de adsorção do material (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

O tratamento químico utilizado nesse trabalho foi baseado no trabalho de Silva e Oliveira (2012). Para tanto, adicionou-se 25 g do BC e 1 L de uma solução contendo ácido sulfúrico à 0,5 mol.L⁻¹ em um béquer de 2 L, a mistura foi agitada a 200 rpm em um agitador mecânico por 3 h. Decorrido o tempo, o bagaço de cana-de-açúcar tratado (BCM) foi filtrado com o auxílio de papel filtro e uma bomba a vácuo da marca Primatec, lavado com água destilada até a água residual apresentar pH 7 e o material foi seco em estufa da marca Deleo a 80°C até obter massa constante.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Os adsorventes BC e BCM foram caracterizados por meio de testes de teor de umidade, teor de sólidos voláteis, teor de cinzas, teor de carbono fixo, ponto de carga zero (pH_{pzc}), microscopia eletrônico de varredura (MEV), espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (BET/BJH).

4.2.1. Teor de umidade

Determinou-se o teor de umidade das amostras por meio da norma CEN/TS: 14774-1/2004 (*Solid biofuels - Methods for determination of moisture content - Oven dry method – Part 1: Total moisture*). Para tanto, inicialmente as amostras foram pesadas em balança analítica Marte, modelo AY220, em seguida foram secas em estufa elétrica da marca Deleo a 105°C por 2 horas. Decorrido este intervalo de tempo as amostras foram retiradas da estufa, resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e foram pesadas. Esse procedimento foi repetido de hora em hora até que o peso constante das amostras fosse obtido.

O teor de umidade foi determinado por meio da Equação (9):

$$U(\%) = \left(\frac{m_2 - (m_3 - m_1)}{m_2} \right) * 100 \quad (9)$$

Quando,

U	Teor de umidade da amostra (%);
m ₁	Massa do cadinho vazio, g;
m ₂	Massa da amostra úmida, g;
m ₃	Massa do cadinho vazio + massa da massa depois da estufa, g.

4.2.2. Teor de voláteis

Determinou-se o teor de voláteis das amostras por meio da norma 15148/2005 (*Solid biofuels - Method for the determination of the content of volatile matter*).

As amostras foram inseridas no interior de um Forno Mufla, a uma temperatura de 900 °C, durante sete minutos. Decorrido o tempo, as amostras foram retiradas do forno e inseridas em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente, em seguida foram pesadas e o teor de voláteis foi calculado por meio da Equação (10):

$$MV (\%) = \left[\frac{(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} * 100 \right] \quad (10)$$

Quando,

MV	Teor de matéria volátil (%);
m ₁	Massa do cadinho vazio + tampa, g;
m ₂	Massa do cadinho vazio + tampa + massa da amostra inicial, g;
m ₃	Massa do cadinho vazio + tampa + massa da massa depois do aquecimento na mufla, g.

4.2.3. Teor de cinza

A determinação do teor de cinza foi realizada por meio da norma 14775/2004 (*Solid biofuels - Method for the determination of ash content*). Inseriu-se as amostras no interior de um Forno Mufla, a uma temperatura de 550 °C, durante quatro horas. Decorrido o intervalo de tempo os cadinhos foram retirados do forno, inseridas em dessecador até atingirem a temperatura

ambiente e a massa restante em cada cadinho foi determinada por meio de pesagem. O teor de cinzas foi calculado por meio da Equação (11):

$$Cz (\%) = \left[\frac{(m_3 - m_1)}{m_2 - m_1} \right] * 100 \quad (11)$$

Quando,

- Cz Teor de cinzas (%);
- m₁ Massa do cadinho vazio, g;
- m₂ Massa do cadinho vazio + massa da amostra inicial, g;
- m₃ Massa do cadinho vazio + cinzas, g.

4.2.4. Teor de carbono fixo

Calculou-se o teor de carbono fixo por meio dos teores de percentuais de umidade, de voláteis e de cinzas, de acordo com a Equação (12):

$$Cf (\%) = 100 - [U(\%) + MV(\%) + Cz(\%)] \quad (12)$$

Quando,

- Cf Teor de carbono fixo (%);
- U Teor de umidade (%);
- MV Teor de voláteis (%);
- Cz Teor de cinzas (%).

4.2.5. Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (pH_{pzc}) do bagaço foi determinado de acordo com o método "drift" ou potenciométrico apresentado por Vijayakumar *et al.*, 2009 e adaptado para a cana-de-açúcar por Zhang *et al.*, 2011. Para tanto, adicionou-se 50 mL de uma solução de NaCl 0,01 M em frascos *erlenmeyers* de 250 mL, os quais tiveram o pH ajustado entre 2 e 11 com soluções de HCl 0,1 N ou NaOH 0,1 N.

Com o objetivo de remover-se o dióxido de carbono presente nas amostras, a água utilizada no preparo da solução de NaCl 0,01 M foi fervida

durante 3 h, em seguida, nitrogênio foi borbulhado durante 30 minutos a uma temperatura ambiente (25° C).

Adicionou-se 0,5 g do adsorvente a 50 mL da solução, os quais foram mantidos sob agitação a 150 rpm em *shaker* orbital, marca Logen LS 4500, durante 24 horas a 25 °C. Decorrido o tempo, o material foi filtrado e o pH final foi registrado. Plotou-se o gráfico do pH final versus pH inicial, o qual foi utilizado para determinar o ponto onde os valores do pH inicial e final foram iguais, ou seja, o ponto de carga zero.

4.2.6. Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) objetiva identificar os grupos funcionais presentes nos materiais biossorventes.

Amostras do biossorvente foram maceradas e misturadas com brometo de potássio (KBr), em seguida produziu-se uma pastilha desse material. A pastilha foi analisada em um espectrofotômetro de infravermelho Perkin Elmer Frontier, na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . A análise FTIR foi realizada na Central de análise da UTFPR- Câmpus Pato Branco- PR.

4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras dos biossorventes BC e BCM foram colocadas em um porta-amostra do microscópio eletrônico de varredura (MEV) *Hitachi 3000*. As amostras foram bombardeadas por feixes de elétrons. As micrografias foram realizadas na Central de análise da UTFPR- Câmpus Pato Branco- PR.

4.2.8. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (BET/BJH)

Para estudar-se a área superficial específica, o volume do poro e o diâmetro médio do poro dos materiais adsorventes realizou-se uma análise microestrutural, a qual envolve a adsorção e dessorção do gás N₂ a baixas

temperaturas, sendo realizada na Universidade Federal do Paraná- UFPR, setor Palotina. Com o auxílio das isotermas BET (Brunauer, Emmet e Teller) e BJH (Barret, Joynere, Halenda) determinou-se a área superficial dos materiais. Já para o cálculo de volume dos poros foi utilizado o modelo BJH. O equipamento Quantachrome NovaWin - Nova Station A foi utilizado nas análises.

4.3. EFLUENTE TÊXTIL

O efluente bruto foi obtido em uma unidade de tratamento de efluentes de uma indústria que se encarrega pelo tingimento e lavagem de jeans, que se localiza na região Sudoeste do Paraná, Brasil.

As amostras simples foram coletadas da caixa de entrada de efluentes, a qual situa-se após o gradeamento, em seguida, os recipientes contendo o efluente bruto foram mantidos sob refrigeração até o momento que foram utilizados.

4.3.1. Caracterização Físico-química do Efluente Têxtil

Foram realizadas algumas análises com o intuito de caracterizar o efluente em estudo. Os parâmetros investigados, bem como as metodologias analíticas adotadas estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Corantes utilizados para diferentes tipos de fibras

Parâmetro	Metodologia
pH	pHmetro
Temperatura (°C)	Termômetro
DBO (mg.L ⁻¹)	APHA, 2017- Método 5210 B
DQO (mg.L ⁻¹)	APHA, 2017- Método 5220 D
Sólidos Suspensos Totais (mg.L ⁻¹)	APHA, 2017- Método 2540 D
Sólidos Totais Dissolvidos (mg.L ⁻¹)	APHA, 2017- Método 2540 C
Turbidez (NTU)	APHA, 2017- Método 2130 B
Cor verdadeira (mg PtCo.L ⁻¹)	APHA, 2017- Método 2120 C

Fonte: Autoria própria (2018).

4.4. ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM SHAKER DE BANCADA

A avaliação para a remoção de cor verdadeira do efluente têxtil pelos bioissorventes foi dividida em duas etapas, sendo ambas realizadas pelo método batelada. Em um primeiro momento realizou-se uma avaliação do tratamento químico com o auxílio de um planejamento fatorial 2^2 , a partir de então, adotou-se apenas o tratamento que apresentou os melhores índices de remoção para a etapa seguinte, a qual avaliou a influência dos parâmetros pH da solução, quantidade de bioissorvente, tempo de adsorção, diâmetro da partícula adsorvente e concentração de cor do efluente sobre a remoção de cor verdadeira e posterior inserção na RNA.

4.4.1. Determinação de cor verdadeira

Como já referido anteriormente, os corantes são os principais responsáveis pela coloração de efluentes têxteis, desta forma, é de extrema importância analisar-se o parâmetro cor verdadeira, o qual contribuirá com a verificação da presença de corantes no efluente.

O método utilizado para a quantificação da cor foi o 2120 C - APHA; AWWA; WEF (2017), o qual sugere que o comprimento de onda empregado para a análise esteja entre 450 nm e 465 nm. Logo, construiu-se curvas de calibração nos comprimentos de onda de 450 e 465 nm com o padrão de platina-cobalto, com o intuito de analisar-se a curva apresenta uma maior sensibilidade, reduzindo as chances de erro. A curva de 465 nm foi a que apresentou um melhor ajuste linear, por isso foi o comprimento de onda selecionado.

Para tanto, adicionou-se 0,3115 g de hexacloroplatinato de potássio, 0,25 g de cloreto de cobalto hexahidratado e 25 mL de ácido clorídrico em um balão volumétrico de 250 mL, o volume foi completado com água destilada.

A solução preparada correspondeu a 500 PtCo.L^{-1} , a qual foi diluída para montar a curva de calibração com concentrações que variavam entre 5 e 500 PtCo.L^{-1} . As leituras de cada ponto da curva foram realizadas em um espectrofotômetro Thermo Scientific, Helios Zeta, um gráfico foi gerado no programa Excel, a partir desse gráfico obteve-se equação da reta.

De modo a determinar a cor verdadeira, as amostras foram submetidas ao processo de centrifugação em uma velocidade de 2500 rpm durante 15 minutos, em uma centrífuga da marca Excelsa II, modelo 206 BL, em seguida, as amostras foram encaminhadas ao espectrofotômetro Thermo Scientific, Helios Zeta e com o auxílio da curva de calibração a cor verdadeira das amostras foram determinadas. Quando a coloração do efluente ultrapassava os limites da curva de calibração, realizava-se uma diluição do efluente e a cor era novamente determinada.

4.4.2. Avaliação do tratamento químico

Elaborou-se um planejamento fatorial 2^2 , o qual foi utilizado para guiar a realização dos testes que objetivavam estudar o efeito da presença e ausência do tratamento químico do material em combinação com dois níveis de pH da solução, sobre o processo de adsorção.

Na Tabela 3 encontra-se a matriz do planejamento experimental, a qual contém as duas variáveis investigadas (pH da solução; tratamento químico) e seus respectivos níveis (para o pH, níveis: 2 e 10; para o tratamento químico, níveis: com solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e sem ácido sulfúrico).

Tabela 3 - Matriz do Planejamento Fatorial 2^2 para estudo de remoção do corante

Variáveis		Nível 1	Nível 2
pH		2	10
H ₂ SO ₄		Presente	Ausente
Experimento	Replicata	Variáveis	
		pH	H ₂ SO ₄
1	1	2	Ausente
2	1	10	Ausente
3	1	2	Presente
4	1	10	Presente
5	2	2	Ausente
6	2	10	Ausente
7	2	2	Presente
8	2	10	Presente

Fonte: Autoria própria (2018).

Os experimentos foram executados de acordo com o planejamento fatorial, em duplicata e de forma aleatória, tendo-se como variável resposta o percentual de remoção de cor verdadeira. Para tanto, em quatro frascos

erlenmeyers de 250 mL adicionou-se 0,6 g do BC, com o tamanho de 0,5 mm, 50 mL da amostra de efluente, sendo que, o pH da solução de dois frascos *erlenmeyers* se encontrava em 2 e o pH da solução dos outros dois frascos *erlenmeyers* se encontrava em 10. Os mesmos procedimentos foram repetidos para o BCM.

Os frascos *erlenmeyers* permaneceram em uma agitação de 150 rpm em incubadora *shaker*, marca Logen LS 4500, durante 24 horas, em seguida o material bioissorvente foi separado por centrifugação a 2500 rpm durante 15 min, utilizando o equipamento da marca Excelsa II. Em sequência a cor verdadeira da amostra foi analisada com o auxílio do espectrofotômetro UV-VIS (Thermo Scientific, Helios Zeta), no comprimento de onda 465 nm. Pode-se calcular o percentual de remoção de cor verdadeira com o auxílio da Equação (13).

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (13)$$

Quando,

Remoção (%) Percentual de remoção de cor;

C_0 Concentração de cor verdadeira na fase líquida no tempo inicial, PtCo.L⁻¹ (AZIZ *et al.*, 2011);

C_e Concentração de cor verdadeira na fase líquida no tempo de equilíbrio, PtCo.L⁻¹ (AZIZ *et al.*, 2011);

A partir da análise dos resultados provenientes do planejamento fatorial obteve-se a melhor condição para a remoção de cor verdadeira do efluente com base no tratamento químico, o qual foi adotado para as próximas etapas e consequente aplicação na RNA.

4.4.3. Efeito do pH

O efeito do pH da solução sobre a remoção de cor do efluente foi estudado variando-se o pH entre 2-10. Depositou-se 0,6 g do bioissorvente BCM com um tamanho de partícula equivalente a 0,5 mm em frascos *erlenmeyers* de 250 mL, em seguida foi adicionado 50 mL da amostra de

efluente com diferentes ajustes do pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10). Agitou-se mistura a 150 rpm durante 24 h em *shaker* orbital, marca Logen LS 4500, a temperatura de 25°C. Posteriormente o material foi levado para centrifugação, utilizando 2500 rpm, durante um período de 15 min, com auxílio do aparelho da marca Excelsa II. Então, a cor verdadeira da amostra foi analisada com o auxílio do espectrofotômetro UV-VIS.

Os dados provenientes do estudo do efeito do pH foram analisados estatisticamente, realizou-se a análise de variância (ANOVA) para um nível de significância (α) de 5%.

4.4.4. Efeito da quantidade de bioissorvente

Avaliou-se o efeito da quantidade de bioissorvente sobre a remoção de cor verdadeira, para tanto, foi adicionado distintas dosagens do bioissorvente de 0,5 mm, as quais, com base em Dezhampannah *et al.* (2014), variaram entre 0,40 e 0,70 g em frascos *erlenmeyers* de 250 mL, em contato com 50 mL da amostra de efluente com o pH ajustado em 2. O sistema foi agitado a 150 rpm durante 24 h em *shaker* orbital, marca Logen LS 4500, a temperatura de 25°C. Por fim, as amostras foram levadas para a centrifugação a 2500 rpm, durante 15 min, utilizando aparelho da marca Excelsa II e a cor verdadeira analisada com o espectrofotômetro UV-VIS. O procedimento foi repetido para os pHs 3 e 5, com o intuito de alimentar de forma adequada a rede neural com dados experimentais.

Os dados provenientes do estudo do efeito da quantidade de adsorvente foram analisados estatisticamente, realizou-se a análise de variância (ANOVA) para um nível de significância (α) de 5%.

4.4.5. Efeito do tamanho da partícula adsorvente

Para avaliar o efeito do diâmetro da partícula adsorvente sobre a remoção de cor verdadeira utilizou-se os seguintes tamanhos de partículas: 0,3 mm; 0,5 mm; 0,7 mm e 1 mm, para tanto, foi adicionado 0,6 g bioissorvente em frascos *erlenmeyers* de 250 mL, em conjunto com 50 mL da amostra de

efluente, o qual teve o pH ajustado em 2. A mistura permaneceu sob agitação em *shaker* orbital, marca Logen LS 4500, a 150 rpm durante 24 h e a quantidade de cor verdadeira removida foi determinada com o espectrofotômetro UV-VIS.

Os dados provenientes do estudo do efeito do tamanho de partícula foram analisados estatisticamente, realizou-se a análise de variância (ANOVA) para um nível de significância (α) de 5%.

4.4.6. Efeito do tempo - cinética de adsorção

Para estudar a influência do tempo sobre a remoção de cor verdadeira do efluente, foi variado o tempo de adsorção entre 5 minutos e 24 h, para tanto, foi adicionado 0,6 g de adsorvente de tamanho equivalente a 0,7 mm em frascos *erlenmeyers* de 250 mL, em seguida, acrescentou-se 50 mL da amostra de efluente, o qual teve o pH ajustado em 2.

O material permaneceu sob agitação em *shaker* orbital, marca Logen LS 4500, a 150 rpm e alíquotas foram retiradas nos intervalos de 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 40, 60, 90, 180, 240, 480 e 1440 min. Com o auxílio de um espectrofotômetro UV-VIS a quantidade de cor verdadeira removida em função do tempo foi determinada. O procedimento foi realizado para o efluente concentrado (real) e duas diferentes diluições, de 60% e 20%.

Os dados provenientes do estudo do efeito do tempo de adsorção foram analisados estatisticamente, realizou-se a análise de variância (ANOVA) para um nível de significância (α) de 5%.

4.4.7. Efeito da concentração de cor do efluente - Isoterma de adsorção

Com base no trabalho apresentado por Kaman, Tan e Lim (2017), realizou-se diluições do efluente, de modo a variar sua concentração de cor. As diluições foram de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90%.

Para tanto, foi depositado 0,6 g de biossorvente de tamanho equivalente a 0,7 mm em dez frascos *erlenmeyers* de 250 mL juntamente com 50 mL da amostra de efluente nas diluições anteriormente mencionadas e um

Erlenmeyer com o efluente sem diluição. Após serem agitadas em um *shaker*, marca Logen LS 4500, a 150 rpm no tempo de equilíbrio, as amostras foram centrifugadas a 2500 rpm, durante 15 min, com um equipamento da marca Excelsa II e a quantidade de cor verdadeira removida foi analisada por meio de um espectrofotômetro UV-VIS.

Os dados provenientes do estudo do efeito da concentração de cor do efluente foram analisados estatisticamente, realizou-se a análise de variância (ANOVA) para um nível de significância (α) de 5%.

