UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
ENGENHARIA AGROINDUSTRIAL

ADSORÇÃO DO VERDE BRILHANTE UTILIZANDO ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS ORIUNDOS DAS EMPRESAS DO MUNICÍPIO DE SANTO ANTÔNIO DA PATRULHA

Nicolas Schmidt

2016

ADSORÇÃO DO VERDE BRILHANTE UTILIZANDO ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS ORIUNDOS DAS EMPRESAS DO MUNICÍPIO DE SANTO ANTÔNIO DA PATRULHA

Nicolas Schmidt

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos necessários à Graduação em Engenharia Agroindustrial - Indústrias Alimentícias.

Orientador: Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes

Santo Antônio da Patrulha

2016

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter sempre permitido alcançar meus objetivos.

Aos meus pais Valdir e Iara, pelo incentivo e apoio que sempre me deram.

À Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal de Rio Grande, pelo apoio institucional que recebi, dando base para que este trabalho fosse realizado.

À colega do laboratório de Stefani Vieira Besegatto pelos puxões de orelha e auxílios prestados na parte experimental do trabalho.

À empresa Arrozagro Cerealista LTDA que, gentilmente cedeu as amostras para que fosse possível realizar este estudo.

Aos membros da banca pela grande contribuição para a redação final deste trabalho.

À todos os meus amigos, que de uma forma ou de outra, me deram sustento para seguir frente e chegar até esta fase de conclusão de curso.

À minha segunda família, Fabio, Marcia, Helena e Miguelzinho, que desde o inicio me acolheram e me ajudaram na caminhada.

À minha irmã Luana Schmidt, que apesar das brigas, sempre tomei como um exemplo.

Ao meu orientador Toni Jefferson Lopes por me auxiliar no desenvolvimento deste trabalho.

“O sábio não muda o curso das águas de um rio,
mas deixa que o volume das águas redesenhe seu curso.”

Erivelto Vargas

RESUMO

A adsorção é um processo bastante utilizado para o tratamento de diversos tipos de efluentes, pois possui grande versatilidade, acessibilidade e apresenta potencial econômico. Dentre os efluentes descartados, em grande parte dos casos de forma incorreta, podem ser citados os efluentes das indústrias têxteis, químicas, de couro e alimentícias. Este trabalho tem por finalidade desenvolver adsorventes alternativos a partir de resíduos agroindustriais para a remoção de poluentes em meio aquoso. Neste estudo foram utilizadas cascas de arroz e de ovo como precursores para a obtenção de adsorventes, para posterior remoção de poluentes hídricos como o corante verde brilhante. As cascas de arroz e de ovo foram caracterizadas através de sua morfologia, antes e após serem submetidas ao processo de carbonização. A partir do estudo, se avaliou o potencial de adsorção de cada material em sistemas em batelada utilizando modelagem matemática, onde foram utilizadas as cinéticas de pseudo-primeir-ordem e pseudo-segunda-ordem juntamente com as isotermas de Freundlich e Langmuir. Ocorreu uma divisão dos dados experimentais, pois seis ensaios tiveram melhor ajuste para o modelo de pseudo-primeira-ordem, mostrando que a adsorção ocorreu de forma rápida e cinco ensaios se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem. De acordo com o modelo de Langmuir, a concentração máxima de corante suportada pelo adsorvente advindo da casca de arroz foi de 3,76 mg g^{-1}. Os dois adsorventes atingiram seu tempo de equilíbrio em intervalos de tempo de 30 a 180 min a partir do inicio do processo de adsorção, sendo que a eficiência de remoção foi superior a 95% para ambos adsorventes. Os resultados obtidos para a remoção do corante, no efluente testado indicaram que os adsorventes estudados apresentam eficiência e potencial para o tratamento de efluentes.

Palavras-chave: adsorção, casca de arroz, casca de ovo, corante, efluente.

ABSTRACT

Adsorption is a widely used process for the treatment of several types of effluents, since it has great versatility, accessibility and economic potential. Among the effluents discarded, in most cases incorrectly, effluents from the textile, chemical, leather and food industries can be mentioned. This work aims to develop alternative adsorbents from agroindustrial waste for the removal of pollutants in aqueous medium. In this study rice husk and egg shells were used as precursors to obtain adsorbents, for later removal of water pollutants such as bright green dye. The rice husk and egg shells were characterized by their morphology, before and after being submitted to the carbonization process. From the study, the adsorption potential of each material in batch systems was evaluated using mathematical modeling, where pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics were used together with the Freundlich and Langmuir isotherms. For the experiments realized: six tests adjusted for the pseudo-first-order model, adsorption occurred rapidly and five experiments fit the kinetic model of pseudo-second order. According to the Langmuir model, the maximum concentration of dye adsorbed on the coal of the rice husk was 3,76 mg g^{-1}. The two adsorbents reached their equilibration time in time intervals of 30 to 180 min from the beginning of the adsorption process, and the removal efficiency was higher than 95% for both adsorbents. The results obtained for the removal of the dye in the effluent tested indicated that the adsorbents studied presented efficiency and potential for the treatment of effluents.

Keywords: adsorption, rice husk, egg husk, dye, effluent.

LISTA DE VARIÁVEIS

a → constante de Redlich-Peterson (L mg^{-1});

b → constante de energia de adsorção (L mg^{-1});

C_0 → concentração inicial da solução de corante ($mg.L^{-1}$);

C_t → concentração no tempo t ($mg.L^{-1}$);

C_i → concentração de corante na fase liquida (mg L^{-1});

E_f → eficiência da adsorção (%);

k → constante de equilíbrio da adsorção (mg g^{-1});

k_t → constante de equilíbrio da ligação(L mg^{-1});

m → massa do adsorvente (g);

n → constante de intensidade de adsorção (favorável em $2 < n < 10$);

n_s → grau de heterogeneidade do sistema ($0 < n_s < 1$);

q_i → quantidade de corante adsorvida na fase sólida (mg g^{-1});

q_0 → quantidade máxima de corante adsorvida na fase sólida (mg g^{-1});

R → constante universal dos gases (8,314 J k^{-1} mol^{-1});

T → temperatura (ºC);

t → tempo (s);

V → volume da solução (L).

Sumário

1. INTRODUÇÃO 10
1.1. Justificativa 11
2. OBJETIVOS 13
2.1. Objetivo geral 13
2.2. Objetivos específicos 13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 14
3.1. Resíduos agroindustriais 14
3.1.1. Casca de arroz 14
3.1.2. Casca de ovo 14
3.2. Produção de adsorventes para tratamento de efluentes 15
3.3. Processos de adsorção 18
3.3.1. Adsorção física 18
3.3.2. Adsorção química 19
3.3.3. Fatores que afetam a eficiência da adsorção 19
3.4. Cinética da adsorção 20
3.5. Isotermas 20
3.5.1. Isoterma de Langmuir 21
3.5.2. Isoterma de Freundlich 21
3.5.3. Isoterma de Tempkin 22
3.5.4. Isoterma de Sips 22
3.5.5. Isoterma de Redlich-Peterson 22
4. MATERIAL E MÉTODOS 23
4.2. Resíduos agroindustriais 23
4.3. Corante Verde brilhante 23
4.4. Obtenção do adsorvente 24
4.5. Caracterização do adsorvente - Microscopia eletrônica por varredura (MEV) 25
4.6. Modelagem Matemática da Cinética 26
4.7. Ensaios experimentais para avaliar a cinética e isotermas de adsorção do corante em batelada 26
5. RESULTADOS E DISCUSSSÃO 28

5.1. Microscopia eletrônica por varredura (MEV)..... 28
5.2. Fatores e respostas para o planejamento experimental utilizado para a casca de arroz..... 30
5.2.1. O estudo do modelo empírico e curvas de nível geradas em relação à resposta massa do carvão da casca de arroz 31
5.2.2. Diagrama de Pareto em relação a variável resposta massa de carvão de casca de arroz .. 33
5.2.3. Preditos vs Observados em relação a variável resposta massa de carvão de casca de arroz 33
5.2.4. Estudo do modelo empírico em relação à resposta porcentagem do corante verde brilhante adsorvida no carvão de casca de arroz..... 34
5.2.5. Diagrama de Pareto em relação a variável de resposta porcentagem de adsorção 36
5.2.6. Preditos vs Observados em relação a variável de resposta porcentagem de adsorção..... 37
5.2.7. Determinação da região ótima no processo de obtenção do carvão de casca de arroz 37
5.3. Fatores e respostas para o planejamento experimental utilizado para a casca de ovo 39
5.3.1. O estudo do modelo empírico e curvas de nível geradas em relação à resposta massa de adsorvente da casca de ovo 39
5.3.2. Diagrama de Pareto em relação a variável resposta massa de adsorvente da casca de ovo 41
5.3.3. Preditos vs Observados em relação a variável resposta massa de adsorvente..... 41
5.3.4. Estudo do modelo empírico em relação à resposta porcentagem do corante verde brilhante adsorvida 42
5.3.5. Diagrama de Pareto em relação a variável resposta porcentagem de adsorção 44
5.3.6. Preditos vs Observados em relação a variável resposta porcentagem de adsorção..... 44
5.3.7. Determinação da região ótima no processo de obtenção do adsorvente de casca de ovo 45
5.4. Cinéticas de adsorção para o carvão de casca de arroz..... 46
5.4.1. Modelagem cinética da adsorção para o carvão de casca de arroz..... 47
5.5. Cinéticas de adsorção para o adsorvente da casca de ovo..... 49
5.5.1. Modelagem cinética para o adsorvente da casca de ovo 50
5.6. Equilíbrio de adsorção..... 52
5.7. Comparação entre os processos adsortivos 56
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... 57
APÊNDICE 1 59
REFERÊNCIAS..... 63

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas ambientais de maior impacto atualmente é a questão dos resíduos sólidos. Com a população mundial existente, aproximadamente sete bilhões de pessoas, o trabalho no campo foi trocado pelo industrial, fazendo com que metade desta população procure seu sustento nas grandes cidades. Até 2030 a população urbana poderá chegar a cinco bilhões de habitantes, representando cerca de 60% da população mundial (UNFA, 2011; PINHEIRO, 2011).