4.4.8. Ajuste em Modelos Cinéticos e de Equilíbrio de adsorção

Os dados provenientes das cinéticas de adsorção foram correlacionados com o modelo não linear pseudo primeira-ordem de Lagergren e com o modelo não linear pseudo segunda-ordem. Foram calculados os parâmetros e os coeficientes de determinação para cada modelo.

Para analisar o equilíbrio da adsorção, os dados obtidos para o efeito da concentração de cor do efluente sobre o processo de adsorção foram aplicados nas equações não lineares de Langmuir e Freundlich, em seguida, foram calculados os parâmetros de cada modelo e os coeficientes de determinação.

4.5. REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Os resultados provenientes dos efeitos do pH, tamanho de partícula, quantidade de bioissorvente, tempo de adsorção e concentração de cor do efluente foram inseridos em uma rede neural artificial (RNA), sendo estes, os parâmetros de entrada para a RNA.

O tipo de arquitetura adotado foi o de múltiplas camadas (MLP), *feed-forward*, com uma camada oculta. Diferentes quantidades de neurônios foram testadas, com o intuito de verificar qual estrutura se adequaria melhor aos dados. A RNA elaborada possui uma camada de saída composta por um neurônio, o qual corresponde a cor verdadeira final do efluente em PtCo.g^{-1} . Os parâmetros preestabelecidos para a construção da rede encontram-se na Tabela 4.

O treinamento era interrompido (critério de parada) quando o erro quadrático médio (MSE) estava dentro da tolerância exigida ou quando o

número máximo de épocas era alcançado. Têm-se a soma dos erros quadráticos médios como um parâmetro de desempenho da rede, sendo que o melhor treinamento é aquele que apresenta o menor valor para o MSE para o grupo do treinamento (FIORIN *et al.*, 2011; GHAEDI; VAFAEI, 2017).

Outro parâmetro que pode ser utilizado para avaliar o desempenho da rede é o coeficiente de correlação (R), o qual é uma medida de associação linear entre os dados obtidos experimentalmente e os previstos pela RNA. Ao elevar-se o valor do coeficiente de correlação ao quadrado obtêm-se o coeficiente de determinação (R^2) (FIORIN *et al.*, 2011; GHAEDI; VAFAEI, 2017; PINHEIRO; RÜTHER; LOVATO, 2017).

Tabela 4 – Parâmetros preestabelecidos para RNA

Parâmetro	Definições
Quantidade de parâmetros de entrada	5
Quantidade de neurônios na camada oculta	4; 8; 16; 20; 40
Quantidade de neurônios na camada de saída	1
Função de ativação para camada oculta	Tangente sigmoide
Função de ativação para camada de saída	Purelin
Algoritmo	<i>Levenberg-Marquardt</i>
Critério de parada	Número de época ou medida do erro
Medida de erro	Erro quadrado médio (MSE)

Fonte: A autoria própria (2018).

O planejamento dos experimentos que foi utilizado para alimentar a RNA está listado na Tabela 5, sendo que 60% dos dados foram utilizados para treinamento, 20% para validação e 20% teste. Vale ressaltar que todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Tabela 5 - Planejamento dos experimentos para inserção em RNA

Experimento	pH	Tamanho da partícula (mm)	Quantidade biossorvente (g)	Tempo unidade (min)	Concentração de cor
1	2	0,5	0,6	1440	100%
2	3	0,5	0,6	1440	100%
3	4	0,5	0,6	1440	100%
4	5	0,5	0,6	1440	100%
5	6	0,5	0,6	1440	100%
6	7	0,5	0,6	1440	100%
7	8	0,5	0,6	1440	100%
8	9	0,5	0,6	1440	100%

Experimento	pH	Tamanho da partícula (mm)	Quantidade biossorvente (g)	Tempo unidade (min)	Concentração de cor
9	10	0,5	0,6	1440	100%
10	2	0,5	0,4	1440	100%
11	2	0,5	0,5	1440	100%
12	2	0,5	0,6	1440	100%
13	2	0,5	0,7	1440	100%
14	3	0,5	0,4	1440	100%
15	3	0,5	0,5	1440	100%
16	3	0,5	0,6	1440	100%
17	3	0,5	0,7	1440	100%
18	5	0,5	0,4	1440	100%
19	5	0,5	0,5	1440	100%
20	5	0,5	0,6	1440	100%
21	5	0,5	0,7	1440	100%
22	2	0,3	0,6	1440	100%
23	2	0,5	0,6	1440	100%
24	2	0,7	0,6	1440	100%
25	2	1	0,6	1440	100%
26	2	0,7	0,6	2	100%
27	2	0,7	0,6	4	100%
28	2	0,7	0,6	6	100%
29	2	0,7	0,6	8	100%
30	2	0,7	0,6	10	100%
31	2	0,7	0,6	15	100%
32	2	0,7	0,6	20	100%
33	2	0,7	0,6	40	100%
34	2	0,7	0,6	60	100%
35	2	0,7	0,6	90	100%
36	2	0,7	0,6	180	100%
37	2	0,7	0,6	240	100%
38	2	0,7	0,6	480	100%
39	2	0,7	0,6	1440	100%
40	2	0,7	0,6	2	60%
41	2	0,7	0,6	4	60%
42	2	0,7	0,6	6	60%
43	2	0,7	0,6	8	60%
44	2	0,7	0,6	10	60%
45	2	0,7	0,6	15	60%
46	2	0,7	0,6	20	60%
47	2	0,7	0,6	40	60%
48	2	0,7	0,6	60	60%
49	2	0,7	0,6	90	60%
50	2	0,7	0,6	180	60%
51	2	0,7	0,6	240	60%

Experimento	pH	Tamanho da partícula (mm)	Quantidade bioSORVENTE (g)	Tempo unidade (min)	Concentração de cor
52	2	0,7	0,6	480	60%
53	2	0,7	0,6	1440	60%
54	2	0,7	0,6	2	20%
55	2	0,7	0,6	4	20%
56	2	0,7	0,6	6	20%
57	2	0,7	0,6	8	20%
58	2	0,7	0,6	10	20%
59	2	0,7	0,6	15	20%
60	2	0,7	0,6	20	20%
61	2	0,7	0,6	40	20%
62	2	0,7	0,6	60	20%
63	2	0,7	0,6	90	20%
64	2	0,7	0,6	180	20%
65	2	0,7	0,6	240	20%
66	2	0,7	0,6	480	20%
67	2	0,7	0,6	1440	20%
68	2	0,7	0,6	180	100%
69	2	0,7	0,6	180	90%
70	2	0,7	0,6	180	80%
71	2	0,7	0,6	180	70%
72	2	0,7	0,6	180	60%
73	2	0,7	0,6	180	50%
74	2	0,7	0,6	180	40%
75	2	0,7	0,6	180	30%
76	2	0,7	0,6	180	20%
77	2	0,7	0,6	180	10%

Fonte: Autoria própria (2018).

Os dados de saída estimados pela rede foram comparados com os obtidos experimentalmente para avaliar o desempenho das topografias utilizadas para as RNA's.

4.6. ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO

Experimentos em fluxo contínuo foram realizados utilizando uma coluna de adsorção de leito fixo. A coluna empregada no estudo era de vidro, possuía 1 mm de diâmetro interno e 20 cm de altura, a qual foi preenchida com o BCM.

Após preencher a coluna, pedaços de fibra de poliéster foram utilizadas para manter o leito fixo e evitar o desenvolvimento de caminhos preferenciais

para o escoamento do efluente. O pH da solução e o tamanho de partícula empregados para o estudo em fluxo contínuo foram escolhidos com base nos dados previstos pela RNA, a qual indicou o pH 2 e o tamanho de partícula de 0,7 mm como sendo a melhor condição.

A vazão utilizada foi de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo ascendente por meio de uma bomba peristáltica da marca Tecmal. Amostras foram coletadas de tempos em tempos e a concentração de cor verdadeira do efluente foi determinada.

Com os dados coletados construiu-se uma curva de ruptura até a saturação da coluna, onde considera-se que a concentração do adsorvato na saída é equivalente a 95% da concentração inicial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo encontram-se os resultados obtidos para a caracterização dos adsorventes e do efluente bruto, bem como, todos os dados provenientes dos ensaios experimentais, os ajustes cinéticos e de equilíbrio, além dos resultados previstos pela RNA, com suas respectivas discussões.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

5.1.1. Análises físico-químicas

Os resultados da caracterização físico-química dos biossorventes BC e BCM estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Média dos resultados obtidos durante a caracterização físico-química da cana *in natura* e modificada quimicamente

Análise (%)	Bagaço da cana-de-açúcar <i>in-natura</i> (BC) (média ± desvio)	Bagaço da cana-de-açúcar modificada (BCM) (média ± desvio)
Teor de umidade	6,18 ± 0,04	3,89 ± 0,18
Teor de material volátil	89,96 ± 0,31	81,67 ± 0,27
Teor de cinzas	1,06 ± 0,02	0,84 ± 0,05
Teor de carbono fixo	2,80 ± 0,33	13,60 ± 0,43

Fonte: Autoria própria (2018).

A análise do percentual de umidade permite quantificar o teor de água existente no material após secagem em estufa. Nota-se que a quantidade de água presente no BC é superior ao BCM, isso pode ocorrer devido ao fato que o BC apresentou maiores teores de cinzas, que possuem caráter hidrofílico, adsorvendo preferencialmente a água (LOPES, C W *et al.*, 2013).

O teor de cinzas está relacionado com a quantidade de matéria inorgânica presente na amostra e comumente é utilizado como um indicador para a avaliação de qualidade de carvões ativados, sendo que a presença de cinzas prejudica o processo da adsorção, pois elas interferem na interação entre superfície adsorvente e o adsorvato (JAGUARIBE *et al.*, 2005; LOPES, C W *et al.*, 2013).

O percentual de cinzas encontrado para o BC (1,06%) está de acordo com os obtidos por Cueva-orjuela *et al.* (2017), para o bagaço da cana-de-açúcar *in-natura* de 0,83% e com os encontrados por Brandão *et al.* (2010)

equivalente a 1,3%. O teor de cinzas encontrado para o BCM (0,84%) também está de acordo com a literatura, sendo que Santos *et al.* (2011) constatou um teor de 1,1% para o bagaço da cana-de-açúcar tratado com ácido sulfúrico.

Nota-se que ocorreu uma pequena redução na concentração de matéria inorgânica do bioissorvente que foi tratado quimicamente com ácido sulfúrico em relação ao *in natura*, o que indica que parte das cinzas foram removidas com o tratamento ácido (LOPES, C W *et al.*, 2013).

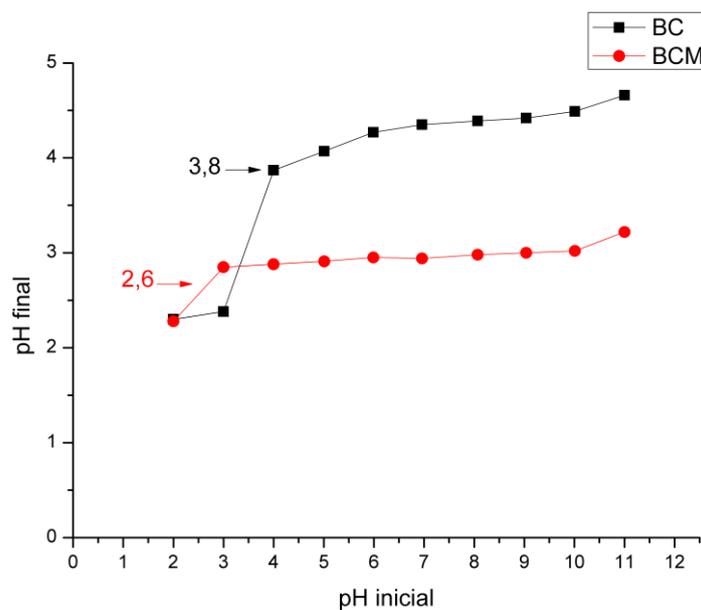
O teor de material volátil é uma variável que está inversamente relacionada com o teor de carbono fixo, sendo que quanto mais alto o nível de teor de matéria volátil maior o potencial de queima do material e quanto mais alto o teor de carbono fixo mais lento é a combustão do material (AVELAR *et al.*, 2016). Desta forma, nota-se que o BC possui um potencial de queima superior ao BCM, pois apresentam teores de matéria volátil de 89,96% e 81,67%, respectivamente.

5.1.2. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero corresponde ao valor de pH no qual a carga de superfície do material adsorvente é neutro, ou seja, o número de sítios positivos e negativos é igual. São os grupos funcionais do material que influenciam o pH_{PCZ} do adsorvente (CUEVA-ORJUELA; HORMAZA-ANAGUANO; MERINO-RESTREPO, 2017).

Na Figura 7 estão apresentados os valores obtidos de ponto de carga zero para o BC e BCM, que foram de 3,8 e 2,6, respectivamente. Nota-se que o tratamento químico realizado contribuiu para a acidez do material. Quando a solução estiver abaixo dos pontos de carga zero a superfície dos materiais estarão carregadas positivamente, no entanto, se estiver acima desse valor a superfície estará carregada negativamente.

Figura 7 - Ponto de carga zero para BC e BCM



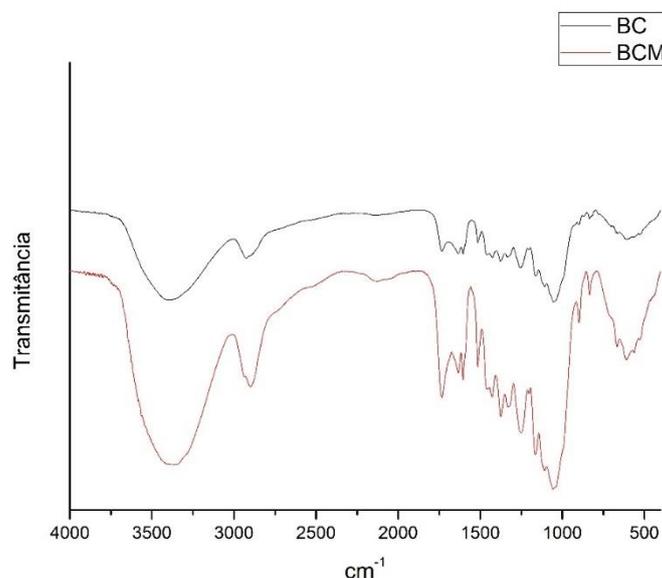
Fonte: Autoria própria (2018).

5.1.3. Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise FT-IR tem sido vastamente empregada em pesquisas que utilizam materiais ricos em celulose, tendo em vista que esta análise permite fáceis e rápidas observações com relação a mudanças na estrutura química de materiais durante tratamentos químicos (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). Na Figura 8 ilustra-se os espectros de FT-IR para o bagaço da cana-de-açúcar *in natura* (BC) e tratado quimicamente com ácido sulfúrico (BCM).

Em meio a Tabela 7 encontram-se as posições das bandas encontradas na análise FT-IR para o BC e BCM, com suas respectivas atribuições e espécie químicas.

Figura 8 - Espectros de absorção FT-IR para a bagaço da cana-de-açúcar in natura (BC) e tratado quimicamente com ácido sulfúrico (BCM)



Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 7 – Bandas do espectro FT-IR para BC e BCM

BC cm ⁻¹	BCM cm ⁻¹	Atribuição	Espécie química	Referência
3394	3384	Vibração de grupos hidroxila O-H	Celulose	(MANDAL; CHAKRABARTY, 2011)
2924 1733	2899 1732	Estiramento de C-H Vibrações dos grupos acetil, éster e carboxílico	Grupos CH ₂ e CH ₃ Hemiceluloses e ligninas	(ZHANG, ZHANYING <i>et al.</i> , 2011) . (KUMAR <i>et al.</i> , 2014; MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; RODRIGUES, 2012; ZHANG, ZHANYING <i>et al.</i> , 2011)
1635	1635	Deformação angular de H-O-H	Água	(KUMAR <i>et al.</i> , 2014)
1605	1605	Anéis aromáticos	Lignina	(MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; RODRIGUES, 2012).
1515	1518	Anéis aromáticos	Lignina	(RODRIGUES, 2012) (WALBERT CHRISOSTOMO, 2015)
1457	1463	(1465 -1430) Deformação C-H em ligninas e carboidratos	Lignina	(RODRIGUES, 2012) (WALBERT CHRISOSTOMO, 2015)
1426	1428	(1465 -1430) Deformação C-H em ligninas e carboidratos	Celuloses, hemiceluloses e ligninas	(RODRIGUES, 2012) (WALBERT CHRISOSTOMO, 2015)
1377	1374	Deformação C-H em ligninas e hemicelulose	Celuloses, hemiceluloses e ligninas	(RODRIGUES, 2012) (WALBERT CHRISOSTOMO, 2015)
1329	1328	Vibrações de C-O em anéis de ligninas	Celuloses, hemiceluloses e ligninas	(RODRIGUES, 2012) (WALBERT CHRISOSTOMO, 2015)
1258	1252	estiramento de C-O-	Hemiceluloses e	(RODRIGUES, 2012)

BC cm ⁻¹	BCM cm ⁻¹	Atribuição	Espécie química	Referência
1163	1164	C de éter Estiramento	ligninas Celuloses e hemiceluloses	(RIBEIRO <i>et al.</i> , 2017) (PASTORE <i>et al.</i> , 2008; RODRIGUES, 2012)
1108	1108	Grupos de alcoóis	Celulose	(SILVA, LÍCIA APARECIDA DA, 2015)
1053	1055	Vibrações C-O	Celuloses e hemiceluloses, lignina	(RODRIGUES, 2012) (SILVA, W L L; OLIVEIRA, 2012)
898	898	Deformação C-H em celulose	Celulose	(RODRIGUES, 2012) (WALBERT CHRISOSTOMO, 2015)
834	834	Ligação glicosídica	Celulose	(RODRIGUES, 2012)
664	666	C-H deformação fora do plano	-	(MARIELEN COZER RIBAS, 2016) (FERREIRA; DINIZ; MATTOS, 2018)
607	609	C-H deformação fora do plano	-	(MARIELEN COZER RIBAS, 2016) (FERREIRA; DINIZ; MATTOS, 2018)

Fonte: Autoria própria (2018).

Nota-se que a localização das bandas para as amostras antes e após o tratamento são bem similares, indicando bandas características dos mesmos grupos funcionais, variando apenas a intensidade dos mesmos. A diferença nas amplitudes pode ter ocorrido devido ao espalhamento da radiação eletromagnética, tal como também foi observado nos estudos de Rodrigues (2012) para a cana-de-açúcar. O espalhamento pode ocorrer quando o comprimento da onda incidente é equivalente ao tamanho da fibra.

A ocorrência de bandas na faixa de 3500 a 3200 cm⁻¹ indica a vibração de grupos hidroxila (OH), os quais encontram-se associados a moléculas de celulose (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). Já as bandas em 2899 e 2924 cm⁻¹ são características de um estiramento de C-H, sendo que, vibrações na faixa de 2930-2920 cm⁻¹ frequentemente associam-se ao estiramento assimétrico do grupamento metileno (CH₂) (ZHANG, ZHANYING *et al.*, 2011).

Bandas 1732 e 1733 cm⁻¹ estão relacionadas a vibrações dos grupos acetil, éster e carboxílico presentes nas hemiceluloses e ligninas da cana-de-açúcar (KUMAR *et al.*, 2014; MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; RODRIGUES, 2012; ZHANG, ZHANYING *et al.*, 2011). A banda 1635 cm⁻¹ está associada a moléculas de água adsorvidas na amostra (KUMAR *et al.*, 2014).

No comprimento de onda equivalente a 1605 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} encontram-se uma banda que pode estar correlacionado com anéis aromáticos presentes na lignina (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; RODRIGUES, 2012; WALBERT CHRISOSTOMO, 2015).

A faixa que varia entre 1800 e 800 cm^{-1} é atribuída de forma geral a carboidratos (hemiceluloses e celulose) e as ligninas, os quais são característicos da cana-de-açúcar (BRANDÃO *et al.*, 2010; WALBERT CHRISOSTOMO, 2015).

As deformações fora do plano encontram-se em regiões de bandas complexas, que se tornam de difícil análise (FERREIRA; DINIZ; MATTOS, 2018; GAMBARATO, 2014; OLIVEIRA, FERNANDA DE CARVALHO, 2015).

Os grupos funcionais apresentados no FTIR estão em acordo com os dados presentes na literatura, os quais citam que a cana é composta principalmente por celulose, lignina e hemicelulose (BRANDÃO *et al.*, 2010).

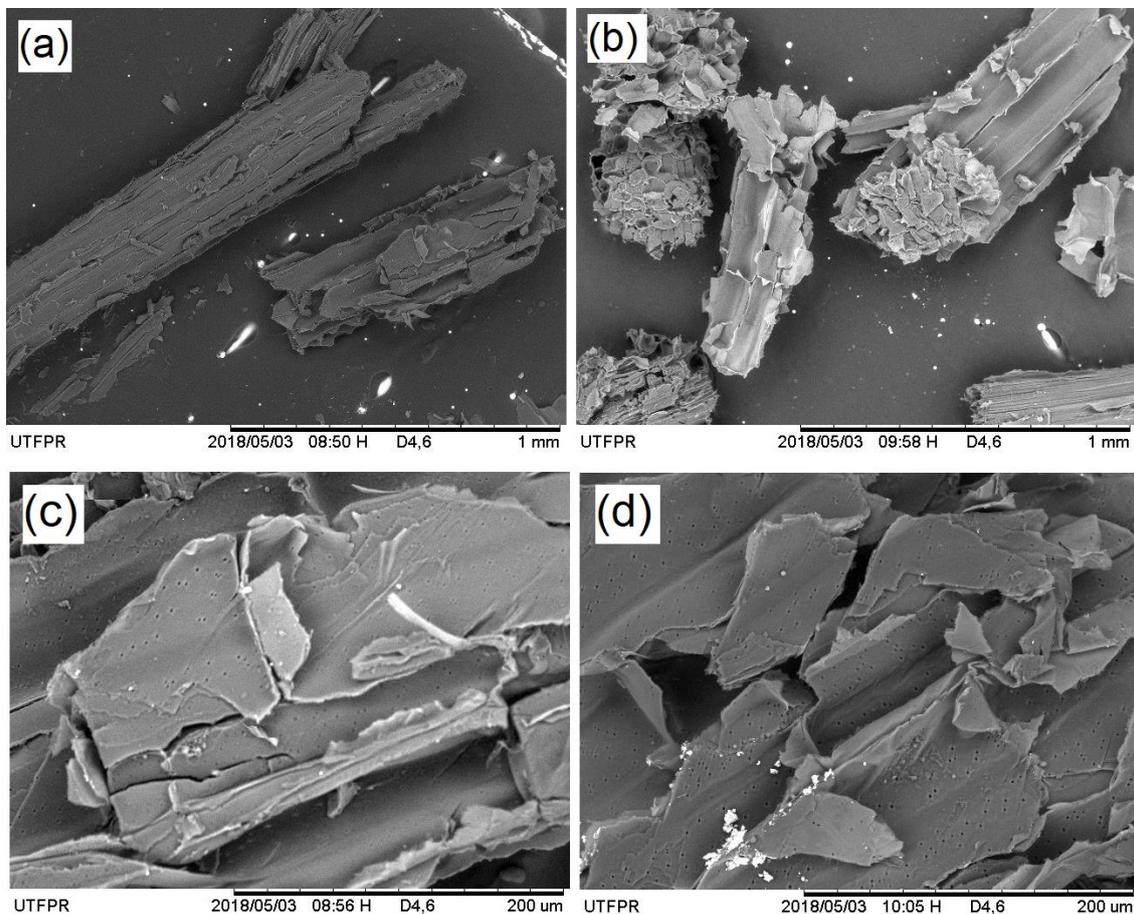
5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Estudou-se a morfologia dos materiais adsorventes por meio das imagens obtidas no MEV. Para tanto, a Figura 9 (a) e (b) mostra as imagens de MEV em 1 mm do bagaço de cana *in natura* e do bagaço de cana tratados quimicamente com ácido sulfúrico, respectivamente, enquanto a Figura 9 (c) e (d) mostra as imagens de MEV em 200 μm do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e do bagaço de cana tratados quimicamente com ácido sulfúrico, respectivamente.

Verifica-se que a amostra BC possui uma estrutura fibrosa, sendo que cada fibra é composta por microfibras, tal aspecto também foi observado para a cana-de-açúcar utilizada nos estudos de Sharma e Kaur (2011).

De acordo com Rahimi Kord Sofla *et al.* (2016) a superfície lisa das fibras do bagaço é devido a presença de componentes como a lignina, ceras e óleos. Já, a formação das camadas compactadas ocorre pela presença de celulose (DEZHAMPANAH; MOUSAZADEH; MOUSAZADEH, 2014; SHARMA; KAUR, 2011).

Figura 9 - Micrografia do bagaço da cana-de-açúcar: (a) bagaço da cana-de-açúcar *in natura* em escala de 1 mm (b) bagaço da cana-de-açúcar depois do tratamento químico em escala de 1 mm; (c) bagaço da cana-de-açúcar *in natura* em escala de 200 μm ; (d) bagaço da cana-de-açúcar depois do tratamento químico em escala de 200 μm



Fonte: Autoria própria (2018).

A maior alteração na morfologia do material observada após o tratamento químico foi a degradação parcial da estrutura fibrosa da cana na direção axial, tal como representado na Figura 9 (b). Esse processo também foi relatado nos estudos de Cruz *et al.*, (2018) além de Mandal e Chakrabarty (2011), os quais afirmam que o tratamento químico provoca alterações na matriz lignocelulósica.

A degradação da estrutura fibrosa do adsorvente promove o aumento da área de contato do material, bem como a ampliação do número de poros, o que pode contribuir com a capacidade de remoção de corantes (SILVA, W L L; OLIVEIRA, 2012).

5.1.5. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (BET/BJH)

Na Tabela 8 encontram-se os valores da área superficial, volume total e diâmetro dos poros obtidos com as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET/ BJH) para os bioissorventes BC, BCM e BCM após o processo de adsorção.

Tabela 8 - Resultados obtidos através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET/ BJH) para a os bioissorventes BC, BCM e BCM após processo de adsorção

Adsorvente	BC	BCM	BCM após adsorção
Área Superficial (BET) (m ² .g ⁻¹)	3,459	2,629	5,862
Área Superficial (BJH) (m ² .g ⁻¹)	3,012	4,111	4,460
Volume Total dos Poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,005	0,006	0,008
Volume dos microporos (cm ³ .g ⁻¹)	0,0011	0,0003	0,0019
Diâmetro médio dos Poros (Å)	15,723	17,837	15.595
	(microporos)	(microporos)	(microporos)
Distribuição dos poros da partícula (Å)	15,723 - 462,16	15,867 - 425,57	15,595 -428,03

Fonte: Aatoria própria (2018).

Nota-se que a área superficial pelo método BJH do material aumentou após o tratamento químico, bem como o volume de poros, no entanto, a área superficial pelo método BET foi reduzida após o tratamento químico, o que também foi observado nos estudos de Srilajan, Janpattanapong e Piyamongkala (2014) utilizando tratamento químico com alumínio.

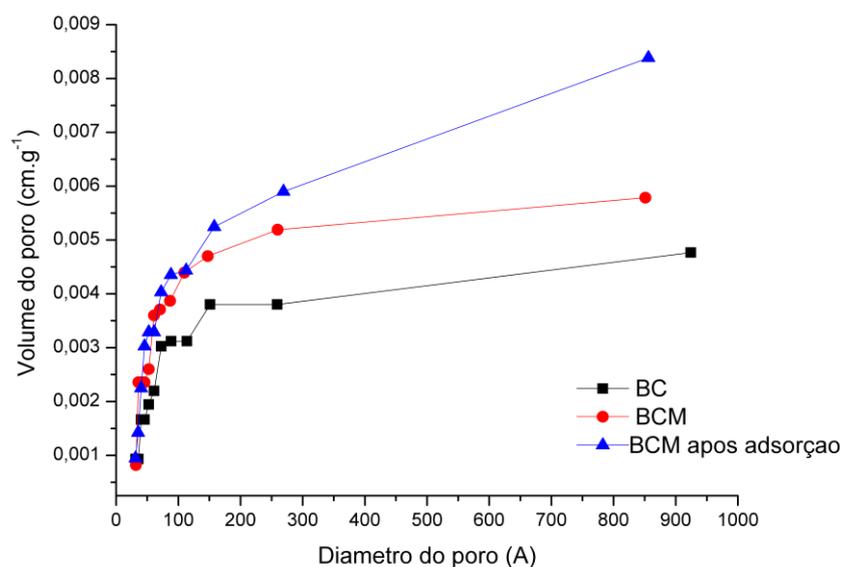
O modelo BET baseia-se em pressupostos de adsorção em monocamada, o que torna sua aplicação limitada (SING, KENNETH, 2001). Os materiais bioissorventes, como a bagaço da cana-de-açúcar apresentam adsorção em múltiplas camadas, logo, o cálculo superficial pelo método BET pode não estar sendo representado de forma satisfatória.

Srilajan, Janpattanapong e Piyamongkala (2014) encontraram um volume total de poros equivalente a 0,0043 cm³.g⁻¹ para a cana-de-açúcar, bem semelhante ao obtido na análise para o BC (0,005 cm³.g⁻¹). No entanto, a área superficial BET do BC (3,012 m².g⁻¹) foi superior ao encontrado pelo referido autor (0,43 m².g⁻¹), o que é um bom indício, pois quanto maior a área de contato, maior o potencial de remoção do adsorvato.

Um aumento na área superficial BET e no volume de poros após o processo de adsorção pode ter ocorrido porque o pH do efluente estava mais ácido que o pH da superfície, limpando-a de algumas estruturas, como celulose e ligninas. Ao mesmo tempo, outros compostos podem ter carregado a superfície do material, como os corantes.

A IUPAC classifica poros com larguras inferiores a 2 nm como microporos (SING *et al.*, 1985), logo, as três amostras do material apresentaram estrutura microporosa. No entanto, com o auxílio da Figura 10, a qual apresenta a distribuição do tamanho dos poros nos materiais BC, BCM e BCM após a adsorção, percebe-se que os biossorventes são compostos principalmente por mesoporos, tendo em vista que a maioria dos poros se concentram na região de 50 e 150 .

Figura 10 – Distribuição de tamanho dos poros para BC, BCM e BCM após adsorção



Fonte: Autoria própria (2018).

5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE TÊXTIL

A Tabela 9 apresenta o resultado das análises físico-químicas do efluente bruto. O pH do efluente (7,32), bem como, sua temperatura (27,5 °C) estão de acordo com o estipulado pela Resolução n° 430/2011, a qual designa um pH entre 5 e 9 e temperatura inferior a 40°C. Valor semelhante foi

encontrado nos estudos de Ahmad e Hameed (2009), os quais, constataram um pH na faixa de 7-8.

Tabela 9 - Caracterização do efluente

Parâmetro	Resultado
pH	7,32
Temperatura (°C)	27,5
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	287,8
DQO (mg.L ⁻¹)	439,50
Sólidos Suspensos Totais (mg.L ⁻¹)	87,0
Sólidos Totais Dissolvidos (mg.L ⁻¹)	2035,0
Turbidez (NTU)	236
Cor verdadeira (mg PtCo.L ⁻¹)	2155

Fonte: Aatoria própria (2018).

Nota-se que os valores de DBO₅ (287,8 mg.L⁻¹) e DQO (439,50 mg.L⁻¹) estão acima do estipulado pela Resolução CEMA 070/09 - Anexo 7, tendo em vista que para se lançar um efluente têxtil em um corpo hídrico os valores máximos para a DBO₅ e DQO devem ser 50 mg.L⁻¹ e 200 mg.L⁻¹, respectivamente. Quanto mais semelhantes os valores das DBO₅ forem da DQO maior será a degradabilidade do efluente (PIZATO *et al.*, 2017).

Pizato *et al.* (2017) também estudou um efluente têxtil proveniente da região Sudoeste do Paraná, o qual, de forma análoga, apresentou elevados teores de DBO₅ e DQO, equivalentes a 328 mg.L⁻¹ e 629 mg.L⁻¹, respectivamente. Stroher *et al.* (2012) encontrou valores de 387 mg.L⁻¹ para a DBO₅ e 1210 mg.L⁻¹ para a DQO, esses níveis também estão acima dos estipulados pela legislação.

A DBO expressa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica presente em uma amostra líquida, ela é realizada por meio de processos bioquímicos aeróbicos, sendo que altos níveis de DBO₅ podem estar correlacionados com a presença de sabões, surfactantes e demais compostos orgânicos utilizados principalmente durante a lavagem dos tecidos (PIZATO *et al.*, 2017).

A DQO representa a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar quimicamente a matéria orgânica presente na amostra, esse método não requer a utilização de micro-organismos e pode estar associado as impurezas geradas na lavagem (BELTRAME, 2000; PIZATO *et al.*, 2017).

Observou-se altos teores de sólidos dissolvidos totais (2035 mg.L^{-1}), o que pode estar atrelado a grande quantidade de sais dissolvidos que são utilizados durante o ciclo produtivo, como é o caso dos cloretos (PIZATO *et al.*, 2017).

Associa-se a turbidez de um efluente com os sólidos suspensos, os quais são gerados principalmente durante a estonagem do jeans (RIBEIRO, 2010). A Resolução CONAMA 357/2005 estipula a turbidez como um índice para a qualidade da água, de forma que o maior nível de turbidez é de 100 UNT, para águas doces de classe 2 e 3. Barroso Salgado *et al.* (2009) verificou uma turbidez equivalente a 228,8 UNT, bem semelhante ao encontrado no efluente real do presente estudo (236 UNT).

Com relação a cor, as Resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011 não estabelecem um limite para o lançamento de efluentes, no entanto, a referida legislação deixa claro que o efluente não deve causar modificações no corpo receptor. A cor verdadeira é utilizada como um índice para a qualidade da água, onde a Resolução CONAMA 357/2005 estabelece que a cor máxima que pode ser obtida é equivalente a 75 PtCo.L^{-1} , para água doce classe 2.

Verifica-se que o efluente analisado no presente estudo possui uma forte coloração, equivalente a 2155 PtCo.L^{-1} , o que pode estar associado aos corantes utilizados na etapa de tingimento. A maior absorção encontrada no espectro de varredura para as regiões do UV-VIS foi de 0,397, em comprimento de onda de 580 nm.

5.3. ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM BATELADA

5.3.1. Avaliação do tratamento químico

Por meio do planejamento experimental estudou-se a influência do tratamento químico dos biossorbentes e de dois níveis de pH da solução sobre a remoção de cor verdadeira do efluente têxtil utilizando-se o processo de adsorção bagaço da cana-de-açúcar. A cor inicial do efluente foi equivalente a $1870 \text{ PtCo. L}^{-1}$.

Utilizou-se 0,6 g de biossorbente no tamanho de 0,5 mm e 24 h de adsorção. Os resultados experimentais se encontram na Tabela 10.

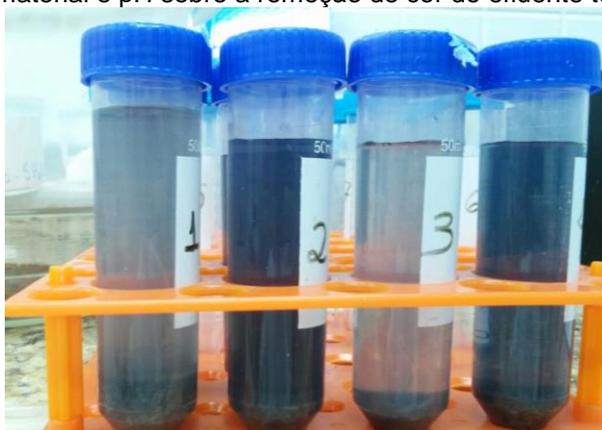
Tabela 10 - Resultado do planejamento fatorial 2^2 para estudo da remoção de cor com bagaço da cana-de-açúcar. (Resposta: % Remoção de cor do efluente real, PtCo.L⁻¹)

Variáveis		Nível 1	Nível 2	
pH		2	10	
H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)		Presente	Ausente	
		Variáveis Independentes		Variável Resposta
Experimento	Replicata	pH	H ₂ SO ₄	Remoção de cor (%)
1	1	2	Ausente	59,91
2	1	10	Ausente	39,57
3	1	2	Presente	73,74
4	1	10	Presente	38,13
5	2	2	Ausente	66,79
6	2	10	Ausente	39,19
7	2	2	Presente	72,26
8	2	10	Presente	35,81

Fonte: Autoria própria (2018).

Pode-se observar com o auxílio da Tabela 10 que as melhores condições para a remoção de cor verdadeira do efluente real com o bagaço da cana-de-açúcar foram encontradas nos experimentos 3 e sua replicata 7, onde o pH da solução era 2 e a cana havia recebido tratamento químico, com remoções de cor superiores a 70%. A Figura 11 demonstra o resultado dos experimentos realizados para a avaliação de remoção de cor do efluente têxtil.

Figura 11 - Imagem do resultado obtido para os experimentos da avaliação do tratamento químico do material e pH sobre a remoção de cor do efluente têxtil



Fonte: Autoria própria (2018).