Devido ao crescimento populacional e aumento da atividade industrial, os problemas ambientais vêm se tornando cada vez mais frequentes e preocupantes (STRAUCH, 2008). Segundo o relatório sobre a Situação da População Mundial de 2016 se prevê uma população global de 9,3 bilhões em 2050. Juntamente com o crescimento populacional vão surgindo problemas com qual a maioria das cidades em países subdesenvolvidos convive, entre eles podem ser citados a pobreza, criminalidade e saneamento ambiental ineficiente, ou até mesmo, inexistente (UNFA, 2016).

Contrariamente, nos países subdesenvolvidos, o problema com resíduos acentua-se não apenas devido ao crescimento populacional, mas também é auxiliado pela desordenada ocupação do uso da terra, controle ambiental ineficiente e escassez de recursos para que seja possível realizar ações de intervenção. O Brasil vem se destacado neste cenário, sendo um dos principais geradores de resíduos agroindustriais (WORLDWATCH INSTITUTE, 2015). Segundo dados do Ministério do Meio Ambiente, a cada ano são produzidos no Brasil cerca de 290,8 milhões de toneladas de resíduos, somente neste setor (BRASIL, 2012).

Os padrões de produção, consumo e forma de reprodução do capital que trazem à tona a questão dos resíduos sólidos. Com isso, os bens e produtos estão sujeitos a serem consumidos em um ritmo acelerado, este ato pode ser rapidamente incorporado como habito da sociedade. Porém, a grande preocupação é que estes produtos apresentam característica problemática em termos ambientais (COOPER, 2010).

A casca de arroz e a casca de ovo representam dois resíduos com geração em volume considerável, sendo classificados como resíduos de classe II, segundo a Norma brasileira de classificação de resíduos sólidos, sendo inertes e não perigosos a saúde humana e ao meio ambiente (ABNT, 2004). Entretanto, segundo Mayer et. al. (2006), existe uma problemática decorrente do descarte da casca de arroz, devido as suas propriedades, por apresentar uma difícil decomposição e também pela enorme quantia gerada anualmente, se torna difícil encontrar um destino correto para a mesma.

A evolução da tecnologia desenvolvida pelo homem vem provocando um consumo excessivo dos recursos naturais e acaba gerando uma alta carga de resíduos, que acabam tendo um impacto direto no meio ambiente (DIAS, 2010; WORLDWATCH INSTITUTE, 2015).

O maior desafio da atualidade é encontrar o equilíbrio entre a geração dos resíduos e a disposição final dos mesmos. O numero de resíduos produzidos vem crescendo na medida em que cresce a população mundial e também, na medida em que se faz uso de um gerenciamento inadequado e falta de áreas para disposição final adequada (JACOBI, 2011).

O uso de materiais renováveis se tornou uma opção acessível para a correta alocação dos resíduos gerados pelas indústrias. Esta realocação envolve inovação tecnológica, utilizando os resíduos agroindustriais de forma alternativa (MARTINS, 2011). Sendo o Brasil um dos maiores geradores de resíduos agroindustriais, como casca de arroz e casca de ovo, tem contribuído para o aumento da deposição inadequada destes resíduos, sendo responsável por provocar problemas ambientais (BRASIL, 2012).

O desenvolvimento de adsorventes alternativos se mostra atraente, pois a produção nacional deste tipo de material é insuficiente frente as suas necessidades, tendo de ser realizada a importação deste produto. É notável também a atração pelo mercado consumidor, visto que os adsorventes podem ser utilizados de forma eficiente em termos ambientais em variados processos de descontaminação, podendo ser utilizados em empresas de abastecimento de água, fármacos, transporte de gases, entre outras (BORGES *et* al.; MARTELLI, 2010).

O uso de adsorventes obtidos a partir de resíduos agroindustriais se torna uma tecnologia acessível para o controle ambiental, pois busca a minimização da relação custo/beneficio de um processo que empregue os adsorventes alternativos, utilizando matérias primas de baixo custo (FERNANDES, 2010).

1.1. Justificativa

Resíduos agroindustriais, devido à sua vantagem frente a outros materiais, como por exemplo, a disposição em abundância, característica renovável e baixo custo, vêm despertando interesse como opção na produção de adsorventes alternativos (AHMEDNA *et al*., 2000). A adsorção é um processo simples, remove e/ou minimiza tipos diferentes de poluentes e não requer custos elevados, devido à baixa (ou não)

necessidade de energia e a possibilidade de reutilização do carvão por meio de sua regeneração (INCE; APIKYAN, 2000). Portanto, tem se destacado, dentre outras técnicas, por exercer maior aplicabilidade na remoção de cor de efluentes de indústrias têxteis, couro, papel, impressão, cosméticos, entre outras (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010; SHARMA *et al*., 2011).

Muitas indústrias utilizam corantes sintéticos para dar atratividade aos seus produtos. A poluição de corpos d'água pelos corantes é esteticamente desagradável, devido à coloração visível, mesmo em baixas concentrações. Porém, o que mais agrava a utilização destes corantes é o fato de que dificultam a penetração da luz afetando o processo da fotossíntese, além disso, danifica a qualidade de novas correntes de água, pode apresentar toxicidade aos organismos da cadeia alimentar e à vida aquática (FIGUEIREDO *et al*., 2000; SHARMA *et al*., 2011). Sendo que, estes contaminantes são especificamente desenvolvidos para resistir a exposição à luz, água e agentes de oxidação, os mesmos se apresentam estáveis e resistentes à degradação (NIGAM et al., 2000).

Diante deste contexto, a utilização de resíduos como a casca de arroz e de ovo, abundantes no município de Santo Antônio da Patrulha, se torna uma alternativa eficiente para a produção de adsorventes alternativos, promovendo a conversão de um resíduo agroindustrial em adsorvente de baixo custo e considerada eficácia. Também, possibilitando uma fonte de agregação de valor a estes subprodutos, gerando maior rendimento financeiro as indústrias da região e contribuindo com o meio ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudar o tratamento de efluente industrial, através do processo de adsorção, utilizando adsorventes obtidos a partir de resíduos agroindustriais: da casca de arroz e da casca de ovo.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- Otimizar o processo de obtenção dos adsorventes para utilização em processos de adsorção, através de técnicas de planejamento experimental;
- Determinar as características texturais dos adsorventes obtidos a partir dos resíduos agroindustriais estudados;
- Avaliar através das características cinéticas e de equilíbrio o processo de adsorção de verde brilhante em dois tipos de adsorventes oriundos de resíduos agroindustriais;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resíduos agroindustriais

3.1.1. Casca de arroz

O arroz (*Oriza Sativa*) é um dos alimentos mais antigos produzidos, existindo registros de 3000 a.C., onde era utilizado para a cerimônia da semeadura na China. Este grão é produzido em todos os continentes, sendo a terceira cultura com maior importância agrícola. Porém, além de ser utilizado como alimento, o arroz pode ser utilizado para diversos fins (FERNANDES *et al.*, 2015).

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA, o Brasil se encontra na nona posição na produção mundial de arroz e representa a maior produção fora da Ásia. Na safra 2011/2012 foram geradas cerca de 13,21 milhões de toneladas, esta produção foi distribuída entre os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso (BRASIL, 2014).

Após a colheita, o arroz é beneficiado, nesta fase é submetido a diversos processos, podendo destacar o descascamento, no qual a casca, que representa cerca de 20% do peso total, é separada do grão (FERNANDES, 2006). Considerando a safra 2011/2012 pode-se verificar uma produção de 3,04 milhões de toneladas de casca de arroz, onde parte desta energia é utilizada em usinas de geração de energia ou calor.

Segundo Mayer et. al. (2006), a casca de arroz apresenta uma problemática decorrente de seu descarte, devido as suas propriedades, por apresentar uma difícil decomposição (cerca de 5 anos para sua degradação total) e também pela enorme quantia gerada anualmente.

3.1.2. Casca de ovo

O Brasil ocupa a sétima colocação no ranking mundial da produção de ovos, neste contexto, dentre os estados brasileiros, o Rio Grande do Sul tem grande importância na produção e exportação avícola. Em 2012 foi responsável por 14,2% dos abates de frango no Brasil e 18,5% das exportações (UBABEF, 2015). Além disso, é o quarto maior estado produtor e segundo exportador de ovos no País (IBGE, 2013). Esses dados se explicam pelo fato dos ovos serem amplamente utilizados na indústria de alimentos o que acaba gerando uma quantidade expressiva de cascas, que representa em média 10% da massa total do ovo (OLIVEIRA et al., 2009). Esse resíduo, embora não seja perigoso, na maioria das vezes é eliminado diretamente no ambiente, ocasionando

um enorme problema de poluição ambiental e de saúde pública, já que pode atrair pragas, como também promover a proliferação microbiana, devido a sua matriz orgânica (FREIRE e HOLANDA, 2006).

No intuito de atenuar os problemas causados pelo descarte incorreto desta elevada quantidade de resíduo, sua valorização vem sendo feita a partir da utilização para diferentes fins, como por exemplo: na agricultura (com a finalidade de corrigir o pH em solos ácidos), no desenvolvimento de produtos na indústria cosmética, em suplementos alimentares, bases biocerâmicas, fertilizantes, implantes ósseos e dentários (pois o mesmo é uma fonte de carbonato de cálcio) e apresenta determinado potencial adsorvente (MURAKAMI, 2006).