Realizou-se uma análise de variância (ANOVA) para um nível de significância (α) de 5%, com o intuito de verificar se os valores de pH estudados comportam-se de formas distintas sobre o percentual de remoção, e se essa diferença é significativa (α de 5%), também foi analisado se tratamento químico do material adsorvente influencia na capacidade de remoção de cor e se a combinação entre pH da solução e tratamento químico influenciam sobre a variável resposta, todos esses resultados encontram-se na Tabela 11.

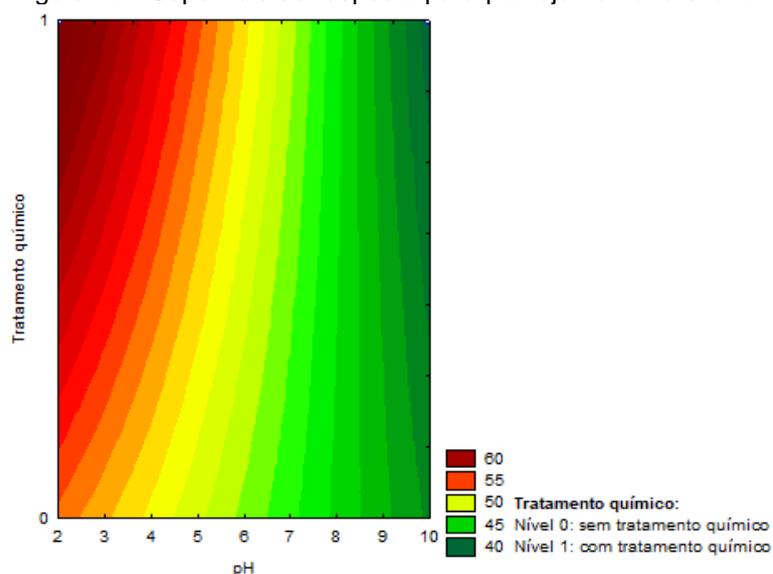
Tabela 11 - Análise de Variância (ANOVA) para planejamento fatorial 2². Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, quantidade de adsorvente 0,6 g, 24 h de adsorção e cor inicial do efluente 1870 PtCo. L⁻¹

Fonte de variação (FV)	Graus de liberdade (GL)	Soma dos quadrados (SQ)	Quadrados Médios (QM)	F calculado	<i>p valor</i>	
pH	1	1800	1800	261,57	0,00	**
Tratamento químico	1	26,21	26,21	3,81	0,12	
pH e Tratamento químico	1	72,72	72,72	10,57	0,03	**
Erro	4	27,53	6,89			

** Resultados significativos a um nível de confiança de 95%.

Fonte: Autoria própria (2018).

Com o auxílio da ANOVA presente na Tabela 11 percebe-se que o pH da solução influenciou de maneira significativa no processo de adsorção, logo, o efeito do pH 2 difere estatisticamente em um α de 5% do pH 10, sendo que a solução ácida é mais eficiente. A combinação entre o pH e tratamento químico do material também foi significativa sobre o processo de remoção de cor, em consonância com tal afirmação, a Figura 12 demonstra que o ponto ótimo de adsorção é obtido pela combinação do pH 2 e material com tratamento químico.

Figura 12 - Superfície de resposta para planejamento fatorial 2²

Fonte: Autoria própria (2018).

Como comprovou-se que a melhor combinação experimental é solução ácida e material tratado com ácido sulfúrico, os próximos experimentos utilizaram essas condições.

5.3.2. Efeito do pH

O estudo do efeito do pH da solução sobre a remoção de cor verdadeira do efluente com o BCT foi realizado para uma dosagem de 0,6 g de adsorvente, tamanho de partícula de 0,5 mm e 24 h de adsorção. O pH do efluente variou entre 2 e 10. Vale ressaltar que para a realização do estudo do efeito levou-se em consideração a variação da cor inicial do efluente, pois ao realizar-se a duplicata notou-se que a cor inicial do efluente modificava.

De acordo com a análise de variância (ANOVA) demonstrada na Tabela 12, verificou-se que os níveis estudados para a variável pH apresentaram diferença significativa para um $\alpha = 5\%$, isso quer dizer que os níveis estudados para o pH causam efeitos distintos sobre o percentual de remoção de cor do efluente.

Tabela 12 - Análise de Variância (ANOVA) para efeito do pH. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, quantidade de adsorvente 0,6 g e 24 h de adsorção

Fonte de variação (FV)	Graus de liberdade (GL)	Soma dos quadrados (SQ)	Quadrados Médios (QM)	F calculado	p valor	
pH	8	14277,16	1784,64	28,11	0,00	**
Cor inicial (PtCo.L ⁻¹)	1	657,88	657,88	10,36	0,01	**
Erro	8	507,84	63,48			

** Resultados significativos a um nível de confiança de 95%.

Fonte: Aatoria própria (2018).

Por meio do Teste de *Tukey* (Tabela 13), dividiu-se os níveis de pH em grupos homogêneos, sendo que o critério para a formação dos grupos foi o percentual de remoção que cada pH apresentava. Quando os percentuais de remoções foram semelhantes a um $\alpha = 5\%$ os valores de pH foram colocados no mesmo grupo, recebendo uma letra em comum, o que permitiu concluir que tais níveis de pH se comportavam da mesma forma para a remoção de cor.

Para tanto, com o auxílio do Teste de *Tukey* pode-se verificar que os percentuais de remoção de cor verdadeira para o efluente ajustado em pH 2 (71,31%) se assemelha ao percentual de remoção para o pH 3 (62%), sendo estes níveis de pH classificados no mesmo grupo, recebendo a letra “a”. O grupo “a” foi o que apresentou os melhores percentuais de remoção de cor. Nota-se que como o pH 2 não apresentou diferença estatística do pH 3, então pode-se ajustar o pH do efluente em 3 para a remoção de cor, desta forma foi utilizado menos reagente no tratamento do efluente.

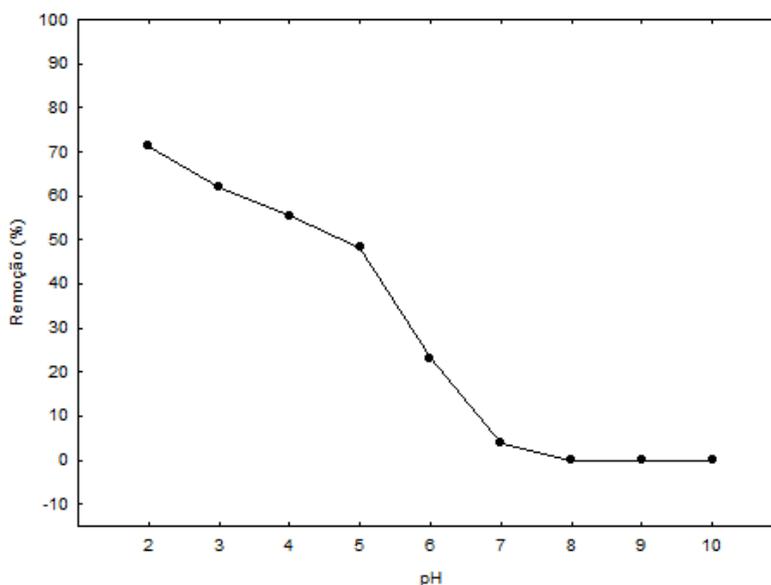
Tabela 13 - Grupos homogêneos do teste de *Tukey* avaliação do efeito dos diferentes pHs. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, quantidade de adsorvente 0,6 g e 24 h de adsorção

pH	Médias de Remoção de Cor (%) e Desvio Padrão	Grupo <i>Tukey</i>
2	71,31 ± 13,56	a
3	62,00 ± 16,66	a
4	55,40 ± 10,11	ab
5	48,30 ± 9,02	ab
6	23,09 ± 22,16	bc
7	3,84 ± 5,43	c
8	0,00 ± 0,00	c
9	0,00 ± 0,00	c
10	0,00 ± 0,00	c

Fonte: Aatoria própria (2018).

A Figura 13 apresenta as médias percentuais para remoção de cor do efluente no estudo do pH, por meio dessa figura é possível observar que o máximo de remoção de cor ocorre em pH 2 e 3. O pH da solução pode alterar a carga presente na superfície do material adsorvente, sendo que com a diminuição do pH, abaixo do ponto de carga zero, a quantidade de íons H^+ aumenta, tornando a superfície do material carregada positivamente.

Figura 13 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função do pH da solução. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, quantidade de adsorvente 0,6 g e 24 h de adsorção



Fonte: Autoria própria (2018).

O bagaço da cana-de-açúcar por ser constituído basicamente de lignocelulose possui muitos grupos carboxila e hidroxila (ZHANG, ZHANYING *et al.*, 2011), que em condições ácidas acabam protonados, possibilitando que as cargas do adsorvente interajam com os corantes carregados negativamente (JESUS, 2010). Assim, quando o pH da solução é elevado diminui-se as atrações eletrostáticas entre o BCT e os corantes presentes no efluente, resultando em uma redução na remoção de cor (EL-AZIZ A. SAID *et al.*, 2012; ZHANG, ZHANYING *et al.*, 2011).

Ahmad e Hameed (2009) também estudaram a remoção de cor de um efluente real, sendo que o material utilizado foi o bambu. Os resultados demonstram que a faixa de pH 2-4 foi a que apresentou os melhores percentuais de remoção, variando entre 71% e 55%.

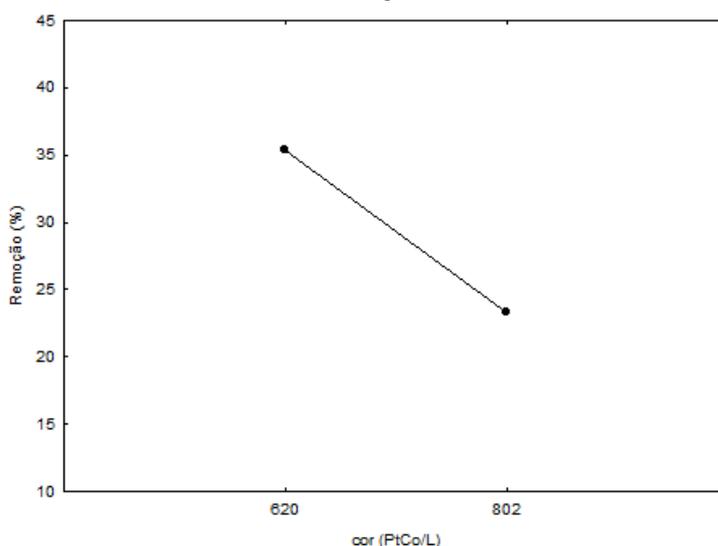
Com o auxílio da ANOVA da Tabela 12 também foi possível verificar que a cor inicial do efluente variou de acordo com o dia que análise do pH foi realizada, sendo que essa variação da cor foi significativa. Por meio da Tabela 14 pode-se concluir que em dias onde a cor do efluente foi menor os percentuais de remoção de cor foram maiores, esse resultado também pode ser observado com o auxílio da Figura 14.

Tabela 14 - Grupos homogêneos do teste de *Tukey* avaliar o efeito das diferentes cores iniciais do efluente utilizadas no teste de pH. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, quantidade de adsorvente 0,6 g e 24 h de adsorção

Cor inicial (PtCo.L ⁻¹)	Médias de Remoção de Cor (%) e Desvio Padrão	Grupo <i>Tukey</i>
619,93	35,37 ± 33,89	a
802,05	23,28 ± 26,44	b

Fonte: A autoria própria (2018).

Figura 14 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função da cor inicial do efluente. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, quantidade de adsorvente 0,6 g e 24 h de adsorção



Fonte: A autoria própria (2018).

5.3.3. Efeito da quantidade de biossorvente

A análise para avaliar o efeito da dosagem de BCT sobre a remoção de cor verdadeira do efluente foi realizada para um tamanho de partícula de 0,5 mm, 24 h de adsorção e pH da solução ajustado em 2. Averiguou-se que a cor inicial do efluente durante a primeira duplicata era equivalente a 775,20 PtCo.L⁻¹ e durante a segunda duplicata 863,92 PtCo.L⁻¹.

Com o auxílio da ANOVA exposta na Tabela 15 verificou-se que as quantidades de biossorvente testadas não diferiram estatisticamente para um α

= 5%, no entanto, por meio da Figura 15 observa-se que os melhores percentuais de remoção foram obtidos com a utilização de 0,6 g de BCT (85,7%), mesmo essa quantidade não diferindo estatisticamente das demais.

A ausência de diferença estatística entre as quantidades de adsorvente testadas pode ter ocorrido porque as faixas utilizadas são muito próximas. Normalmente com o aumento da dosagem do adsorvente eleva-se a área superficial e conseqüentemente a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção (ZHANG, ZHANYING *et al.*, 2011).

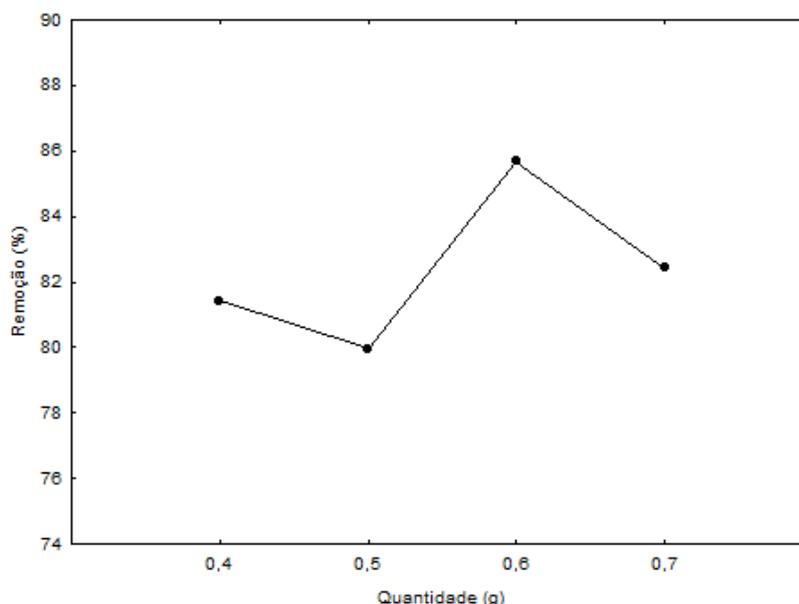
Tabela 15 - Análise de Variância (ANOVA) para estudo da influência da quantidade de adsorvente em função do pH da solução na remoção de cor. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, pH 2 e 24 h de adsorção

Fonte de variação (FV)	Graus de liberdade (GL)	Soma dos quadrados (SQ)	Quadrados Médios (QM)	F calculado	p valor
Quantidade (g)	3	35,23	11,74	6,39	0,08
Cor (PtCo.L ⁻¹)	1	6,84	6,84	3,72	0,14
Erro	3	5,51	1,84		

** Resultados significativos a um nível de confiança de 95%.

Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 15 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função da quantidade de adsorvente utilizado. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, pH 2 e 24 h de adsorção

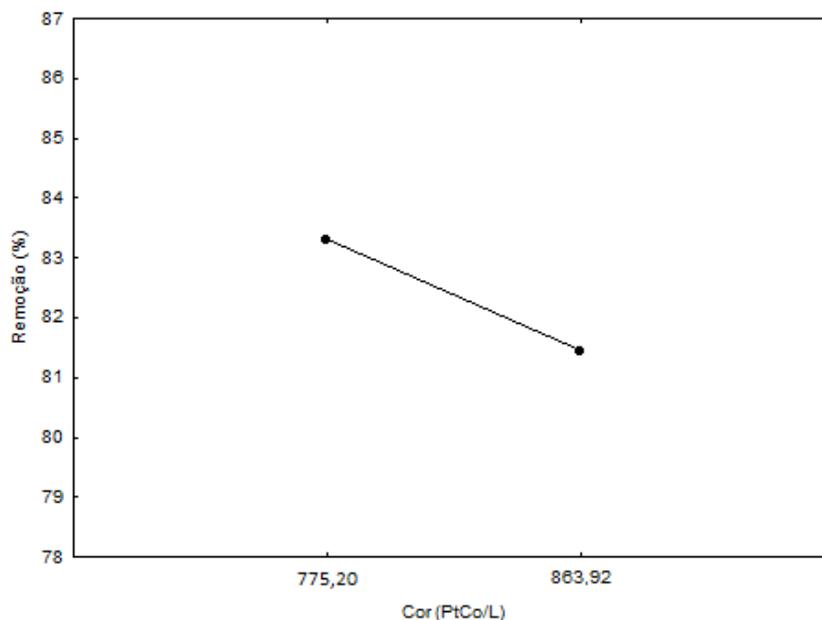


Fonte: Autoria própria (2018).

Na Tabela 15 pode notar-se que a variação na cor inicial do efluente também não foi significativa, no entanto, por meio da Figura 16 pode-se

observar que as melhores remoções ocorreram quando a cor do efluente era menor.

Figura 16 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função da cor inicial do efluente durante a realização das duplicatas para o teste da quantidade de material. Teste realizado para tamanho de partícula 0,5 mm, pH 2 e 24 h de adsorção



Fonte: Autoria própria (2018).

5.3.4. Efeito do tamanho da partícula adsorvente

Para avaliar o efeito do tamanho da partícula sobre o percentual de remoção de cor do efluente utilizou-se 0,6 g do material, 24 h de adsorção e pH 2. A cor inicial do efluente para a primeira duplicata era equivalente a 867 PtCo.L⁻¹ e durante a segunda duplicata 1044 PtCo.L⁻¹.

Por meio da ANOVA apresentada na Tabela 16, verifica-se que os tamanhos de partículas estudados diferiram estaticamente para um $\alpha = 5\%$. O Teste de *Tukey* expresso na Tabela 17 contribui com esse resultado, indicando quais tamanhos apresentaram diferença estatística para os percentuais de remoção de cor, em um $\alpha = 5\%$. O tamanho de partícula que resultou melhores % de remoção foi a partícula de 0,7 mm (Figura 17), com uma remoção média de 78,70%, o que resulta uma coloração final ao efluente equivalente a 407 PtCo.L⁻¹.

Tabela 16 - Análise de Variância (ANOVA) para estudo da influência do tamanho de partícula em função do pH da solução na remoção de cor. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2

Fonte de variação (FV)	Graus de liberdade (GL)	Soma dos quadrados (SQ)	Quadrados Médios (QM)	F calculado	p valor
Tamanho de partículas	3	44,51	14,84	13,04	0,03 **
Cor (PtCo.L ⁻¹)	1	3,39	3,39	2,98	0,18
Erro	3	3,41	1,14		

** Resultados significativos a um nível de confiança de 95%.

Fonte: Autoria própria (2018).

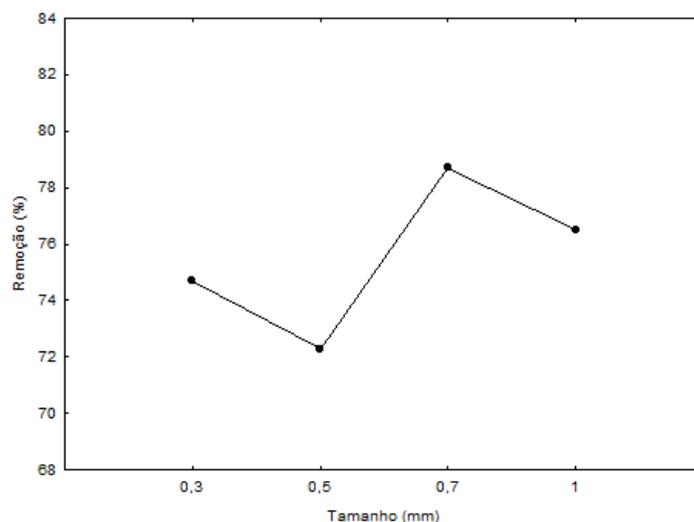
Para que a área de contato de um adsorvente aumente é necessário que o tamanho da partícula diminua e o número de poros aumente (LOPES, MAYARA SAKAMOTO, 2017), transformando poros de grande diâmetro em uma grande quantidade de poros menores (PAZIANI *et al.*, 2003). No entanto, quando o tamanho da molécula do adsorbato é muito grande, como nos casos dos corantes, os pequenos poros não conseguem reter os poluentes, gerando um decréscimo na adsorção (NIEDERSBERG; ADSORÇÃO; CARVÃO, 2012).

Tabela 17 - Grupos homogêneos do teste de Tukey ($\alpha=0,5\%$) para variação do tamanho de partícula. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2

Tamanho de partícula (mm)	Médias de Remoção de Cor (%) e Desvio Padrão	Grupo Tukey
0,3	74,70 ± 1,62	ab
0,5	72,28 ± 0,36	a
0,7	78,70 ± 1,96	b
1	76,51 ± 0,47	ab

Fonte: Autoria própria (2018).

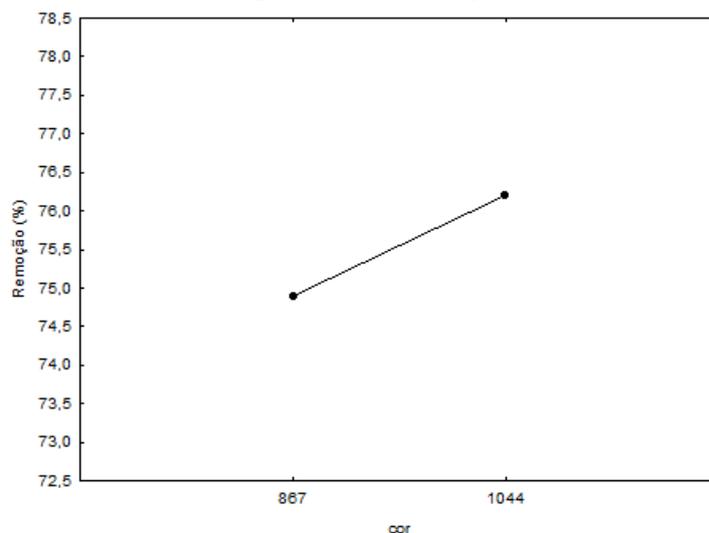
Figura 17 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função do tamanho de partícula. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2



Fonte: Autoria própria (2018).

A variação na cor inicial do efluente não apresentou diferença significativa, esse resultado pode ser encontrado na Tabela 16. Mesmo essa diferença não sendo significativa, percebe-se com o auxílio da Figura 18 que quando a cor inicial do efluente era menor os percentuais de remoção de cor também foram menores.

Figura 18 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função da cor inicial do efluente durante a realização das duplicatas para o teste do tamanho de partícula. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2



Fonte: Autoria própria (2018).

5.3.5. Efeito do tempo - cinética de adsorção

O percentual de remoção de cor verdadeira do efluente foi verificado para determinados tempos de contato, sendo que a quantidade de material utilizado foi 0,6 g, tamanho de partícula de 0,7 mm e pH 2.

A Tabela 18 revela que os tempos testados apresentaram diferença estatística com relação ao percentual de remoção para um $\alpha = 5\%$, sendo que os tratamentos que diferiram se encontram na Tabela 19, onde constata-se que não houve diferença estatística entre 10 min de adsorção e 1440 min.

Uma rápida remoção de cor nos primeiros 20 min para um efluente real também foi constatada nos estudos de Silva *et al.* (2016), os quais utilizaram a laranja como bioissorvente. A justificativa para tal acontecimento é que o efluente bruto é composto por diferentes produtos químicos, como surfactantes e outras substâncias complexas que interferem na adsorção dos corantes.

Além disso, o tempo de equilíbrio para os bioissorventes é relativamente baixo devido à grande quantidade de grupos funcionais presentes na superfície desse tipo de material, os quais proporcionam distintos mecanismos de adsorção (troca iônica, adsorção física, complexação, precipitação) tornando o processo de adsorção complicado e fazendo com que o tempo de equilíbrio seja estabelecido rapidamente (BATZIAS; SIDIRAS, 2007; SOUZA, 2012).

Ahmad e Hameed (2009) também estudaram a influência do tempo para a remoção de cor de um efluente têxtil, sendo que o adsorvente utilizado foi o carvão ativado de bambu, a cor inicial do efluente era $486,87 \text{ PtCo.L}^{-1}$ e a taxa de remoção de cor foi rápida durante as 8 primeiras horas, depois disso não houve nenhuma mudança significativa.

Tabela 18 - Análise de Variância (ANOVA) para estudo da influência do tempo em função do pH da solução na remoção de cor. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2

Fonte de variação (FV)		Graus de liberdade (GL)	Soma dos quadrados (SQ)	Quadrados Médios (QM)	F calculado	p valor
Tempo de adsorção (min)	de	13	1044,5	80,3	35,73	0,00
Cor (PtCo.L^{-1})		1	4,2	4,2	1,87	0,19
Erro		13	29,2	2,2		

** Resultados significativos a um nível de confiança de 95%.

Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 19 - Grupos homogêneos do teste de *Tukey* avaliar o efeito dos diferentes tempos.
Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2

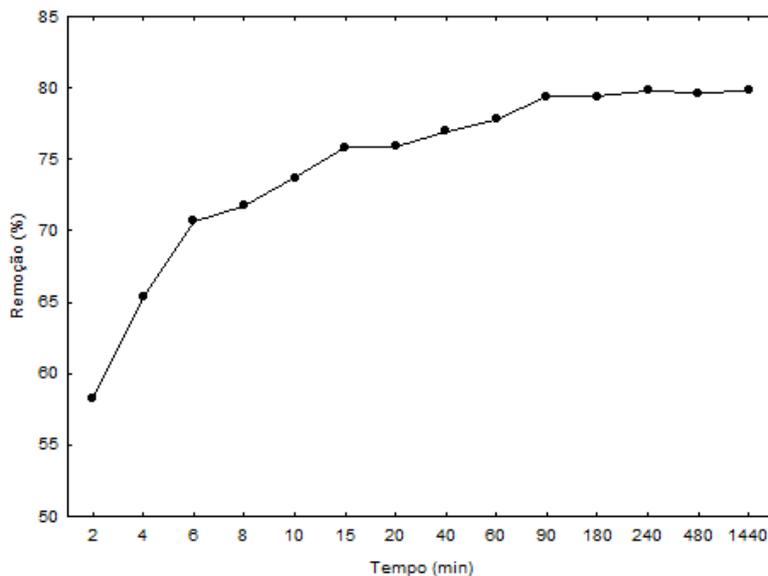
Tempo (min)	Médias de Remoção de Cor (%) e Desvio Padrão	Grupo <i>Tukey</i>
2	58,26 ± 2,46	a
4	65,33 ± 4,02	b
6	70,69 ± 1,84	bc
8	71,74 ± 1,35	cd
10	73,74 ± 0,25	cde
15	75,83 ± 0,74	cdef
20	75,91 ± 0,86	cdef
40	76,96 ± 0,37	def
60	77,83 ± 0,12	ef
90	79,39 ± 1,10	ef
180	79,39 ± 0,61	ef
240	79,83 ± 0,98	ef
480	79,65 ± 0,99	e
1440	79,83 ± 0,98	e

Fonte: Autoria própria (2018).

No gráfico da Figura 19 é possível observar que nos primeiros minutos ocorre um rápido aumento no percentual de remoção de cor, isso provavelmente ocorre porque no início do processo de adsorção existe uma maior quantidade de sítios disponíveis, à medida que esses locais são ocupados a taxa de adsorção passa a entrar em equilíbrio (AHMAD; HAMEED, 2009; DEZHAMPANAH; MOUSAZADEH; MOUSAZADEH, 2014). No entanto, vale ressaltar, que mesmo obtendo elevados percentuais de remoção de cor, a coloração final do efluente ainda não estava compatível com a Resolução CONAMA N° 357/ 2005, isso porque a coloração inicial do efluente era alta.

No começo da adsorção as moléculas do soluto são adsorvidas pela superfície externa do material, até atingir a saturação, em seguida, o adsorvato precisa se difundir para o interior dos poros do adsorvente, o que leva mais tempo (AHMAD; HAMEED, 2009).

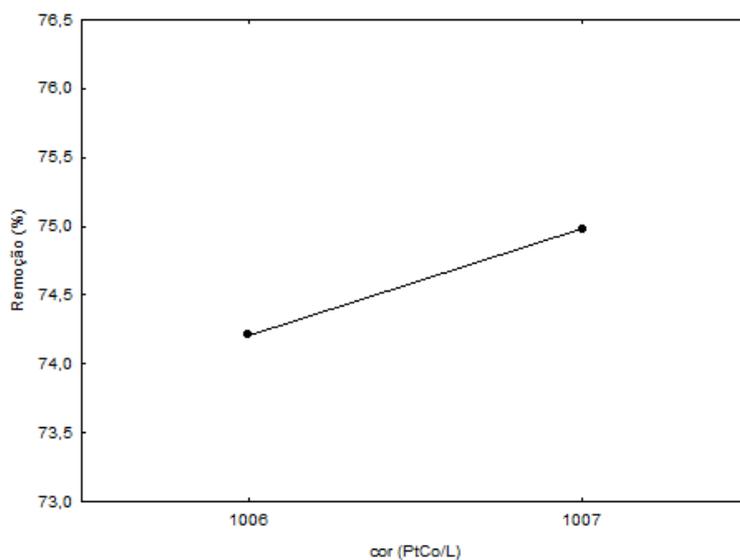
Figura 19 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função do tempo de adsorção.
Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2



Fonte: Autoria própria (2018).

Assim como nos estudos da quantidade de material e de tamanho de partícula, a variação da cor inicial do efluente não influenciou na realização da duplicata, sendo que esse resultado pode ser encontrado na ANOVA da Tabela 18. Mesmo não sendo uma diferença significativa, nota-se por meio da Figura 20 que quando a cor inicial do efluente era menor (1006 PtCo.L^{-1}) a remoção de cor foi maior.

Figura 20 - Percentual de remoção de cor do efluente real em função da cor inicial do efluente durante a realização das duplicatas para o teste do tempo. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2



Fonte: Autoria própria (2018).

5.3.6. Efeito da diluição do efluente

Avaliou-se a influência da cor inicial do efluente sobre o percentual de remoção de cor verdadeira, para tanto, realizou-se distintas diluições do efluente, a quantidade de material utilizado foi 0,6 g, tamanho de partícula de 0,7 mm, pH 2 e tempo de adsorção de 180 min.

A Tabela 20 demonstra que a cor inicial do efluente influenciou de forma significativa ($\alpha = 5\%$) no tratamento, sendo que os tratamentos que diferiram estão expressos na Tabela 21, onde constata-se que quando o efluente possuía uma menor coloração (98 PtCo.L⁻¹) a remoção percentual de cor aumentou, esse resultado também pode ser observado na Figura 21.

Tabela 20 - Análise de Variância (ANOVA) para estudo da influência da diluição do efluente sobre a remoção de cor. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, tempo de adsorção: 180 min, pH: 2

Fonte de variação (FV)	Graus de liberdade (GL)	Soma dos quadrados (SQ)	Quadrados Médios (QM)	F calculado	p valor
Cor inicial do efluente (PtCo.L ⁻¹)	9	2475,3	275	15,872	0,00
Erro	10	173,3	17,3		**

** Resultados significativos a um nível de confiança de 95%.

Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 21 - Grupos homogêneos do teste de *Tukey* avaliar o efeito da diluição do efluente sobre a remoção de cor. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, tempo de adsorção: 180 min, pH: 2

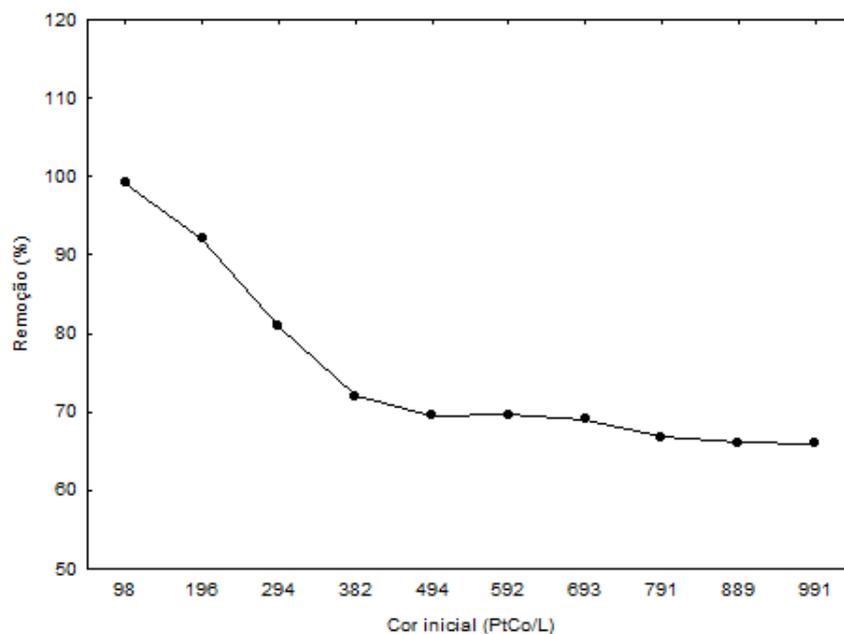
Cor inicial do efluente (PtCo.L ⁻¹)	Médias de Remoção de Cor (%) e Desvio Padrão	Grupo <i>Tukey</i>
991	66,02 ± 0,99	a
889	66,08 ± 0,28	a
791	66,85 ± 0,47	a
693	69,09 ± 3,55	a
494	69,54 ± 3,33	a
592	69,70 ± 3,73	a
382	72,04 ± 0,32	a
294	80,88 ± 10,40	ab
196	92,10 ± 4,96	bc
98	99,14 ± 1,22	c

Fonte: Autoria própria (2018).

Na literatura são encontrados resultados semelhantes, Silva *et al.* (2016) relataram um aumento de 82% na remoção de cor do efluente quando o

mesmo recebeu uma diluição de 84% antes do processo de adsorção. De acordo com os autores, esse comportamento pode ser explicado devido a diluição de compostos inibidores como sais, surfactante e metais pesados, que atrapalham o processo de remoção de cor verdadeira.

Figura 21 - Percentual de remoção em função da cor inicial do efluente. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2



Fonte: Autoria própria (2018).

5.3.7. Ajuste aos Modelos Cinéticos de Adsorção

Os dados provenientes do estudo do efeito do tempo sobre percentual de remoção para efluente 20%, 60% e 100% foram ajustados ao modelo pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo que os resultados obtidos para os parâmetros e coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela 22.

Com base nos resultados demonstrados na Tabela 22 observa-se que a única condição experimental que apresentou um melhor ajuste ao modelo pseudo-primeira ordem foi a do efluente com uma concentração de 20%, indicando que adsorção física nesse caso é predominante.

Isso pode ter ocorrido porque a concentração de corante nessa situação é baixa, tornando a quantidade de corante adsorvido equivalente ao número de

locais livres na superfície do material, situação prevista pelo modelo pseudo-primeira ordem.

Tabela 22- Valores dos parâmetros obtidos nos ajustes da cinética de adsorção para efluente 20%, 60% e 100%. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2

	Pseudo 1° Ordem			Pseudo 2° Ordem		
	K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²
Efluente 20%	0,23± 0,047	12,68± 0,509	0,79	0,029± 0,012	13,28± 0,788	0,64
Efluente 60%	0,31± 0,035	36,87± 0,755	0,80	0,015± 0,001	38,42± 0,345	0,97
Efluente 100%	0,60± 0,063	64,53± 0,813	0,73	0,015± 7,797x10 ⁻⁴	66,65± 0,209	0,99

Fonte: Autoria própria (2018).

Conforme aumenta-se a cor do efluente o modelo cinético que melhor se ajusta aos modelos experimentais é o pseudo-segunda ordem, com ajuste de R² para o efluente 60% (0,97) e efluente 100% (0,99), o qual prevê uma adsorção química e assume que a velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado de sítios disponíveis.

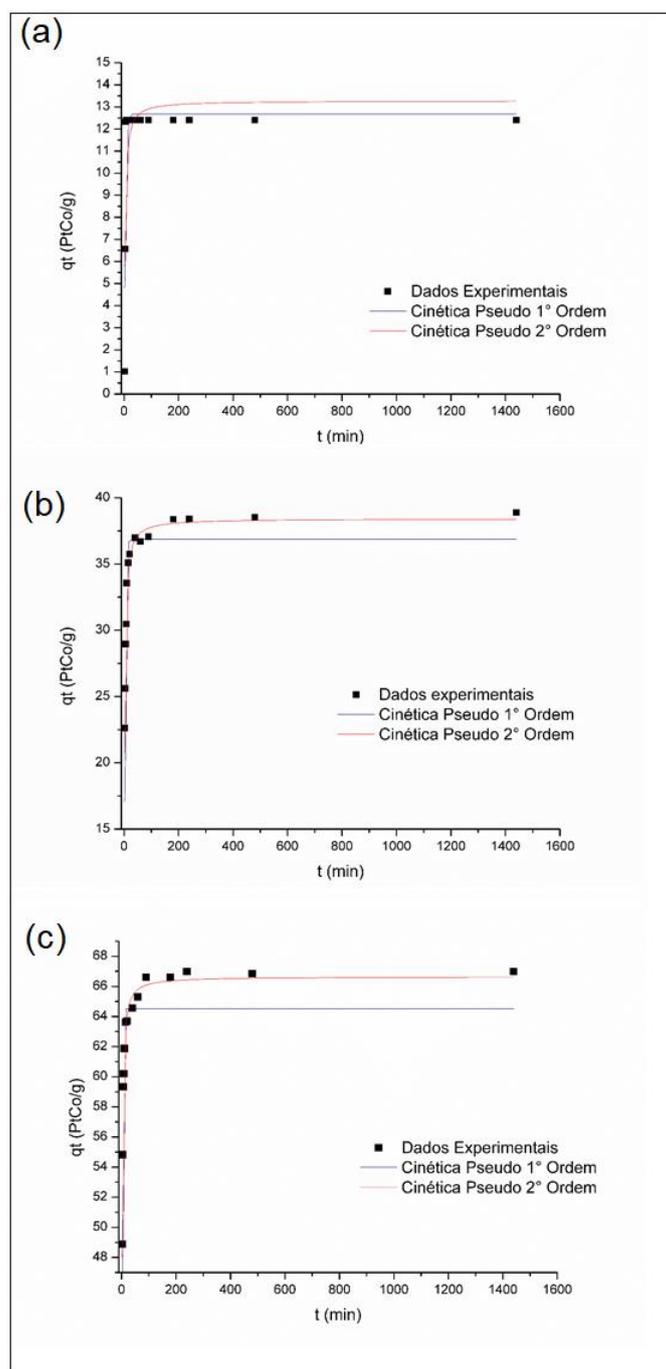
O modelo pseudo-segunda ordem também foi o que melhor se ajustou para os dados experimentais de Aziz *et al.* (2011), os quais estudaram a remoção de cor de um efluente têxtil com calcário e carvão ativado.