3.2. Produção de adsorventes para tratamento de efluentes

Com a alta carga de resíduos agroindustriais produzida, levando em consideração apenas a casca de arroz e a casca de ovo, que juntas somam cerca de 5 milhões de toneladas anuais, existe a possibilidade de aproveitá-los para produção de adsorventes, que pode ser empregado na adsorção de contaminantes em efluentes industriais. A casca de arroz apresenta um grande potencial para este fim, possibilitando uma agregação de valor a um subproduto, sendo este de baixo custo, eficaz e com possibilidade de reuso (AHMEDNA *et al*., 2000).

O adsorvente é um material de estrutura porosa, apresentando, ou não, oxigênio ligado aos átomos de carbono (NIEDERSBERG, 2012). São sólidos sem formas definidas, na forma de pó ou granulado, processados para desenvolver porosidade interna, aumentando o volume dos poros, consequentemente a área superficial (CLAUDINO, 2003).

Os adsorventes são obtidos através de um processo de carbonização, onde o material é pirolisado a elevadas temperaturas (700 a 1200 ºC) para remover outros elementos voláteis ou oriundos da quebra dos polímeros naturais presentes na composição da matéria-prima. Grande parte dos materiais carbonáceos apresenta certa porosidade, com área superficial específica variando de 10 a 15 m^2g^{-1}. Após serem submetidos a uma etapa de ativação, esta área específica pode chegar 800 m^2g^{-1} (CLAUDINO, 2003). Sendo assim, a porosidade do adsorvente vai depender de seu material precursor e do método de ativação utilizado, que pode ser uma ativação física ou química.

A ativação física é realizada após o processo de carbonização. Esta ativação ocorre em temperaturas entre 700 e 1100°C, fazendo uso de gases que aumentam a porosidade do material carbonizado (DIAS, 2007). Já a ativação química, mais comumente utilizada, é realizada juntamente com a etapa de carbonização (temperaturas entre 500 e 700°C) na presença de um agente desidratante, neste caso pode ser utilizada: Cloreto de zinco ($ZnCl_2$); Ácido fosfórico (H_3PO_4); Hidróxido de potássio (KOH); Acido sulfúrico (H_2SO_4); Carbonato de potássio (K_2CO_3).

Entretanto, alguns materiais podem gerar adsorventes com eficiência relativamente alta (superiores a 90%) sem a necessidade de ativação, reduzindo custos com reagentes, energia e equipamentos (ROCHA *et al.*, 2006). Neste contexto, os adsorventes, devido sua área superficial e capacidade de adsorção, apresentam grande aplicabilidade para remoção de contaminantes, como os corantes, presentes em efluentes industriais.

Muitos estudos vêm sendo realizados, buscando utilizar resíduos industriais para a produção de adsorventes. O Quadro 1 traz uma relação de estudos encontrados na literatura, onde o aproveitamento dos resíduos agroindustriais torna-se possível através do processo de adsorção.

Quadro 1: Estudos realizados com reaproveitamento de resíduos em processos de adsorção.

Adsorvente	**Corante**	**Condições**	**Eficiência de remoção**	**Autores/ano**
Casca de arroz	Verde Brilhante	concentração inicial 3–100 mg/L 25 - 30°C	96,92	Tavlieva M. P., et. Al, 2013.
Zeólitas de cinzas de carvão	Cristal Violeta	concentração inicial 52–359 mg/L agitação de 120 rpm	75,7 - 90,9	T. C. R. Bertolini, D. A. Fungaro, 2011.
Casca e farelo de soja	Adsorventes diretos	concentração inicial 50–150 mg/L agitação de 600 rpm	99,8	Mokhtar Arami et. al, 2006.
Polietilenoimina	Corantes aniônicos	concentração inicial 30–900 mg/L 5-15°C	21 - 35	Yan-zhuo Zhang, et. Al, 2016.
Yarrowia lipolytica	Malaquita Verde	concentração inicial 35 mg/L 25°C	34,22	Asfaram A. et. al, 2016.

Quadro 1: continuação.

Adsorvente	**Corante**	**Condições**	**Eficiência de remoção**	**Autores/ano**
Haste de abacaxi	Azul Basico 3	concentração inicial 50-200 mg/L 25°C	58,94	Siew-LingChan et. al, 2016.
Peelings de toranja	Corantes de couro	concentração inicial 15-400 mg/L 25°C	80 - 100	E. Rosales, et. al
Penicillium janthinellum *pellets* miceliais	Corantes diversos	concentração inicial 25-500 mg/L 25°C	91,3	Ming-Xia Wang, et. al
Nanopartículas de polidopamina-quitosana	Corantes e metais	concentração inicial 5-200 mg/L	92,5 - 98,4	Yang Wang, et. al
Casca de arroz	Malaquita Verde	concentração inicial 10-100 mg/L 25 - 30°C	98,9	Chowdhury S., et. al
Sílica	Fosfato	concentração inicial 50-250 mmol/L	73,35	Seliem K.M., et. al
Casca de arroz modificada	íons metálicos	-	90,02	Mingyu Xu, et. al
Casca de arroz e copolímeros	Violeta cristal e Pb (II)	concentração inicial 100-800 mg/L 20°C	42 - 98,5	Masoumi A., Hemmati K., Ghaemy M.

Fonte: próprio autor.

Como pode ser notado através do Quadro 1, vários autores vem se interessado em utilizar resíduos descartados pelas industrias para transforma-los em adsorventes alternativos. Para a produção de um adsorvente deve-se ter em mente quais variáveis influenciam mais no processo, ou até mesmo para otimiza-lo, fazendo uso de um planejamento experimental.

O planejamento experimental é uma ferramenta matemática que pode ser aplicada em qualquer tipo de processo, permitindo o estudo de diversas variáveis simultaneamente e proporcionando a modelagem matemática empírica do processo de adsorção.

Definir quais são os fatores e as respostas de interesse é essencial para realizar o planejamento de qualquer experimento. Os fatores, geralmente, são as variáveis que podem ser controladas no processo, podendo ser quantitativos ou qualitativos. Já as respostas são as variáveis de saída do sistema, que são as de interesse, e que serão ou

não afetadas por modificações provocadas nos fatores, sendo também quantitativas ou qualitativas (NETO; SCARMINIO; BURNS, 2007).

3.3. Processos de adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa de um constituinte presente em uma fase fluida (adsorbato) para a superfície de um sólido (adsorvente), onde ocorre a separação deste composto dos demais constituintes do meio, o mesmo difunde-se pelos poros do adsorvente tendo a massa transferida e fixada nos sítios ativos do adsorvente. (SCHNEIDER, 2008; BARROS, 2004).

Na adsorção, primeiramente o adsorbato migra através da fase fluida para a superfície externa do material adsorvente, posteriormente o adsorbato difunde-se no interior dos poros do adsorvente e, por fim, é adsorvido nos sítios situados na superfície interna do material (CARVALHO, 2010; ALLEN et al., 1989).

A permanência do adsorbato no interior dos poros do adsorvente depende de forças atrativas que atuam para este processo. A adsorção pode ser realizada de duas formas, uma delas é a química (quimissorção) e a outra é a física (fisissorção), existem casos em que as duas podem ocorrer simultaneamente. (VALENCIA, 2007).

Na adsorção física as forças atrativas podem ser ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo ou de *Van der Waals*. O tempo de permanência da molécula de adsorbato dependerá da relação entre a força exercida pela superfície na molécula e a força exercida pelas moléculas vizinhas. Na adsorção química ocorre transferência de elétrons (similar a uma reação química).

3.3.1. Adsorção física

A fisissorção ocorre por forças de atração fracas, logo, é possível de ser revertida, porém esta atração é de longo alcance entre as moléculas de adsorbato e as do adsorvente, geralmente ocorrida por forças de *Van der Waals*. Isso ocorre por que as forças de atração entre adsorvente e adsorbato são maiores do que as forças entre o adsorbato e o próprio meio (CRUZ JUNIOR, 2010). Este fenômeno gera uma interação entre os dipolos permanentes ou induzidos, sem que haja uma alteração nos orbitais dos átomos ou das moléculas das substancias envolvidas no processo, sem que ocorra ligações ou a quebra das mesmas (SCHNEIDER, 2008).

3.3.2. Adsorção química

Na maioria dos casos, a quimissorção é um fenômeno irreversível, em que se torna difícil a separação do adsorbato retido no adsorvente. Neste caso, ocorrem transferências de elétrons, modificando a estrutura dos orbitais, com uma força similar a de uma reação química.

No processo de fisissorção não ocorre reações químicas, logo, as moléculas de adsorbato ficam sobrepostas na superfície do adsorvente, onde ocorre a formação de multicamadas. Já na quimissorção, ocorre a formação de uma camada sobreposta (MEZZARI, 2002).

3.3.3. Fatores que afetam a eficiência da adsorção

Diversos fatores relacionados com o método de preparo e utilização do adsorvente e adsorbato podem influenciar na eficiência da adsorção, sendo ela química ou física. Entre eles podem ser citados a natureza do adsorvente, o modo de ativação do adsorvente, a natureza do adsorbato, as condições do processo de adsorção e a relação existente entre adsorvente/adsorbato.

O Quadro 2 traz os principais fatores que afetam na adsorção, juntamente com os efeitos que os mesmo exercem no processo (FLORIDO, 2004).

Quadro 2: Fatores que afetam o processo de adsorção.