Nota-se que o valor de q_e obtido para o efluente 100% (66,65 PtCo/g) está de acordo com os obtidos experimentalmente e com os encontrados na literatura, como é o caso dos estudos elaborados por Kaman, Tan e Lim, (2017), os quais encontraram um valor de q_e equivalente a 39,10 PtCo.g⁻¹ utilizando casca de coco para remover a cor de um efluente proveniente de uma fábrica de óleo de palma.

O tempo de equilíbrio para o efluente concentrado foi equivalente a 40 min de adsorção, para o efluente 60% foi de 20 min e para o de 20% o tempo foi de 6 min.

A Figura 22 demonstra uma comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os ajustes para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo que foi variada a concentração do efluente em 20%, 60% e 100%.

Figura 22 – Ajustes cinéticos para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos para efluente: (a) 20%; (b): 60%; (c): 100%. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2



Fonte: Autoria própria (2018).

5.3.8. Ajuste aos Modelos de isothermas de Adsorção

As isothermas de adsorção são utilizadas para descrever a relação de equilíbrio entre a quantidade de poluente na fase fluida e a quantidade

adsorvida no material poroso. Obteve-se as isotermas variando a concentração do efluente em 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100%, sendo que os dados provenientes dos experimentos foram ajustados de forma não linear, aos modelos matemáticos de Freundlich e Langmuir.

A Tabela 23 apresenta os parâmetros e os coeficientes de determinação obtidos para os ajustes de isotermas, vale ressaltar que quanto mais próximo de 1, melhor é o ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tabela 23- Valores dos parâmetros obtidos para os ajustes de isotermas. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2

Langmuir		Freundlich			
K	q_{max}	R^2	K_f	N	R^2
$2,72 \times 10^{-8} \pm 4,20 \times 10^{-4}$	$4,87 \pm 7,53$	0,847	$2,78 \times 10^{-4} \pm 9,67 \times 10^{-5}$	$0,519 \pm 0,014$	0,99764

Fonte: Autoria própria (2018).

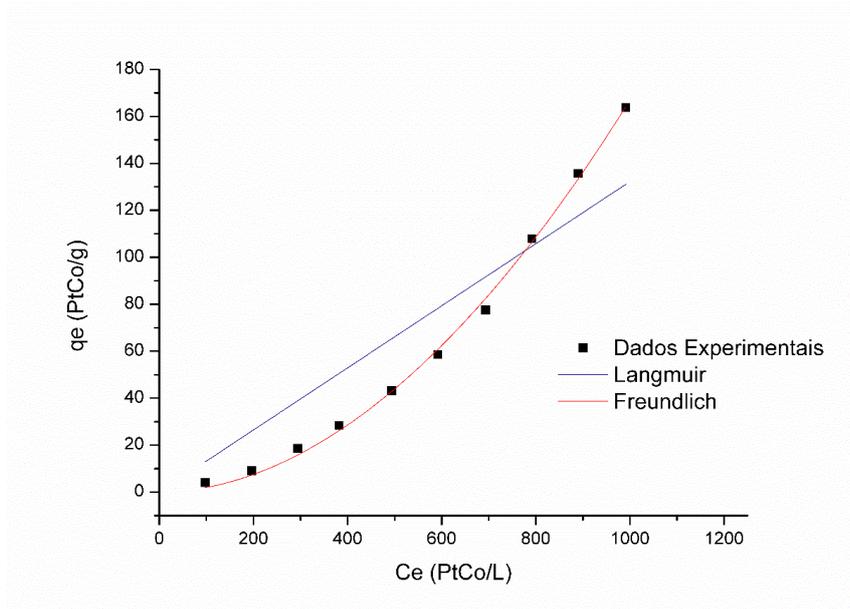
Observa-se com o auxílio do coeficiente de determinação apresentado na Tabela 23 que os dois ajustes apresentaram valores adequados, no entanto, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Como o valor de n (0,512) é menor que 1 a adsorção é dita como desfavorável ou química (KAMAN; TAN; LIM, 2017). Valores semelhantes para n foram encontrados na literatura, como o apresentado por (STROHER *et al.*, 2012), os quais obtiveram um valor de n = 0,66 e $K_f = 1,09$ utilizando-se o bagaço da laranja para a remoção de cor.

O modelo de Freundlich assume que existem interações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas (BEN-ALI; SOUSSI-NAJAR; OUEDERNI, 2017), logo, os muitos poluentes que existem no efluente podem estar causando influencias no processo de adsorção, esse fato também foi identificado na remoção de cor de efluentes provenientes de uma indústria de celulose (ZHANG, QINGLIN; CHUANG, 2001).

Na Figura 23 encontra-se a comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os ajustes para os modelos de Langmuir e Freundlich. É possível observar que o formato da isoterma assemelha-se ao tipo III para a classificação BET, sugerindo que o adsorvente possui uma grande faixa para o tamanho de poros (SOUZA, 2012; VASQUES A.R., 2008).

Figura 23 – Ajustes de isotermas para os modelos de Langmuir e Freundlich. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo de adsorção: 24 h e pH: 2

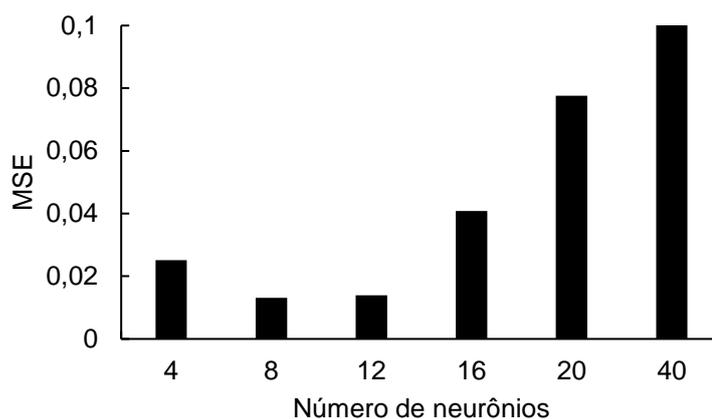


Fonte: Autoria própria (2018).

5.4. REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Durante a etapa de treinamento foram testadas diferentes quantidades de neurônios para a camada oculta (Figura 24), sendo que a estrutura com 8 neurônios foi a que apresentou um melhor desempenho, pois, obteve o menor erro quadrático (MSE), equivalente a 0,01314, para tanto, essa foi a rede escolhida para simular os dados previstos.

Figura 24 – Número de neurônios na camada oculta para a estrutura da RNA



Fonte: Autoria própria (2018).

O coeficiente de correlação (R) das 6 estruturas e seus respectivos MSE encontram-se na Tabela 24, onde, nota-se que o R para a estrutura com 8 neurônios se aproxima de 1, sendo considerado como ótimo, pois indica que os dados previstos estão bem próximos dos reais.

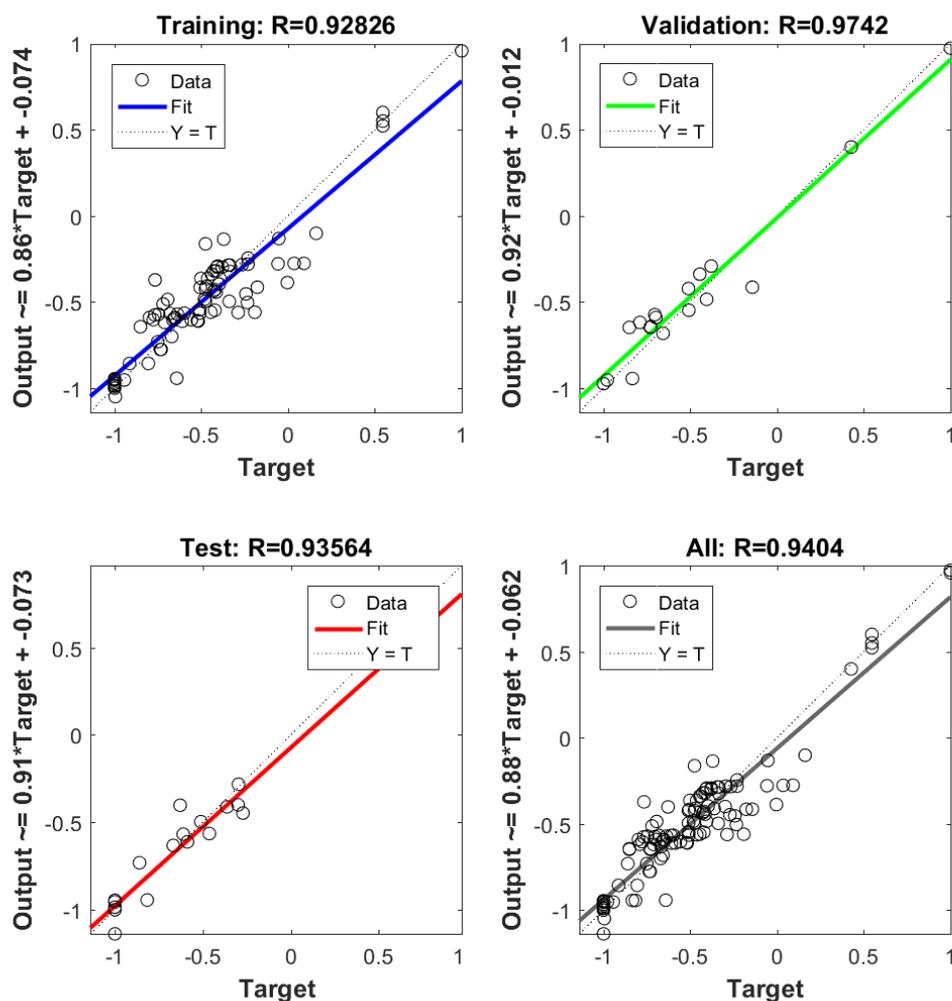
Tabela 24 – Pontos ótimos para a remoção de cor apresentados pela RNA

Topologia	MSE	Época	Correlação (R)				Todos pontos experimentais
			Treinamento	Validação	Teste		
5- 4 -1	0,025182	25	0,93122	0,90378	0,92776	0,92763	
5-8-1	0,01314	32	0,92826	0,9742	0,93564	0,9404	
5- 12 -1	0,013947	24	0,93789	0,95516	0,92428	0,93264	
5-16-1	0,040796	39	0,9617	0,86197	0,88259	0,94312	
5-20-1	0,077589	33	0,9544	0,89078	0,84223	0,91395	
5-40-1	0,10338	23	0,95082	0,71221	0,84261	0,89659	

Fonte: Autoria própria (2018).

A Figura 25 apresenta o R obtido para os dados do grupo de treinamento, validação e teste, bem como para todos os dados experimentais juntos, utilizando-se a configuração com 5 variáveis de entrada, 8 neurônios na camada oculta e uma variável resposta (5-8-1). Os valores do eixo x representam os obtidos experimentalmente e os do eixo y os preditos pela RNA.

Figura 25 – Ajustes para os dados presentes nos conjuntos treinamento, teste, validação e todos os dados experimentais juntos

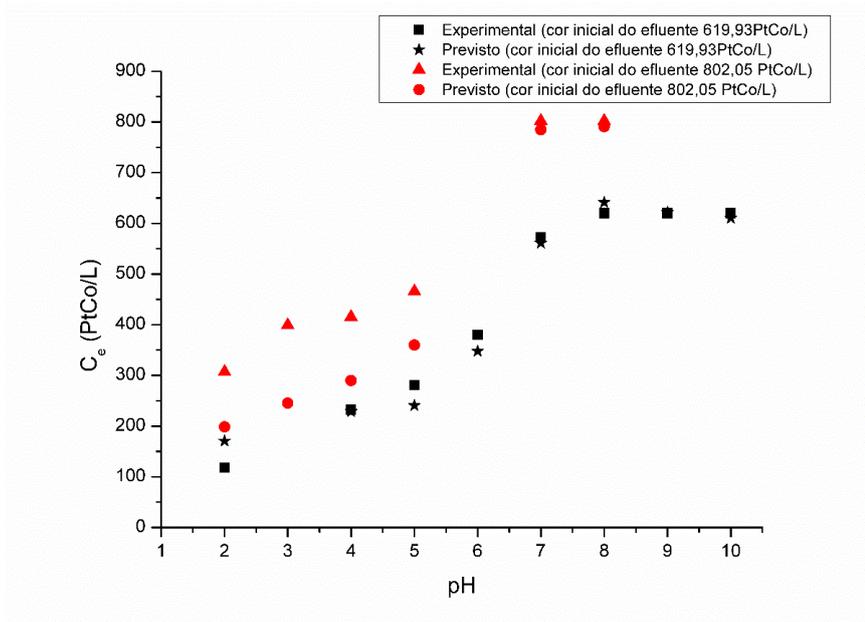


Fonte: Autoria própria (2018).

5.4.1. Comparação dos dados reais com os previstos RNA

Os dados provenientes do estudo do efeito do pH da solução sobre a remoção de cor verdadeira do efluente foram comparados com os obtidos pela RNA, os quais encontram-se na Figura 26. Vale ressaltar que a cor do efluente real inicial variou de acordo com o dia que a duplicata foi realizada.

Figura 26 – Dados experimentais e previstos pela RNA para dados provenientes do efeito pH. Tamanho de partícula: 0,5 mm, quantidade de adsorvente: 0,6 g, tempo: 24 h



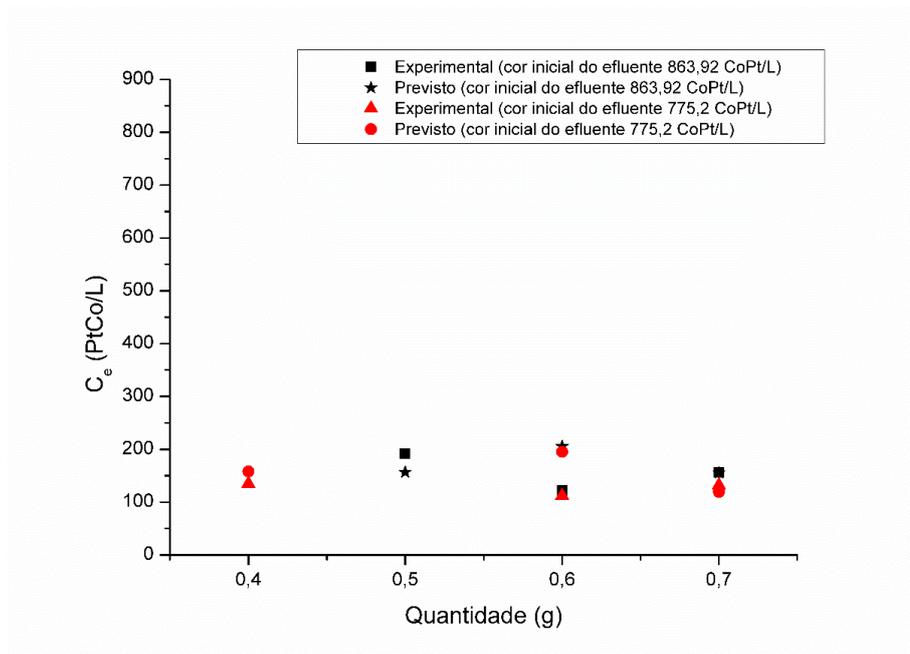
Fonte: Autoria própria (2018).

Nota-se com o auxílio da Figura 26 que os dados experimentais se aproximam do previsto pela RNA, de modo que em condições onde o pH era mais básico as previsões se ajustaram melhor aos dados experimentais, isso pode ter ocorrido porque nessas condições (pH acima de 7) todos os experimentos apresentaram 0% de remoção de cor verdadeira, fortalecendo o aprendizado da rede e facilitando a previsão de remoção de cor desses pontos.

Na Figura 27 encontram-se a comparação entre os dados experimentais obtidos no estudo do efeito da quantidade de adsorvente sobre a remoção de cor verdadeira do efluente e os previstos pela RNA. Por meio dessa figura é possível perceber que os dados experimentais estão bem ajustados aos previstos pela rede, sendo que os pontos que tiveram um pouco de discrepância foram os relacionados a dosagem de 0,6 g, indicando que a cor final do efluente após o processo de adsorção deveria ser um pouco maior.

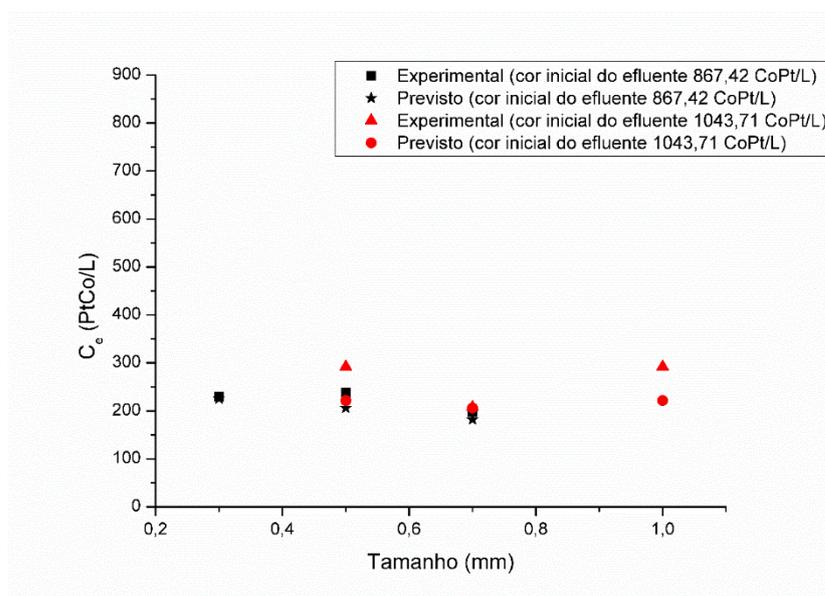
Com relação aos dados experimentais e previstos para a variável tamanho de adsorvente, expresso na Figura 28, nota-se que ambos estão bem ajustados, sendo que a rede também previu o tamanho de partícula equivalente a 0,7 mm como sendo o que promove uma melhor remoção de cor verdadeira.

Figura 27 – Dados experimentais e previstos pela RNA para dados provenientes do efeito dosagem de material. Tamanho de partícula: 0,5 mm, quantidade de adsorvente: 0,6 g, pH: 2, tempo: 24 h



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 28 – Dados experimentais e previstos pela RNA para dados provenientes do efeito do tamanho de partícula. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, pH: 2, tempo: 24 h

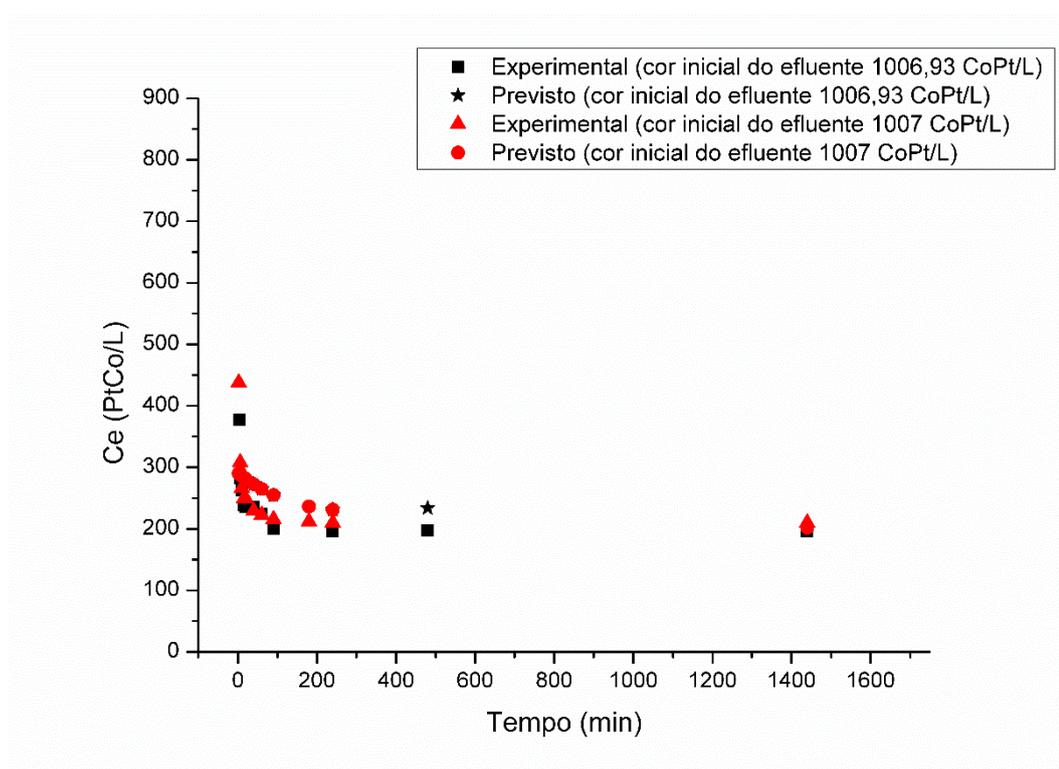


Fonte: Autoria própria (2018).

Para a variável tempo, nota-se que após 200 min de adsorção não ocorreu uma mudança significativa na adsorção, isso foi apresentado tanto para os dados experimentais quanto para os previstos, o que pode ser

observado na Figura 29. Os dados experimentais e previstos também estão bem ajustados.

Figura 29 – Dados experimentais e previstos pela RNA para dados provenientes do efeito do tempo. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2, tempo: 3 h

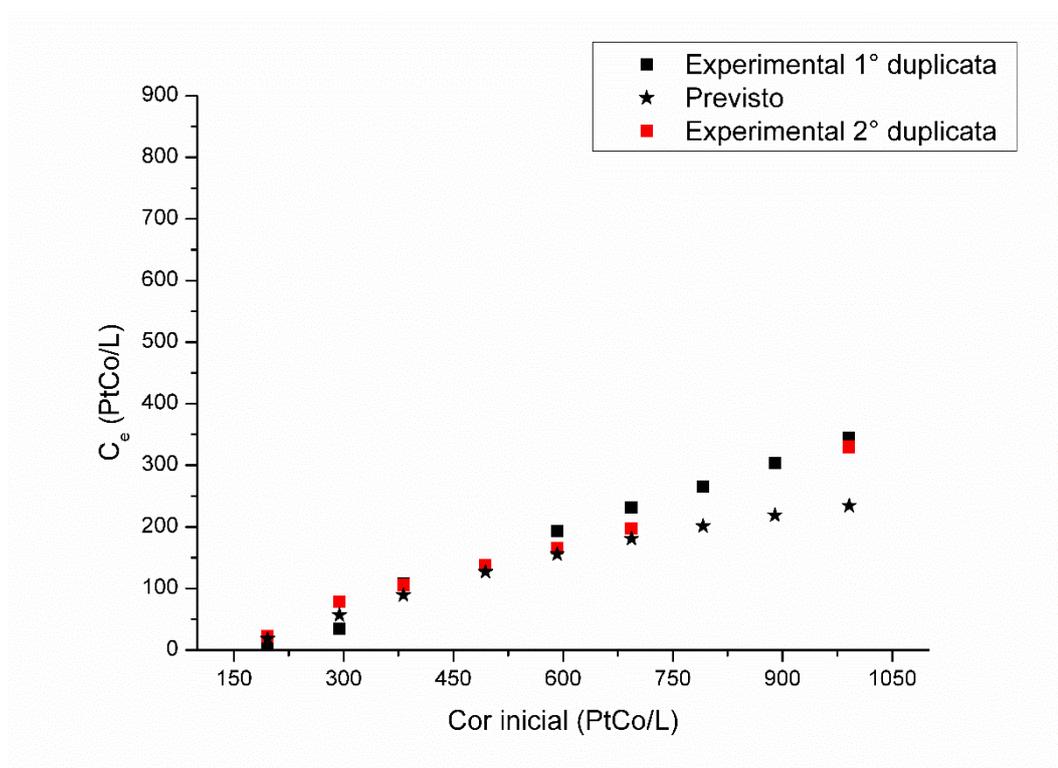


Fonte: Autoria própria (2018).

Com relação a variável variação da cor inicial do efluente, presente na Figura 30, pode-se perceber que a RNA apresentou boas previsões quando o efluente tinha baixas colorações, no entanto, com o aumento da cor os dados experimentais, os valores previstos ficaram discrepantes, logo, recomenda-se a utilização das previsões para uma cor inicial do efluente inferior a 900 PtCo.L⁻¹.

Mesmo acompanhando o comportamento qualitativo de forma adequada, a falta de precisão em casos onde a concentração inicial de cor é alta pode ser explicada devido a uma quantidade insuficiente de padrões utilizados na aprendizagem (ASSIS, 2001), ou seja, faltaram experimentos com alta concentração de cor inicial, situação que não pode ser controlada quando utiliza-se efluente real.

Figura 30 – Dados reais e previstos pela RNA para dados provenientes do efeito da cor inicial do efluente. Quantidade de adsorvente: 0,6 g, tamanho de partícula: 0,7 mm, pH: 2, tempo: 3 h



Fonte: Autoria própria (2018).

O ponto ótimo de adsorção previstos pela RNA, levando-se em consideração a cor inicial do efluente, o q_e e o percentual de remoção de cor foi o experimento realizado em pH 2, com tamanho de partícula de 0,7 mm, utilizando 0,6 g de adsorvente e para um tempo de 24 h, o qual apresentou uma remoção de cor, tanto experimental quanto prevista, equivalente a 80%, um q_e experimental e previsto de 70 PtCo.g^{-1} para a coloração inicial de $1043,71 \text{ PtCo.L}^{-1}$

5.5. ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO

O ensaio em fluxo contínuo foi elaborado com base na melhor condição apresentada para a remoção de cor pela RNA, para tanto, o pH do efluente foi

ajustado para 2 e o tamanho de partícula empregado foi o de 0,7 mm. Na Tabela 25 encontram-se as características da coluna utilizada no experimento em fluxo contínuo.

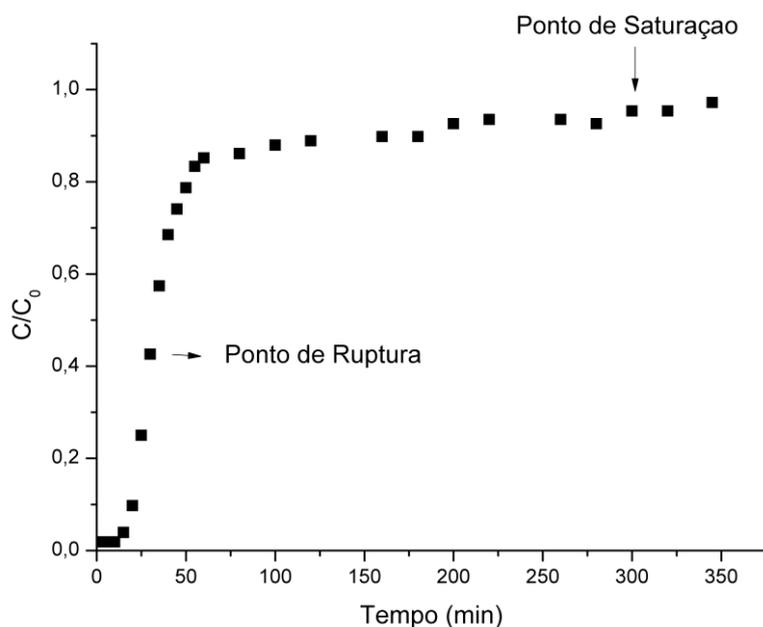
Tabela 25 – Características da coluna utilizada no estudo de fluxo contínuo

Adsorvente utilizado	Bagaço de cana-de-açúcar tratado quimicamente com H ₂ SO ₄
Cor inicial do efluente (PtCo.L⁻¹)	189,14
Altura do leito (cm)	9
Massa do leito (g)	0,966
Volume do leito vazio (mL)	7
Volume ocupado pelo adsorvente (mL)	4,5
Porosidade do leito	0,36
Diâmetro da coluna (cm)	1
Vazão de operação (mL/min)	4

Fonte: Autoria própria (2018).

Na Figura 31 está representado a curva de ruptura, onde percebe-se que a coluna foi saturada com 5 horas de adsorção (300 min), e que o ponto de ruptura ($C/C_0=0,05$) foi obtido após 15 min de tratamento, ponto onde a coloração de saída da coluna do efluente era equivalente a 7,37 PtCo.L⁻¹, compatível com o admitido pela resolução CONAMA n°357 /2005 para a qualidade da água doce classe 2 e 3 (75 mg Pt.L⁻¹).

Figura 31 – Curva de ruptura para BCM. Condições: pH = 2, vazão = 4 mL/min, tamanho de partícula = 7 mm



Fonte: Autoria própria (2018).

A RNA previu uma coloração equivalente a 0 (zero) PtCo.L^{-1} para um efluente com cor inicial de $189,14 \text{ PtCo.L}^{-1}$, utilizando-se uma relação de adsorvente e volume de efluente de $0,016 \text{ g.mL}^{-1}$, semelhante ao ponto de ruptura, o qual apresenta uma coloração de $7,37 \text{ PtCo.L}^{-1}$ para as mesmas condições de operação.

Tal fato demonstra que a RNA é uma ferramenta poderosa, a qual aliada a um sistema de adsorção pode funcionar com um sensor virtual para o tratamento de efluentes, trazendo benefícios ao meio ambiente e para a sociedade.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais para a remoção de cor verdadeira de um efluente têxtil real por meio do processo de biossorção utilizando bagaço da cana-de-açúcar como adsorvente. As principais conclusões obtidas foram:

- O tratamento químico com ácido sulfúrico favoreceu o processo de adsorção;
- A caracterização do biossorvente demonstrou que tanto o bagaço da cana *in natura* quanto o tratado quimicamente (BCT) apresentam caráter ácido, com ponto de carga zero (pH_{pcz}) de 2,6 e 3,8, respectivamente;
- O processo de adsorção apresenta resultados favoráveis quando o pH do efluente é corrigido para condições ácidas, sendo que o pH 2 se destacou (71% de remoção);
- Para o teste do tamanho de partícula, o que apresentou melhor desempenho foi o de 0,7 mm (79% de remoção);
- Na avaliação da dosagem de adsorvente, a quantidade de 0,6 g foi a que apresentou melhor resultado para remoção de cor verdadeira (86% de remoção);
- Com relação ao estudo do efeito do tempo, constatou-se que não houve diferença significativa para a remoção de cor em uma faixa de tempo que variou de 10 min a 1440 min de adsorção;
- A concentração do efluente influencia no processo de adsorção, de modo que quanto mais diluído está o efluente melhores são os percentuais de remoção, pois desta forma os compostos inibidores como sais, surfactante, que atrapalham o processo de remoção de cor verdadeira, também acabam sendo diluídos;
- O modelo pseudo primeira-ordem foi o que melhor se ajustou para o estudo realizado com o efluente 20%, já os dados provenientes do estudo utilizando o efluente 60% e 100% se ajustaram melhor ao modelo pseudo segunda-ordem;

- O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, assumindo que existem interações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas;
- A estrutura de RNA que mais se adequou aos dados experimentais foi a composta por 8 neurônios na camada oculta, apresentando um MSE equivalente a 0,013.
- Os dados provenientes da RNA se ajustaram muito bem aos dados experimentais ($R = 0,94$), logo, pode ser utilizada para realizar previsões para a cor final do efluente;
- A RNA previu uma coloração equivalente a 0 (zero) PtCo.L^{-1} para um efluente com cor inicial de $189,14 \text{ PtCo.L}^{-1}$, bem próximo ao obtido nos ensaios em coluna de adsorção, que apresentou $7,37 \text{ PtCo.L}^{-1}$ para um efluente de coloração inicial $189,14 \text{ PtCo.L}^{-1}$, demonstrando que a rede pode ser associada ao processo de adsorção, se tornando uma nova opção de tecnologia ambiental;
- A coluna de adsorção apresentou um ponto de ruptura aos 15 minutos de adsorção, liberando uma coloração final do efluente equivalente a $7,37 \text{ PtCo.L}^{-1}$, o qual está em acordo com a resolução CONAMA nº357/2005 para a qualidade de água doce classe 2 e 3;
- O bagaço da cana-de-açúcar tratado mostrou-se eficiente para a remoção de cor verdadeira de efluentes têxteis, podendo ser empregado para o tratamento terciário (polimento) de efluentes industriais, tendo em vista que quanto menor a coloração do efluente melhor o desempenho do processo.

Como sugestões para estudos futuros:

- Utilizar outros métodos de tratamentos para o bagaço da cana-de-açúcar, como por exemplo a ativação física e química, com o intuito de aumentar a área superficial e melhorar a remoção de cor verdadeira;
- Análise de MEV e FTIR após adsorção para justificar o mecanismo de adsorção e mudança de área superficial;
- Analisar o efeito da temperatura sobre o processo da remoção de cor do efluente real;

- Caracterizar o efluente após o processo de adsorção em fluxo contínuo para verificar a presença de outros produtos contaminantes;
- Testar outros tipos de arquiteturas para as RNA's.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEGOKE, Kayode Adesina; BELLO, Olugbenga Solomon. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. **Water Resources and Industry** v. 12, p. 8–24 , 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>>.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. **Journal of Hazardous Materials** v. 172, n. 2–3, p. 1538–1543 , 2009.0304-3894.

AKAR, Sibel Tunali *et al.* Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. **Desalination** v. 249, n. 2, p. 757–761 , 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.09.012>>.0011-9164.

AKPEN, G D; AHO, I M; MAMWAN, M H. Removal of Colour from Textile Wastewater by Mango Seed Endocarp Activated Carbon. v. 6, n. 4, p. 756–762 , 2017.

ALMEIDA, Joaquim Mauricio Duarte. **Flavonóides e ácidos cinâmicos de cana-de-açúcar (Saccharum officinarum L.- Poaceae) e seus produtos. Identificação e atividade antioxidante e antiproliferativa.** 2006. 129 p. 0415016355.

ANASTOPOULOS, Ioannis *et al.* A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater. **Journal of Molecular Liquids** v. 240, p. 179–188 , 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.063>>.

APHA; AWWA; WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, centinial addition. **Language Learning** v. 60 , 2017.

ASGHAR, Anam; RAMAN, Abdul Aziz Abdul; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. **Journal of Cleaner Production** v. 87, n. 1, p. 826–838 , 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010>>.09596526.

ASSIS, ADILSON JOSÉ DE. **Identificação e controle de processos não lineares utilizando redes neurais artificiais**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2001.

AVELAR, Nayara Vilela *et al.* Evaluation of briquettes made from textile industry solid waste. **Renewable Energy** v. 91, p. 417–424 , 2016.

AZIZ, Hamidi Abdul *et al.* Removal of High-Strength Colour from Semi-Aerobic Stabilized Landfill Leachate via Adsorption on Limestone and Activated Carbon Mixture. v. 1, n. 6, p. 1–7 , 2011.

BARROSO SALGADO, Bruno César *et al.* Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia Sanitaria e Ambiental** v. 14, n. 1, p. 1–8 , 2009.

BATZIAS, F. A.; SIDIRAS, D. K. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH. **Journal of Hazardous Materials** v. 141, n. 3, p. 668–679 , 2007.0304-3894.

BELTRAME, Leocádia Terezinha Cordeiro. **Caracterização de Efluente Têxtil, e Proposta de Tratamento**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2000.

BEN-ALI, Samia; SOUISSI-NAJAR, Souad; OUEDERNI, Abdelmottaleb. Comments on “Comments on ‘Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal’”. **Journal of Cleaner Production** v. 154, p. 269–275 , 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.081>>.

BERK, Zeki. Adsorption and Ion Exchange. **Food Process Engineering and Technology**. Israel: Elsevier, 2013. A volume i v. p. 311–327. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124159235000125>>.

BRANDÃO, Poliana C. *et al.* Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials** v. 175, n. 1–3, p. 1106–1112 , 2010.0304-3894.