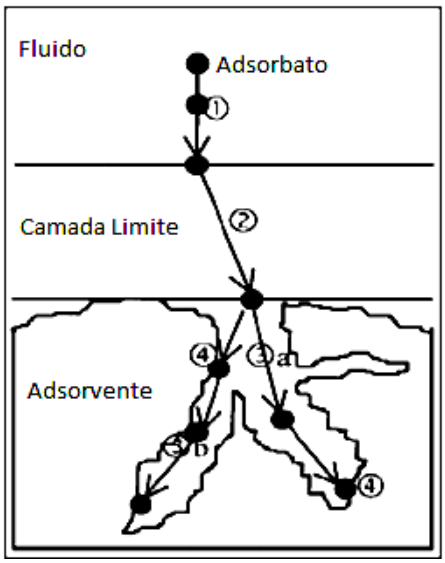
Fatores	**Efeitos**
Solubilidade	Quanto menor a solubilidade, melhor a adsorção.
Polaridade	Quanto menor a polaridade, melhor será a adsorção.
Estrutura molecular	Compostos que apresentam cadeia com mais ramificações, resultam em uma melhor adsorção.
Peso Molecular	As moléculas maiores apresentam melhor adsorção.
Átomos de carbono	As ligações insaturadas apresentam uma melhor adsorção em comparação com as saturadas.

Fonte: FLORIDO (2004).

3.4. Cinética da adsorção

A cinética de adsorção depende do comportamento do adsorbato no decorrer do tempo de processo. A cinética pode ser dividida em quatro etapas, como mostra a Figura 1.

Figura 1: Cinética de adsorção.



Fonte: VALENCIA (2007).

Em que:

- Etapa 1: movimentação da partícula de adsorbato para a camada limite de fluido existente ao redor do adsorvente;
- Etapa 2: transporte do adsorbato através da camada limite, por difusão, até a entrada dos poros do adsorvente;
- Etapa 3: Transporte do adsorbato por meio dos poros do adsorvente, realizado por uma combinação de difusão interna do fluido presente no interior dos poros do adsorvente (3a) e a difusão interna do próprio sólido (3b);
- Etapa 4: Adsorção propriamente dita, onde ocorre a ligação do adsorbato, através de forças de interação, no sítios da superfície solida dentro dos poros do adsorvente.

3.5. Isotermas

De acordo com Kenneth (2014), os estudos térmicos com base nas isotermas de adsorção, complementam os estudos cinéticos nos processos de adsorção. As isotermas de adsorção são utilizadas para descrever como o adsorbato irá interagir com um determinado adsorvente, sendo fundamentais na escolha do melhor adsorvente.

As isotermas de adsorção podem ser representadas através de modelos teóricos, empíricos ou ambos, que, com auxilio de equações, relacionam a massa adsorvida com a concentração final de adsorbato na fase fluida. Dentre os modelos conhecidos, os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção de contaminantes em meios fluidos (KENNETH, 2014).

3.5.1. Isoterma de Langmuir

O modelo das isotermas de Langmuir é baseado na suposição de que os adsorbatos são quimicamente adsorvidos por um numero fixo de sítios bem definidos. Sendo cada sítio seletivo, o mesmo pode reter somente uma espécie, todos os sítios têm energia equivalente e não ocorre interação entre as espécies adsorvidas (LANGMUIR, 1918; ALLEN, 2003; BURRGRAAF, 1996). A Equação 3.1 representa a isoterma de Langmuir no equilíbrio.

$$q_i = \frac{q_0 b C_i}{1 + b C_i} \tag{3.1}$$

Em que: q_i representa a quantidade de corante adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}), q_0 representa a quantidade máxima de corante adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}), b é a constante de energia de adsorção (L mg^{-1}) e C_i representa a concentração de corante na fase liquida (mg L^{-1}). É necessário salientar que q_0 e b são ajustados aos dados experimentais.

3.5.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é empírico, desenvolvido para superfícies com características distintas. Por ser uma equação exponencial, à medida que a concentração de adsorbato aumenta na fase fluida, o mesmo ocorre com o adsorbato na parte sólida do adsorvente (FREUNDLICH, 1906; WEBER, 1972; BASKARAN, 2011). A Equação 3.2 representa o modelo de Freundlich.

$$q_i = k C_i^{\frac{1}{n}} \tag{3.2}$$

Em que: k representa a constante de equilíbrio da adsorção (mg g^{-1}) e n representa a constante de intensidade de adsorção (favorável em $2 < n < 10$), ambas são

constantes do modelo a serem ajustadas aos dados obtidos através dos experimentos realizados.

3.5.3. Isoterma de Tempkin

O modelo de Tempkin considera que o calor de adsorção de todas as moléculas contidas na camada diminui linearmente com sua cobertura devido as interações entre adsorvente e adsorbato. O modelo de Tempkin também considera que a adsorção é caracterizada pela distribuição uniforme de sítios de energia de ligação (MANE, 2007; HAMDAOUI, 2007). O modelo de Tempkin é representado através da Equação 3.3.

$$q_i = \frac{RT}{b}\left(\ln k_t C_i\right) \tag{3.3}$$

Em que: k_t representa a constante de equilíbrio da ligação (L mg^{-1}), R é constante universal dos gases (8,314 J k^{-1} mol^{-1}) e T é a temperatura (K);

3.5.4. Isoterma de Sips

A combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich é utilizada para a elaboração do modelo de Sips, de acordo com a Equação 3.4 (FREUNDLICH, 1906; BASKARA, 2011).

$$q_i = \frac{q_0 k C_i^{1/n_s}}{1 + k C_i^{1/n_s}} \tag{3.4}$$

Em que: n_s representa o grau de heterogeneidade do sistema ($0 < n_s < 1$).

3.5.5. Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson descreve a isoterma de equilíbrio por meio da Equação 3.5 (WEBER, 1972).

$$qi = \frac{kC_i}{1 + aC_i^n} \tag{3.5}$$

Em que: "*a*" representa a constante de Redlich-Peterson (L mg^{-1}).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais foram realizados no laboratório de ensino, a nível de graduação, do curso de bacharelado em Engenharia Agroindustrial – Indústrias Alimentícias, localizado na Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Campus de Santo Antônio da Patrulha, RS, durante o período de junho a dezembro de 2016.

4.2. Resíduos agroindustriais

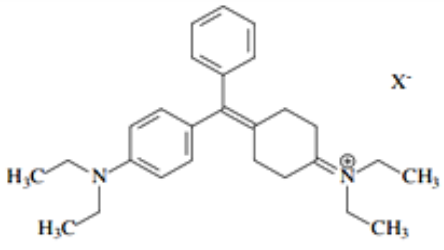
Os resíduos agroindustriais utilizados neste estudo foram: as cascas de arroz e de ovo, adquiridos em indústrias localizadas no município de Santo Antônio da Patrulha – RS. Posteriormente, o material obtido foi submetido a um pré-tratamento, conforme adaptação da metodologia proposta por Patias *et. al* (2015) em que as cascas de arroz e casca de ovo são imersas em água destilada a uma temperatura de 25 °C durante um período de 15 min, para a retirada dos contaminantes.

O material obtido na etapa anterior foi submetido a um processo de secagem em estufa com circulação de ar da marca Quimis, por um período de 24h a 105 °C, realizando a determinação da massa das amostras, antes e após o processo de secagem.

4.3. Corante Verde brilhante

O corante utilizado para este estudo foi o Verde brilhante, em que suas principais características são apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3: Características do corante Verde brilhante.

Características	Verde Brilhante	Estrutura Química
Classe	Básico	
Fórmula química	$C_{27}H_{37}N_2^+$	
Massa molar (g mol^{-1})	386	
$\lambda_{máx}$ (nm)	**625**	

Fonte: Silva F. C.; Filho E. C. S., 2014.

4.4. Obtenção do adsorvente

Após a secagem do material em estufa, realizada conforme o item 4.1, o mesmo foi submetido a uma etapa de carbonização em forno do tipo mufla da marca Magnus, onde foram avaliadas as variáveis de processo: tempo, temperatura e massa inicial de material, os níveis são apresentados nas Tabelas 1 e 2. Nesta etapa foram utilizadas técnicas de planejamento experimental, onde foi utilizada uma matriz de planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 1: Níveis e fatores do planejamento fatorial completo 2^3 para a casca de arroz.

Fatores	**Nível codificado (-1)**	**Nível Codificado (0)**	**Nível codificado (+1)**
Tempo (min)	10	15	20
Temperatura (°C)	300	350	400
Massa inicial de casca de arroz (g)	5	7,5	10

Tabela 2: Níveis e fatores do planejamento fatorial completo 2^3 para a casca de ovo.

Fatores	**Nível codificado (-1)**	**Nível Codificado (0)**	**Nível codificado (+1)**
Tempo (min)	10	15	20
Temperatura (°C)	400	575	650
Massa inicial de casca de ovo (g)	20	25	30

Tabela 3: Matriz experimental de um planejamento experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central.

Ensaio	**Tempo**	**Temperatura**	**Massa inicial**
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1

Tabela 3: Continuação.

Ensaio	Tempo	Temperatura	Massa inicial
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Os resultados foram analisados utilizando a metodologia superfície de resposta (MSR), com auxilio de um *software*. E as variáveis de resposta que foram avaliadas são: a massa de adsorvente gerada e a capacidade de adsorção do corante verde brilhante.

Posteriormente, o material foi submetido a uma etapa de filtração com lavagem utilizando água destilada a uma temperatura de 25°C durante um período de 15 min para remoção das cinzas aderidas no material adsorvente. Após esta etapa, foi realizada a secagem do material em estufa a 105°C durante 24h, sendo armazenados ao final do processo em um recipiente hermeticamente fechado a uma temperatura de 25°C.

Os ensaios cinéticos foram realizados utilizando 1g de adsorvente, uma solução de 25 ppm do corante verde brilhante totalizando um volume de 50 mL, submetidos a agitação por um período de 4h.

4.5. Caracterização do adsorvente - Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

A microscopia eletrônica por varredura foi realizada nas amostras antes e depois da obtenção dos adsorventes, com a finalidade de analisar as diferenças morfológicas decorrentes do processo de carbonização.

Esta análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul, localizado no Campus Carreiros da Universidade Federal de Rio Grande – RS, onde foi utilizado o equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Jeol, JSM-6610LV, com EDS.

4.6. Modelagem Matemática da Cinética

Para realizar a verificação do comportamento da adsorção ao longo do tempo, e definir um modelo apropriado para representar o processo, serão utilizados os modelos cinéticos de Pseudo primeira-ordem e Pseudo segunda-ordem, Elovich e Avrami, conforme as Equações 4.1 e 4.2, respectivamente (LOPES *et al*., 2003; QIU *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2009).

$$q_1 = q_1(1 - e^{-k_1 t}) \tag{4.1}$$

$$q_1 = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \tag{4.2}$$

Onde q_1 representa o valor teórico da capacidade de adsorção do modelo Pseudo primeira-ordem (mg g^{-1}), k_1 representa a constante cinética de Pseudo primeira-ordem (min^{-1}), k_2 representa a constante cinética de Pseudo segunda-ordem (g mg^{-1} min^{-1}), q_2 representa o valor teórico da capacidade de adsorção do modelo de Pseudo segunda-ordem.

Os parâmetros cinéticos serão estimados com auxilio do *software* Excel. A qualidade dos ajustes será avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2).

4.7. Ensaios experimentais para avaliar a cinética e isotermas de adsorção do corante em batelada

Os ensaios em batelada foram realizados em tubos Falcom, adicionando-se 50 mL de solução de corante verde brilhante de concentração inicial conhecida e 1g de adsorvente obtido do resultado da otimização. Os tubos foram introduzidos em Câmara Incubadora com agitação Modelo MA-830, fabricada por Marconi Equipamentos e calibração para Laboratórios, a temperatura ambiente e freqüência de agitação de 100 rpm para facilitar a interação entre adsorvente e adsorbato. Em determinados intervalos de tempo foram retiradas alíquotas do conteúdo sobrenadante para posterior análise no espectrofotômetro UV-visível.

A concentração de corante foi determinada em espectrofotômetro UV/VIS, da marca Hitachi, modelo U-2800, a 625 nm. A concentração residual do corante na

solução foi determinada com a utilização de uma curva de calibração, absorbância vs. concentração de corante.

A quantidade de corante adsorvida foi calculada de acordo com a Equação 4.1.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \; V \tag{4.1}$$

Em que q_t é a quantidade adsorvida no tempo t ($mg.g^{-1}$), C_0 é a concentração inicial da solução de corante ($mg.L^{-1}$), C_t é a concentração no tempo t ($mg.L^{-1}$), V é o volume da solução (L) e M é a massa do adsorvente (g).

A eficiência no processo de remoção do corante foi calculada através do quociente entre a concentração removida pelo adsorvente e a concentração inicial da solução, Equação 4.2. A concentração removida pelo adsorvente foi obtida pela diferença entre a concentração inicial da solução e a concentração da solução após a adsorção.

$$E_f = 100.\frac{C_0 - C_t}{C_0} \tag{4.2}$$

Onde E_f representa a eficiência da adsorção (%).

5. RESULTADOS E DISCUSSSÃO

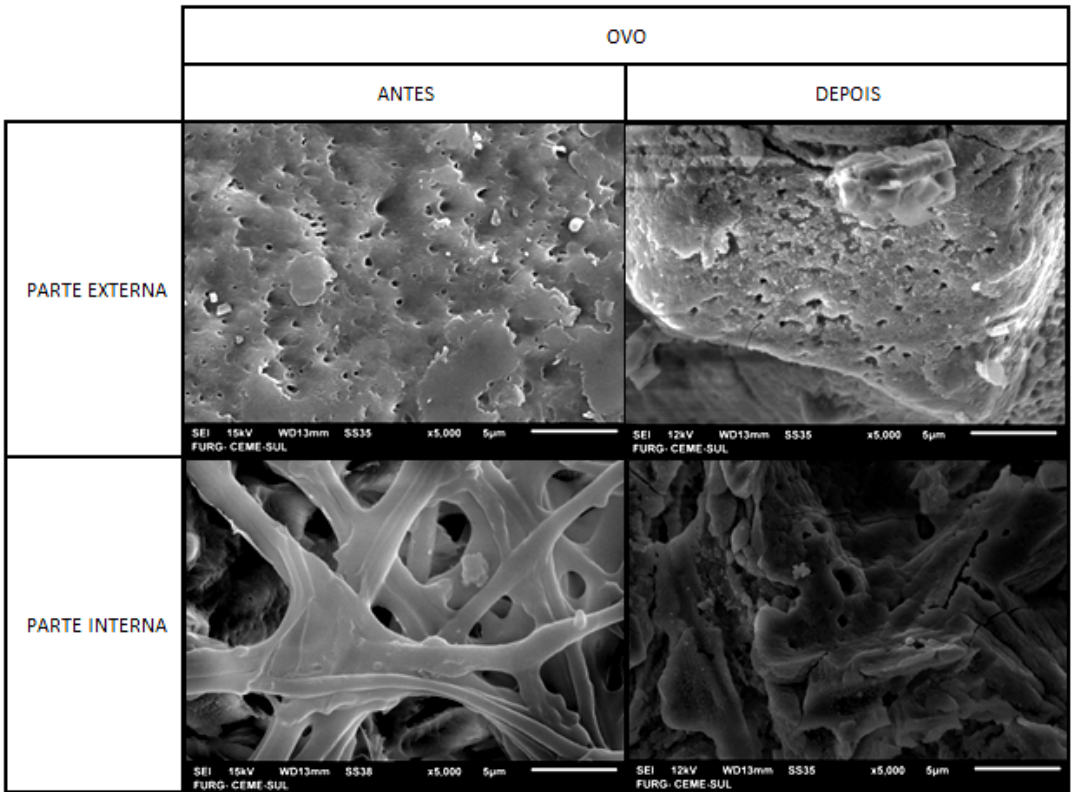
Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais do estudo em batelada da adsorção do corante (verde brilhante) em cascas de arroz e de ovo carbonizadas. No estudo foram realizadas análise da morfologia do material estudado antes e após a carbonização. Também, o planejamento experimental para determinar as melhores condições de obtenção do material carbonizado, através da análise dos índices estatísticos obtidos. Finalmente, na última parte são mostrados os ajustes de modelos cinéticos e de isotermas de equilíbrio para o processo de adsorção, em estudo.

5.1. Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

As amostras utilizadas para a realização das analises MEV foram as que apresentaram maior eficiência na remoção do corante verde brilhante, seguindo as condições descritas pelo planejamento experimental (Ensaio 8).

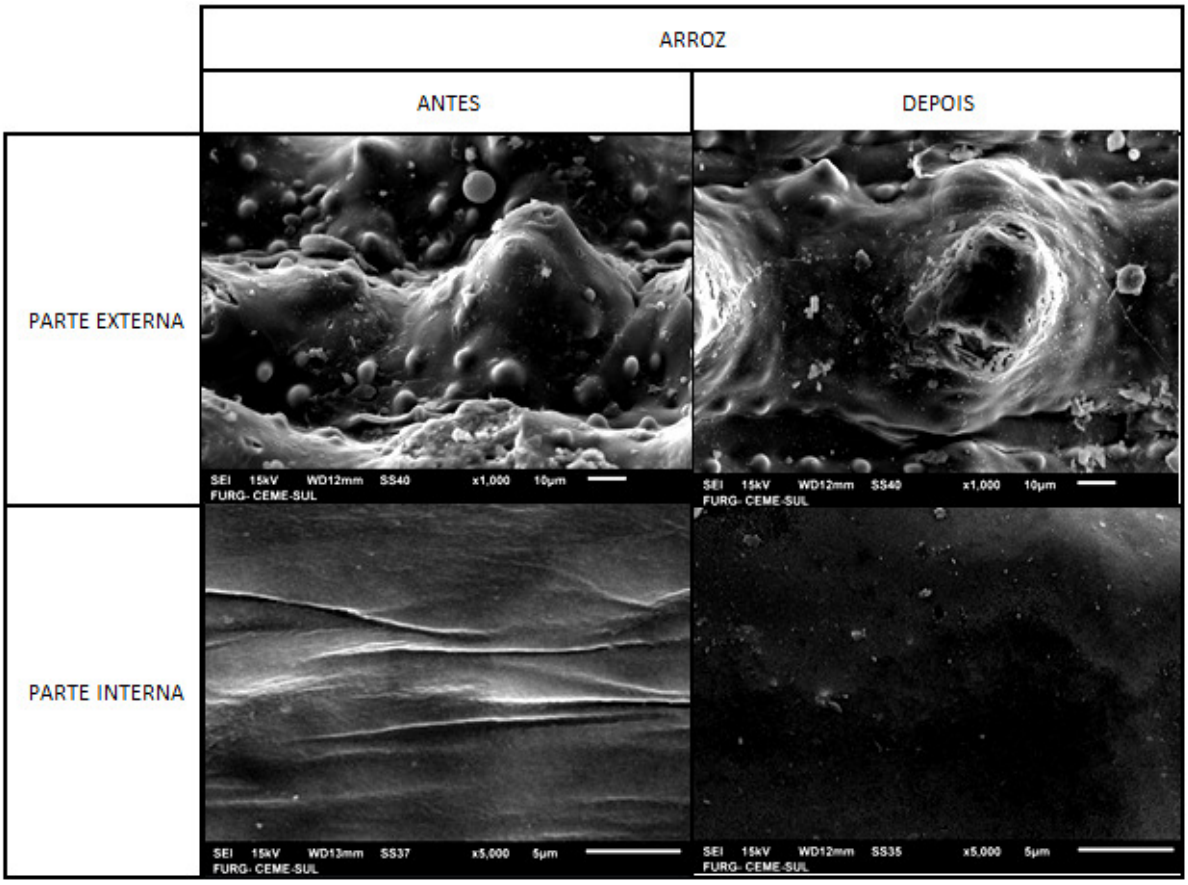
A partir dos resultados obtidos pela Microscopia Eletrônica por Varredura das cascas de arroz e de ovo, antes e após o processo de carbonização (Quadros 4 e 5), podem ser observadas as diferenças morfológicas decorridas a partir do processamento.