BRASIL. *PORTARIA MINISTÉRIO DA SAÚDE 518, DE 25 março de 2004*

.D.O.U. [S.l: s.n.], 2004

BRASIL. *Resolução n. 357, de 17 de mar. de 2005 do Ministério do Meio Ambiente e Conselho Nacional do Meio Ambiente*. Brasília, Brasil: Diário Oficial da União. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. , 2005

BRASIL. *Resolução n. 430, de 13 maio de 2011 do Ministério do Meio Ambiente e Conselho Nacional do Meio Ambiente*. Brasília, Brasil: Diário Oficial da União. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. , 2011

COLOUR INDEX. 3rd Revision. Society of Dyers and Colourists (UK) and the American Association of Textile Chemists and Colourists (USA). , 1987 .

CONAB. Monitoramento agrícola – Cana-de-açúcar. v. 18, n. 1 , 2017. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_04_20_14_04_31_boletim_cana_portugues_-_1o_lev_-_17-18.pdf>.

COSTA, Eulina Maria Farias *et al.* Modelagem em um Processo de Adsorção da Lactose. **Anais 2016: 18ª Semana de Pesquisa da Universidade Tiradentes** p. 1–4 , 2016.

CRUZ, Glauber *et al.* Investigation into the physical – chemical properties of chemically pretreated sugarcane bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** n. February , 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7041-1>>.0123456789.

CUEVA-ORJUELA, Juan Carlos; HORMAZA-ANAGUANO, Angelina Del Socorro; MERINO-RESTREPO, Andrés. Sugarcane bagasse and its potential use for the textile effluent treatment. **Dyna** v. 84, n. 203, p. 291–297 , 2017. Disponível em: <<https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/61723>>.

DASGUPTA, Jhilly *et al.* Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management** v. 147, p. 55–72 , 2015. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.008>>.1095-8630

(Electronic)r0301-4797 (Linking).

DE GISI, Sabino *et al.* Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies** v. 9, p. 10–40 , 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>>.2214-9937.

DE SOUZA, Máisa Tatiane Ferreira *et al.* Extraction and use of *Cereus peruvianus* cactus mucilage in the treatment of textile effluents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** v. 67, p. 174–183 , 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.009>>.

DEZHAMPANAH, Hamid; MOUSAZADEH, Amineh; MOUSAZADEH, Issa. Sugarcane Bagasse and Modified Rice Husk for the Removal of Malachite Green From Aqueous. v. 3, n. 4, p. 400–406 , 2014.

EL-AZIZ A. SAID, Abdel *et al.* Potential Application of Propionic Acid Modified Sugarcane Bagasse for Removing of Basic and Acid Dyes from Industrial Wastewater. **Resources and Environment** v. 2, n. 3, p. 93–99 , 2012. Disponível em: <<http://article.sapub.org/10.5923.j.re.20120203.03.html>>.9781424486212.

FAGUNDES-KLEN, Márcia Regina *et al.* Modelagem do efeito do pH na biossorção de metais pela alga marinha *Sargassum filipendula*. **Acta Scientiarum. Technology** v. 33, n. 4, p. 439–446 , 2011. Disponível em: <<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/7605>>.

FANTIN, ELVIRA. Indústria têxtil e de vestuário deve crescer 4% no volume de produtos em 2018. **FIEP** , 2018. Disponível em: <<http://www.fiepr.org.br/boletins-setoriais/5/especial/industria-textil-e-de-vestuario-deve-crescer-4-no-volume-de-produtos-em-2018-2-32021-366990.shtml>>.

FERREIRA, Ana Carolina; DINIZ, Milton Faria; MATTOS, Elizabeth da Costa. FT-IR methodology (transmission and UATR) to quantify automotive systems. **Polímeros** v. 28, n. 1, p. 6–14 , 2018. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282018005001102&lng=en&tlng=en>.

FIGUEIREDO, Rodrigo dos Santos. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. Universidade Federal de Ouro Preto, 2014. 83 p.

FIORIN, D.V. *et al.* Forecast of solar energy resource by using neural network methods. **Revista Brasileira de Ensino de Física** v. 33, n. 1 , 2011.

GAMBARATO, Bruno Chaboli. Isolamento e caracterização de ligninas de palha de . , 2014.

GHAEDI, Abdol Mohammad; VAFAEI, Azam. Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review. **Advances in Colloid and Interface Science** v. 245, n. April, p. 20–39 , 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.015>>.0001-8686.

GLOY, Y. S.; SANDJAJA, F.; GRIES, T. Model based self-optimization of the weaving process. **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology** v. 9, p. 88–96 , 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cirpj.2015.01.001>>.

GUARATINI, Cláudia C I; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. **Química Nova** v. 23, n. 1, p. 71–78 , fev. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000100013&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

HAMEED, B. H. Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. **Journal of Hazardous Materials** v. 162, n. 2–3, p. 939–944 , 2009.0304-3894 (Print)r0304-3894 (Linking).

HAYKIN, Simon. Redes neurais: princípios e prática. **Bookman** p. 900 , 2001.9788573077186.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal** v. 70, n. 2, p. 115–124 , 1998.1385-8947.

HO, Yuh Shan; CHIU, Wen T.; WANG, Chung C. Regression analysis for the

sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. **Bioresource Technology** v. 96, n. 11, p. 1285–1291 , 2005.0960-8524 (Print)r0960-8524 (Linking).

HOLKAR, Chandrakant R. *et al.* A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management** v. 182, p. 351–366 , 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>>.0301-4797.

JAGUARIBE, E. F. *et al.* The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** v. 22, n. 1, p. 41–47 , 2005.0104-6632.

JESUS, AMANDA MARIA DANTAS DE. **Utilização de humina como um material alternativo na adsorção/dessorção de corantes reativos.** Universidade Federal de Sergipe, 2010. 62 p.

JUDD, Simon; JEFFERSON, Bruce. **Membranes for industrial wastewater recovery and re-use.** 1st. ed. Oxford, Kidlington: Elsevier Advanced Technology, 2003. 308 p. .1-85617-389-5.

KAMAN, SPD; TAN, IAW; LIM, LLP. Palm oil mill effluent treatment using coconut shell–based activated carbon: Adsorption equilibrium and isotherm. **MATEC Web of** v. 87, p. 3009 , 2017. Disponível em: <http://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/abs/2017/01/mateconf_encon2017_03009/mateconf_encon2017_03009.html>.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, Anil K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management** v. 128, p. 949–963 , 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>>.

KUMAR, Anuj *et al.* Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. v. 2, n. 1, p. 1–8 , 2014.

KYZAS, George Z. *et al.* Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan. **Chemical Engineering Journal** v. 168, n. 2, p. 577–585 , 2011. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.026>>.1385-8947.

LANGMUIR, Irving. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society** v. 40, n. 9, p. 1361–1403 , 1918. Disponível em: <[citeulike-article-id:3880396%5Cnhttp://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004](http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004)>.0002-7863.

LIM, Sing Lai; CHU, Wan Loy; PHANG, Siew Moi. Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. **Bioresource Technology** v. 101, n. 19, p. 7314–7322 , 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.092>>.0960-8524.

LIMA, John Paul Hempel. Redes neurais artificiais aplicadas à otimização de processo de deposição de filmes finos poliméricos. , 2006.

LOPES, Christian Wittee *et al.* SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DERIVADOS DO SABUGO DE MILHO Synthesis and characterization of activated carbons derived from corn cob. v. 37139, p. 27–35 , 2013. Disponível em: <http://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/139_360.pdf>.

LOPES, Mayara Sakamoto. Remoção do corante azul reativo 19 por adsorção em carvão ativado e em lama vermelha nas formas naturais e tratadas por ozônio. **Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental** p. 113 , 2017.

LU, Shufang; MOK, P. Y.; JIN, Xiaogang. A new design concept: 3D to 2D textile pattern design for garments. **CAD Computer Aided Design** v. 89, p. 35–49 , 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cad.2017.03.002>>.

MAGDY, Y.H.; ALTAHER, H. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v. 6, n. 1, p. 834–841 , 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343718300095>>.

MANDAL, Arup; CHAKRABARTY, Debabrata. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers** v. 86, n. 3, p. 1291–1299 , 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.030>>.

MARCO QUINTANA. Setor têxtil e de vestuário cresce em faturamento, produção e empregos. **Jornal do Comércio**, 2018. Disponível em: <https://www.jornaldocomercio.com/_conteudo/2018/05/especiais/dia_da_industria_2018/627147-setor-textil-e-de-vestuario-cresce-em-faturamento-producao-e-empregos.html>.

MARIELEN COZER RIBAS. **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**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016. 2016 p.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. *et al.* Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 674, p. 103–107, 2012.

MIMURA, Aparecida Maria Simões *et al.* Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova** v. 33, n. 6, p. 1279–1284, 2010.

NIEDERSBERG, Carolina; ADSORÇÃO, Ensaio D E; CARVÃO, C O M. PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DO TUNGUE (*Aleurites fordii*), RESÍDUO DO PROCESSO. **Mestrado** p. 1–65, 2012. Disponível em: <http://www.unisc.br/portal/upload/com_arquivo/dissertacao_carolina_niedesberg.pdf>.

OLIVEIRA, Ângelo Rocha De. **Redes Neurais Artificiais Aplicadas Na Detecção, Classificação E Localização De Defeitos Em Linhas De Transmissão**. , 2005.

OLIVEIRA, Fernanda de Carvalho. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. **Tese (doutorado) - Pós- Graduação em Biotecnologia Industrial , Universidade de São Paulo, 2015**, 2015.

ÖZACAR, Mahmut; ŞENGİL, I. Ayhan; TÜRKMENLER, Harun. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. **Chemical Engineering Journal** v. 143, n. 1–3, p. 32–42, 2008.1385-8947.

PALAMUTCU, S. Electric energy consumption in the cotton textile processing stages. **Energy** v. 35, n. 7, p. 2945–2952 , 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.03.029>>.

PARANÁ. *Resolução CEMA n. 070 de 2009 - Anexo 7 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA)* . Brasil: Conselho Estadual do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.legislacao.pr.gov.br/legislacao/listarAtosAno.do?action=abrirAnexo&nomeArquivoAnexado=anexo151792_37606.pdf>. , 2009

PASTORE, Tereza Cristina Monteiro *et al.* Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT). **Química Nova** v. 31, n. 8, p. 2071–2075 , 2008.

PATEL, Himanshu; VASHI, R.T. Chapter 4 – Batch Adsorption Treatment of Textile Wastewater. **Characterization and Treatment of Textile Wastewater** n. c, p. 111–125 , 2015.9780128023266.

PAZIANI, SOLIDETE DE F. *et al.* Avaliação Do Efeito Do Tamanho De Partícula , Umidade E Inoculante Bacteriano Sobre As Propriedades Físicas E Perdas Na Silagem De Capim Tanzânia (“ Panicum Maximum ” Cv Tanzânia) 1. **40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Zootecnia** p. 1–5 , 2003.

PERNAMBUCO (ESTADO). *Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil.* . Recife, Brasil: COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE: CPRH. Disponível em: <<http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/roteiro-textil.pdf>>. , 2001

PINHEIRO, Elisângela; RÜTHER, Ricardo; LOVATO, Adalberto. APLICABILIDADE DO ALGORITMO DE LEVENBERG-MARQUARDT PARA ANÁLISE DE GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA DE UM SISTEMA FOTOVOLTAICO. **Revista Produção Online** v. 17, n. 4, p. 1204–1217 , 2017.

PIZATO, Everton *et al.* Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitaria e Ambiental** n. 0, p. 1–9 , 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-

41522017005003103&lng=pt&tlng=pt>.

PÜTÜN, Ayşe E. *et al.* Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products. **Fuel Processing Technology** v. 86, n. 11, p. 1207–1219 , 2005.0378-3820.

RAHIMI KORD SOFLA, M. *et al.* A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology** v. 7, n. 3 , 2016.2043-6262.

RAMAN, Chandra Devi; KANMANI, S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. **Journal of Environmental Management** v. 177, p. 341–355 , 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.034>>.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v. 1, n. 4, p. 629–641 , 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.014>>.

REZA, Ruhul Amin *et al.* Comparative adsorption behavior of ibuprofen and clofibric acid onto microwave assisted activated bamboo waste. **Industrial and Engineering Chemistry Research** v. 53, n. 22, p. 9331–9339 , 2014.

RIBEIRO, Elaine Angélica Mundim *et al.* UTILIZAÇÃO DE HEMICELULOSES CATIÔNICAS, OBTIDAS A PARTIR DO APROVEITAMENTO DA PALHA DE MILHO, ASSOCIADAS COM TANINO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LAVANDERIA INDUSTRIAL. **Quim. Nova** v. 40, n. 1, p. 17–24 , 2017.

RIBEIRO, VALQUÍRIA APARECIDA DOS SANTOS. **Fotodegradação de efluentes têxteis catalisada por ZnO**. Universidade Estadual de Maringá, 2010. 128 p.

RODRIGUES, LEONARDE DO NASCIMENTO. **Espectroscopia por FTIR de pré-tratados para produção de bagaço de cana-de-açúcar variedades híbridas de etanol celulósico**. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2012.

ROMERO-CANO, Luis A. *et al.* Functionalized adsorbents prepared from fruit

peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. **Journal of Cleaner Production** v. 162, p. 195–204 , 2017.

Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617312015>>.

SAHA, D.; GRAPPE, H.A. **Adsorption properties of activated carbon fibers.**

[S.I.]: Elsevier Ltd., 2017. 143-165 p. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081006603000055>>.

.9780081006603.

SALLEH, Mohamad Amran Mohd *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination** v. 280, n. 1–3,

p. 1–13 , 2011. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>>.0011-9164.

SANA, Dardouri; JALILA, Sghaier. A comparative study of adsorption and regeneration with different agricultural wastes as adsorbents for the removal of

methylene blue from aqueous solution. **Chinese Journal of Chemical Engineering** p. 1–6 , 2017. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1004954116305389>>.

SANTOS, Victor T.O. *et al.* Characterization of commercial cellulases and their use in the saccharification of a sugarcane bagasse sample pretreated with dilute sulfuric acid. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology** v. 38, n. 8, p. 1089–1098 , 2011.1367-5435.

SCHIMMEL, D. *et al.* Adsorption of turquoise blue qg reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: Kinetic and equilibrium studies.

Brazilian Journal of Chemical Engineering v. 27, n. 2, p. 289–298 , 2010.

SHARMA, Pankaj; KAUR, Harleen. Sugarcane bagasse for the removal of erythrosin B and methylene blue from aqueous waste. **Applied Water Science**

v. 1, n. 3–4, p. 135–145 , 2011. Disponível em:

<<http://link.springer.com/10.1007/s13201-011-0018-x>>.1320101100.

SILVA, Carlos Eduardo de Farias; GONÇALVES, Andreza Heloiza da Silva; ABUD, Ana Karla de Souza. Treatment of textile industry effluents using orange

waste: A proposal to reduce color and chemical oxygen demand. **Water Science and Technology** v. 74, n. 4, p. 994–1004 , 2016.

SILVA, João Paulo Nunes Da; SILVA, Maria Regina Nunes Da. Noções da Cultura da Cana-de-Açúcar. p. 105 , 2012.

SILVA, Lícia Aparecida Da. **Avaliação do uso de serragem de madeira tratada com ácido como bioadsorvente para a remoção de Diclofenaco de Sódio em meio aquoso**. Universidade Federal de Goiás, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/4887>>.

SILVA, W L L; OLIVEIRA, S P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena** v. 8, n. 9, p. 1–9 , 2012. Disponível em: <<http://www.scientiaplenua.org.br/ojs/index.php/sp/article/view/831>>.

SINCLAIR, Rose. **Textiles and fashion : materials, design and technology**. 1 st ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute, 2014. 894 p. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/book/9781845699314>>. Acesso em: 3 ago. 2017. .9781845699314.

SING, K.S.W. *et al.* INTERNATIONAL UNION OF PURE COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS-Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl. Chem.** v. 57, n. 4, p. 603–619 , 1985.0033-4545.

SONAI, Gabriela G. *et al.* The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye. **Journal of Environmental Management** v. 168, p. 149–156 , 2016.

SOUZA. FERNANDA BATISTA DE. **REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS POR ADSORÇÃO, BIORSORÇÃO E SISTEMAS EMULSIONADOS**. Florianópolis: [s.n.], 2012.

SRILAJAN, Thitima; JANPATTANAPONG, Toungrat; PIYAMONGKALA, Kowit. Modified Sugarcane Bagasse as Adsorbent for Removal Cutting Fluid

Wastewater. **International conference on Innovative Engineering Technologies** v. 66, n. 0 , 2014.

STROHER, Ana Paula *et al.* Utilização do Bagaço de Laranja no Tratamento de Efluente Proveniente da Lavagem de Jeans. **E-Xacta** v. 5, p. 27–37 , 2012.

TAHIR, Hajira *et al.* Application of natural and modified sugar cane bagasse for the removal of dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society** v. 20, p. S115–S121 , 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2012.09.007>>.13196103 (ISSN).

TANZIFI, Marjan *et al.* Artificial neural network optimization for methyl orange adsorption onto polyaniline nano-adsorbent: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids** v. 244, p. 189–200 , 2017.

VASQUES A.R. Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. p. 153 , 2008.

VASQUES, Érika De Castro. Adsorção de Glicerol, Mono- e Diglicerídeos Presentes no Biodiesel Produzido a Partir do Óleo de Soja. n. May, p. 86 , 2010.

VIGO, TYRONE L. Preparatory Processes. **Textile Science and Technology** v. 11, n. C, p. 1–51 , 1994.

VIJAYAKUMAR, Govindasamy *et al.* Removal of Congo red from aqueous solutions by perlite. **Clean - Soil, Air, Water** v. 37, n. 4–5, p. 355–364 , 2009.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management** v. 160, p. 283–296 , 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.030>>.1095-8630.

VILLAESCUSA, Isabel *et al.* Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination** v. 270, n. 1–3, p. 135–142 , 2011. Disponível

em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.037>>.0011-9164.

WALBERT CHRISOSTOMO. **Mecanismos de ligação da serragem de madeira densificada com diferentes teores de umidade em diferentes temperaturas**. Universidade de São Paulo, 2015.

WORCH, Eckhard. **Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling**. [S.l: s.n.], 2012. 344 p. .3110240238.

ZHANG, Qinglin; CHUANG, Karl T. Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin. **Advances in Environmental Research** v. 5, n. 3, p. 251–258 , 2001.1093-0191.

ZHANG, Xueyang *et al.* Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. **Journal of Hazardous Materials** v. 338, p. 102–123 , 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>>.

ZHANG, Zhanying *et al.* Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal** v. 178, p. 122–128 , 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.024>>.1385-8947.

ZHOU, Yong; ZHANG, Lei; CHENG, Zhengjun. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids** v. 212, p. 739–762 , 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023>>.