Quadro 4: Micrografia Eletrônica de Varredura da casca de ovo.



Pode-se observar no Quadro 4, que o tratamento térmico utilizado para a obtenção do adsorvente de casca de ovo proporcionou desgaste tanto na epiderme externa quanto na epiderme interna da casca. Na parte externa, o desgaste após o tratamento térmico pode ser identificado pela menor homogeneidade da superfície, já na epiderme interna pela ausência das fibras protéicas que constituem a casca do ovo. Resultados semelhantes foram observados por Neves (1998), onde a casca de ovo foi submetida a um tratamento ácido, porém as características das estruturas internas e externas são similares as encontradas neste estudo.

Quadro 5: Micrografia Eletrônica de Varredura da casca de arroz.



Observa-se no Quadro 5, que o tratamento térmico utilizado para a obtenção do carvão de casca de arroz proporcionou algum desgaste, tanto na epiderme externa quanto na epiderme interna da casca de arroz. O desgaste causado na epiderme externa pode ser identificado pelo desgaste dos tricomas (pequenas saliências ao longo da superfície da casca de arroz), já na epiderme interna pela menor homogeneidade da

superfície. O mesmo resultado foi encontrado por Pontes (2012), onde é possível notar o desgaste das duas superfícies de forma semelhante.

5.2. Fatores e respostas para o planejamento experimental utilizado para a casca de arroz

O planejamento experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central, bem como suas variáveis de entrada (fatores) e saída (resposta) são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Planejamento experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central decodificado, com suas respostas (casca de arroz).

Ensaio	Fatores			Respostas	
	Massa de casca (g)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Massa de carvão em relação à massa de casca	% de adsorção
1	5	10	300	0,5576	28,14
2	10	10	300	0,5856	31,53
3	5	20	300	0,4366	93,15
4	10	20	300	0,3459	91,39
5	5	10	400	0,5370	14,67
6	10	10	400	0,4840	27,88
7	5	20	400	0,4300	100
8	10	20	400	0,3500	92,56
9	7,5	15	350	0,6307	97,67
10	7,5	15	350	0,6077	98,82
11	7,5	15	350	0,5950	90,98

5.2.1. O estudo do modelo empírico e curvas de nível geradas em relação à resposta massa do carvão da casca de arroz

A escolha do modelo utilizado para a resposta foi realizada partindo-se da análise de variância (ANOVA) de cada modelo obtido, sendo possível gerar o Quadro 6 para fazer a comparação.

Quadro 6: Comparação entre modelos empíricos gerados pelo planejamento experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central em relação a resposta de rendimento em massa do carvão da casca de arroz.

Modelo empírico	Coeficiente de determinação (R^2)	F1 calculado / F1 tabelado	F2 calculado / F2 tabelado	Variação explicada (%)	Variação máxima explicável (%)
Modelo linear sem interações	0,49561	2,3 / 4,4	32,6 / 19,2	32,94	99,59
Modelo linear com interação de segunda ordem	0,54388	0,7945 / 6,2	73,61 / 19	37,35	99,58
Modelo linear com interações de segunda e terceira ordem	0,55392	0,53 / 6,2	143,94 / 19	38,3	99,58

Em que: F1 é o F calculado para os resíduos em relação à regressão e F2 é o F calculado para o erro puro em relação a falta de ajuste do modelo.

Através do Quadro 6 pode-se observar que o melhor modelo a ser utilizado para a resposta rendimento em massa do carvão da casca de arroz é o da equação de termos lineares com interações de segunda e terceira ordem. A escolha deste modelo ocorre, pois o mesmo apresenta melhor regressão, o F calculado para o erro puro em relação a falta de ajuste (F2) do modelo é quase 8 vezes maior que o F tabelado e a porcentagem

máxima explicável é alta indicando que se obteve baixo erro experimental. O F calculado para os resíduos em relação à regressão (F1) é menor que valor da distribuição F tabelado e ainda a porcentagem da variação explicada é baixa indicando que o modelo não consegue prever valores com exatidão.

Com o auxilio do programa Statistica®, foi possível montar a Tabela 5 de onde foram retiradas as informações que foram utilizadas nas etapas seguintes.

Tabela 5: Efeitos do planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central em relação a resposta de rendimento em massa do carvão da casca de arroz.

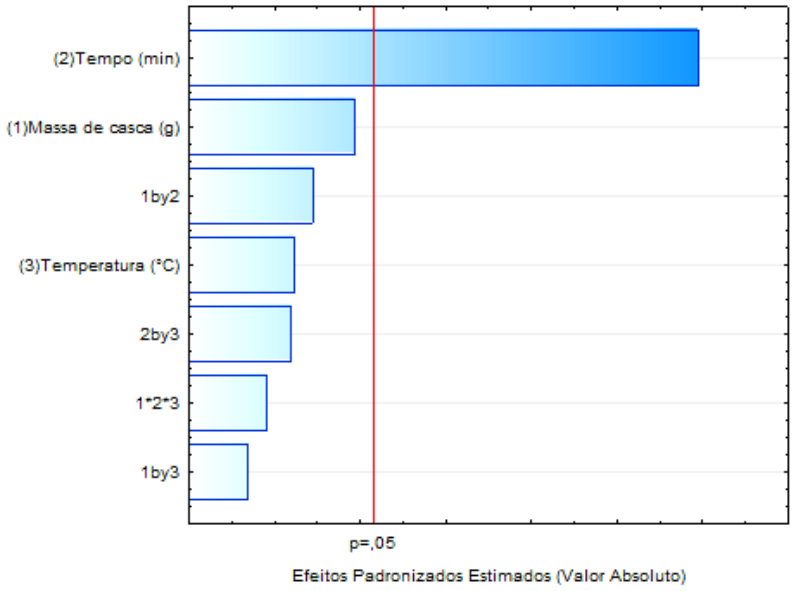
	Efeito	**Desv. Padrão**	**t de Student**	**Valor de p**	**-95%**	**95%**
Interação principal	0,506	0,005	93,626	0,000	0,482	0,529
Massa de casca	-0,049	0,013	-3,864	0,061	-0,103	0,006
Tempo	-0,150	0,013	-11,881	0,007	-0,205	-0,096
Temperatura	-0,031	0,013	-2,461	0,133	-0,086	0,023
1 para 2 (A)	-0,036	0,013	-2,880	0,102	-0,091	0,018
1 para 3 (B)	-0,018	0,013	-1,386	0,300	-0,072	0,037
2 para 3 (C)	0,030	0,013	2,362	0,142	-0,025	0,084
1 para 2 para 3 (D)	0,023	0,013	1,812	0,212	-0,032	0,077

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise dos efeitos das três variáveis independentes sobre a resposta do rendimento em massa do carvão de casca de arroz e seus respectivos índices estatísticos. Para um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$) apenas o fator tempo é significativo, pois o intervalo de confiança não passa pelo ponto zero, indicando que o fator em análise não pode ter efeito nulo, sendo considerado significativo no nível de confiança testado. Também deve ser levado em consideração o fato de que os valores de “p” não devem passar de 5% ou 0,05, caso contrário esses termos não seriam significativos, o que ocorre com a massa de casca e a temperatura.

5.2.2. Diagrama de Pareto em relação a variável resposta massa de carvão de casca de arroz

Este diagrama tem por finalidade auxiliar na identificação das variáveis de processo que mais influenciam no mesmo (ROTH, 2004). Como pode ser notado na Figura 2, em um nível de significância de 95%, apenas o tempo exerce efeito sobre o processo de carbonização para o adsorvente obtido da casca de arroz.

Figura 2: Diagrama de Pareto para a resposta massa de carvão de casca de arroz.

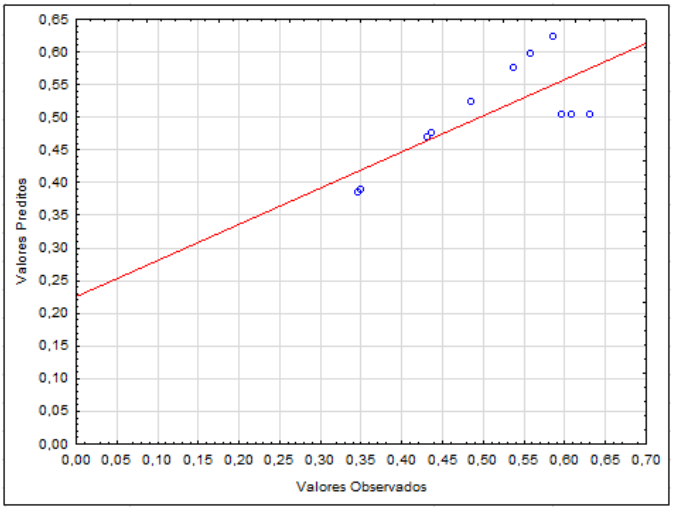


5.2.3. Preditos vs Observados em relação a variável resposta massa de carvão de casca de arroz

Este dado auxilia na comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico utilizado no ajuste e os observados experimentalmente. Quanto mais o modelo conseguir prever os valores, maior será seu ajuste em relação aos dados experimentais (JOHNSON, 2002).

O gráfico de valores preditos versus valores observados pressupõe que a resposta apresenta uma média e ainda, que essa média contem erros provenientes de medições aleatórias e de outras fontes não explicitadas pelo modelo (JOHNSON, 2002). Sendo assim, de acordo com a Figura 3, o modelo utilizado não consegue prever com exatidão os valores, sendo possível atribuir esta incerteza às fontes de erro não explicadas.

Figura 3: Valores preditos vs valores observados para a resposta massa de carvão de casca de arroz.



A partir da regressão, os coeficientes do modelo foram calculados para o rendimento em massa do carvão de casca de arroz, os mesmos foram utilizados para determinar a Equação 5.1, que representa o modelo.

$$RM = 0{,}5055 - 0{,}02446MC - 0{,}0752t - 0{,}01558T - 0{,}0182A - 0{,}0087B + 0{,}015C + 0{,}011D \quad (5.1)$$

Em que:

RM= Massa do carvão da casca de arroz;

T= Temperatura utilizada na obtenção do carvão,

MC= Massa da casca de arroz utilizada na obtenção do carvão;

t = tempo de agitação;

A = interação entre MC e t;

B = interação entre Mc e T;

C = interação entre t e T;

D = interação entre, Mc, t e T.

5.2.4. Estudo do modelo empírico em relação à resposta porcentagem do corante verde brilhante adsorvida no carvão de casca de arroz

O procedimento utilizado nesta etapa foi o mesmo adotado no item 5.2, onde a escolha do modelo foi feita a partir da análise de variância (ANOVA) de cada modelo

obtido para a resposta porcentagem de adsorção do corante verde brilhante, gerando o Quadro 7 em que foi possível realizar a comparação.

Quadro 7: Comparação entre modelos empíricos gerados planejamento experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central em relação a resposta porcentagem de remoção do corante verde brilhante no carvão da casca de arroz.

Modelo empírico	Coeficiente de determinação (R^2)	F1 calculado / F1 tabelado	F2 calculado / F2 tabelado	Variação explicada (%)	Variação máxima explicável (%)
Modelo linear sem interações	0,75663	2,9 / 3,4	36,16 / 19,3	82,0	99,88
Modelo linear com interação de segunda ordem	0,7697	2,23 / 6,16	79,3 / 19,0	62,6	99,77
Modelo linear com interações de segunda e terceira ordem	0,77217	1,5 / 8,9	156,95 / 18,51	62,9	99,78

Em que: F1 é o F calculado para os resíduos em relação à regressão e F2 é o F calculado para o erro puro em relação a falta de ajuste do modelo.

De acordo com o Quadro 7 pode-se observar que o melhor modelo a ser utilizado é o de equação linear com interações de segunda e terceira ordem. Este modelo foi escolhido por apresentar melhor regressão, visto que o F calculado para os resíduos em relação à regressão (F1) foi menor que o valor da distribuição F tabelado. O F calculado para o erro puro em relação à falta de ajuste (F2) do modelo é menor que o F tabelado, e a variação máxima explicável mostra que houve pouco erro experimental.

A Tabela 6 foi construída com auxilio do software Statistica®, em que a mesma mostra os efeitos do planejamento experimental, que foram utilizado nas etapas posteriores.

Tabela 6: Efeitos do planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central em relação a resposta porcentagem de remoção do corante verde brilhante no carvão da casca de arroz.

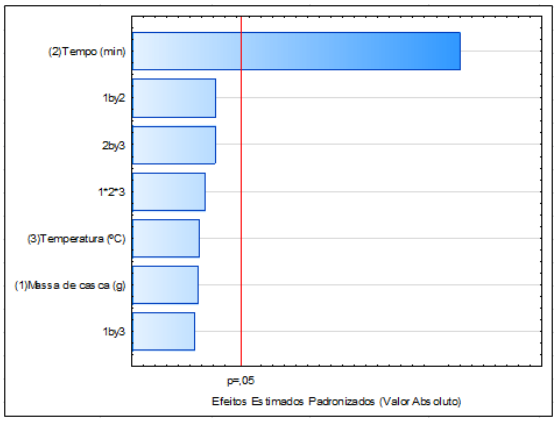
	Efeito	Desv. Padrão	T de Student	Valor de p	-95%	95%
Interação principal	69,708	1,277	54,609	0,000	64,216	75,201
Massa de casca	1,850	2,994	0,618	0,600	-11,031	14,731
Tempo	68,720	2,994	22,955	0,002	55,839	81,601
Temperatura	-2,275	2,994	-0,760	0,527	-15,156	10,606
1 para 2 (A)	-6,450	2,994	-2,155	0,164	-19,331	6,431
1 para 3 (B)	1,035	2,994	0,346	0,763	-11,846	13,916
2 para 3 (C)	6,285	2,994	2,099	0,171	-6,596	19,166
1 para 2 para 3 (D)	-3,875	2,994	-1,294	0,325	-16,756	9,006

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise dos efeitos das três variáveis independentes sobre a resposta da adsorção do corante verde brilhante sobre a casca de arroz e seus respectivos índices estatísticos. Para um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$) apenas o fator tempo é significativo, pois o intervalo de confiança não passa pelo ponto zero e os valores de "p" para a massa de casca e a temperatura passaram de 0,05 ou 5%.

5.2.5. Diagrama de Pareto em relação a variável de resposta porcentagem de adsorção

Como pode ser notado na Figura 4, em um nível de significância de 95%, apenas o tempo exerce efeito sobre o processo adsortivo entre o corante verde brilhante e o carvão obtido da casca de arroz.

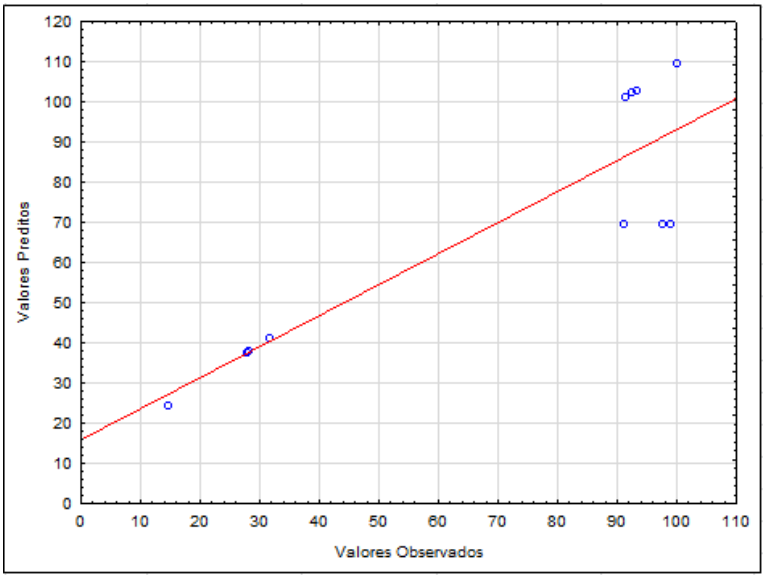
Figura 4: Diagrama de Pareto para a resposta massa de carvão da casca de arroz.



5.2.6. Preditos vs Observados em relação a variável de resposta porcentagem de adsorção

Assim com no item 5.2.2, o gráfico de valores preditos versus observados auxilia a identificar se o ajuste do modelo aos dados experimentais foi bom. De acordo com a Figura 5, o modelo utilizado consegue prever, porém não em sua totalidade, os valores experimentais, sendo possível atribuir esta incerteza às fontes de erro não explicadas.

Figura 5: Valores preditos vs valores observados para a resposta massa de carvão.



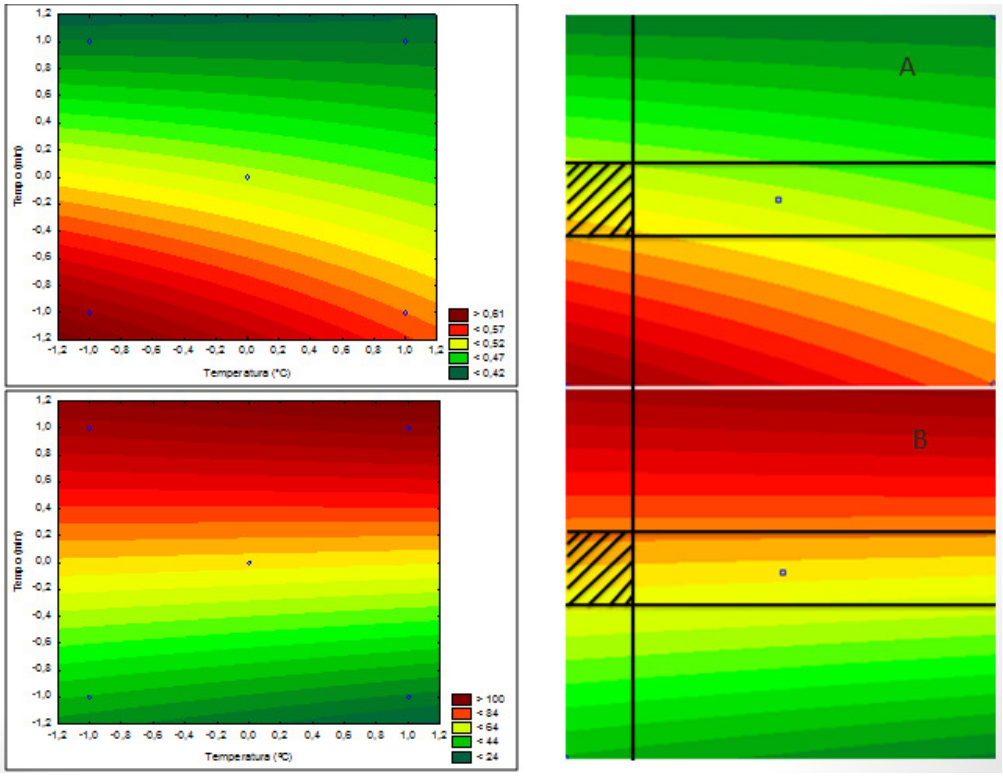
A partir da regressão, os coeficientes do modelo foram calculados para porcentagem de remoção do corante verde brilhante no carvão da casca de arroz, como pode ser observado na Tabela 6. Os mesmos foram utilizados para a determinar a Equação 5.2, que representa o modelo.

$$Ef = 69{,}708 + 0{,}925MC + 34{,}36t - 1{,}137T - 3{,}225A + 0{,}5175B + 3{,}1425C - 1{,}9375D \quad (5.2)$$

5.2.7. Determinação da região ótima no processo de obtenção do carvão de casca de arroz

Por meio da junção das curvas de nível geradas pela Equação 5.1 e 5.2 foi possível identificar à área em que se estabelece a melhor condição para obtenção do carvão da casca arroz em relação a ambas as respostas como mostra a Figura 6.

Figura 6: Curvas de nível para os fatores codificados massa de casca de arroz e temperatura em relação às respostas rendimento em massa do carvão (A) e porcentagem de remoção do corante verde brilhante no carvão da casca de arroz (B).



Fonte: próprio autor.

Decodificando os valores tem-se que a melhor condição para a produção do carvão é a região de temperatura de 300 a 320 °C (-1 a -0,6) e o tempo de 14,5 a 16,5 min (-0,3 a 0,3), com isso, dentro desta região, foram escolhidos os pontos de 320°C e 14,5 min, com massa inicial de 10g de carvão. Estes resultados foram utilizados posteriormente para obtenção de carvão, que auxiliou na elaboração da cinética de adsorção.

Este ponto foi escolhido devido ao interesse de obter um carvão com maior poder de adsorção e com maior rendimento em massa, porém, não há uma região clara de intersecção entre as duas com a junção das Figuras 6A e 6B. Logo, foi escolhida uma região em que se encontrasse uma maior capacidade de adsorção, mas com um rendimento de massa de carvão mediano, devido à constatação de que a escolha de uma região com maior rendimento em massa gera um adsorvente parcialmente carbonizado com baixa capacidade de adsorção.

5.3. Fatores e respostas para o planejamento experimental utilizado para a casca de ovo

O planejamento experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central, bem como suas variáveis de entrada (fatores) e saída (resposta) é representado pela Tabela 7.

Tabela 7: Planejamento experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central decodificado para a casca de ovo com suas respostas.

	Fatores			Respostas	
Ensaio	Massa de casca (g)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Massa de adsorvente em relação à massa de casca	% de adsorção
1	20	10	500	0,6179	96,46
2	30	10	500	0,6124	100
3	20	20	500	0,9013	100
4	30	20	500	0,7156	95,8
5	20	10	650	0,858	97,19
6	30	10	650	0,871	97,69
7	20	20	650	0,8036	97,95
8	30	20	650	0,7596	96,22
9	25	15	575	0,8799	96,54
10	25	15	575	0,8797	94,86
11	25	15	575	0,8787	89,23

5.3.1. O estudo do modelo empírico e curvas de nível geradas em relação à resposta massa de adsorvente da casca de ovo

A escolha do modelo utilizado para a resposta foi realizada partindo-se da análise de variância (ANOVA) de cada modelo obtido, sendo possível gerar o Quadro 8 para fazer a comparação.

Através do Quadro 8 pode-se observar que o melhor modelo a ser utilizado para a resposta rendimento em massa do adsorvente da casca de ovo é o da equação de termos lineares com interações de segunda e terceira ordem. Este modelo apresenta melhor regressão, o F calculado para o erro puro em relação a falta de ajuste (F2) do modelo é maior que o F tabelado e a porcentagem máxima explicável é alta indicando que se obteve baixo erro experimental. O F calculado para os resíduos em relação à regressão (F1) é menor que valor da distribuição F tabelado e ainda a porcentagem da

variação explicada é baixa indicando que o modelo não consegue prever valores com exatidão.

Quadro 8: Comparação entre modelos empíricos gerados pelo planejamento experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central em relação a resposta de rendimento em massa de adsorvente da casca de ovo.

Modelo empírico	Coeficiente de determinação (R^2)	F1 calculado / F1 tabelado	F2 calculado / F2 tabelado	Variação explicada (%)	Variação máxima explicável (%)
Modelo linear sem interações	0,424	1,632 / 8,89	4,35 / 19,2	25,9	99,5
Modelo linear com interação de segunda ordem	0,744	1,945 / 6,16	6,16 / 19	59,33	100
Modelo linear com interações de segunda e terceira ordem	0,761	1,366 / 8,89	8,89 / 18,51	61,5	100

Em que: F1 é o F calculado para os resíduos em relação à regressão e F2 é o F calculado para o erro puro em relação a falta de ajuste do modelo.

Assim como no item 5.2.4., a Tabela 8 foi obtida a com auxilio do software Statistica® e foi utilizada para as etapas posteriores.

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise dos efeitos das três variáveis independentes sobre a resposta do rendimento em massa da casca de ovo e seus respectivos índices estatísticos. Para um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$) o tempo, a massa inicial de adsorvente e a temperatura são significativos, pois o intervalo de confiança não passa pelo ponto zero e os valores de “p” para os mesmo, não passaram de 0,05 ou 5%.

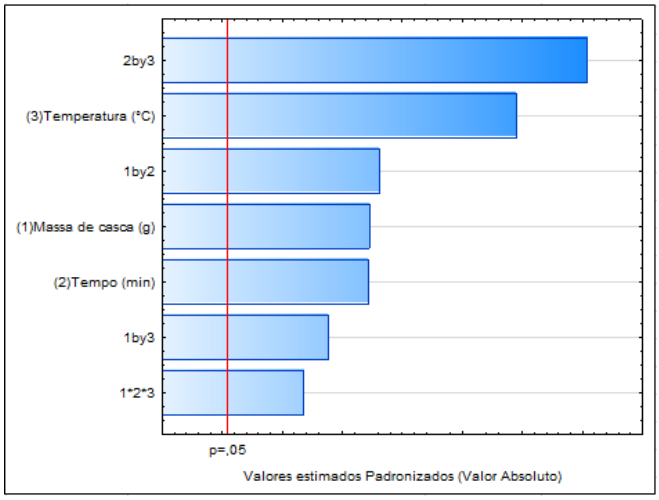
Tabela 8: Efeitos do planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central em relação a resposta de rendimento em massa de adsorvente da casca de ovo.

	Efeito	Desv. Padrão	T de Student	Valor de p	-95%	95%
Interação principal	0,798	0,00019	4116,557	0,000000	0,797	0,799
Massa de casca	-0,056	0,00045	-122,194	0,000067	-0,058	-0,054
Tempo	0,055	0,00045	121,424	0,000068	0,053	0,057
Temperatura	0,111	0,00045	244,717	0,000017	0,109	0,113
1 para 2 (A)	-0,059	0,00045	-130,443	0,000059	-0,061	-0,057
1 para 3 (B)	0,040	0,00045	88,098	0,000129	0,038	0,042
2 para 3 (C)	-0,138	0,00045	-303,779	0,000011	-0,140	-0,136
1 para 2 para 3 (D)	0,031	0,00045	67,751	0,000218	0,029	0,033

5.3.2. Diagrama de Pareto em relação a variável resposta massa de adsorvente da casca de ovo

Como pode ser observado na Figura 7, utilizando um nível de confiança de 95%, todos os efeitos principais e suas respectivas interações se mostraram significativos.

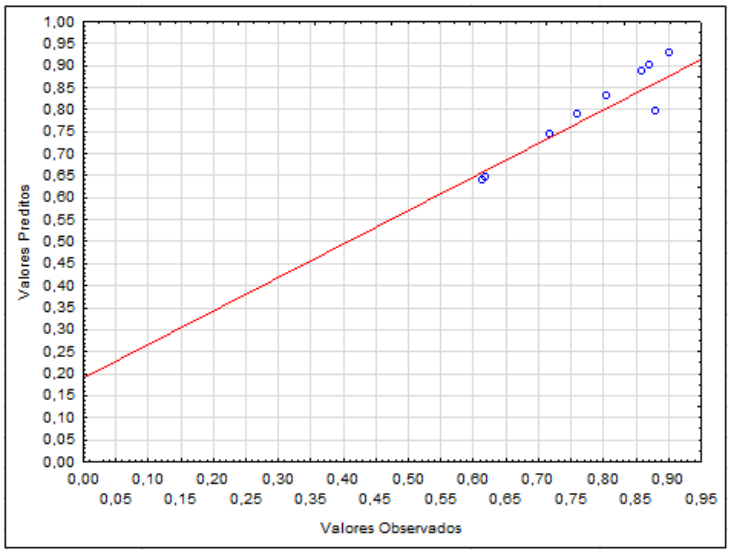
Figura 7: Diagrama de Pareto para a resposta massa de adsorvente da casca de ovo.



5.3.3. Preditos vs Observados em relação a variável resposta massa de adsorvente

De acordo com a Figura 8, o modelo utilizado consegue prever, com uma certa exatidão, os valores que serão alcançados experimentalmente. A incerteza ainda pode ser atribuída às fontes de erro não explicadas.

Figura 8: Valores preditos vs valores observados para a resposta massa de adsorvente.



Sendo assim, a partir da regressão, os coeficientes do modelo foram calculados para o rendimento em massa do adsorvente de casca de ovo (Tabela 8), representado pela Equação 5.3.

$$RM = 0,7979 - 0,0277MC + 0,0276t + 0,055T - 0,029A + 0,020B - 0,069C + 0,015D \quad (5.3)$$

5.3.4. Estudo do modelo empírico em relação à resposta porcentagem do corante verde brilhante adsorvida

O procedimento utilizado nesta etapa foi o mesmo adotado no item 5.2, onde a escolha do modelo foi feita a partir da análise de variância (ANOVA) de cada modelo obtido para a resposta porcentagem de adsorção do corante verde brilhante, gerando o Quadro 9 em que foi possível realizar a comparação.

De acordo com o Quadro 9 pode-se observar que o melhor modelo a ser utilizado é o de equação linear sem interações. Este modelo foi escolhido por apresentar melhor regressão, visto que o F calculado para os resíduos em relação à regressão (F1) foi menor que o valor da distribuição F tabelado. O F calculado para o erro puro em relação à falta de ajuste (F2) do modelo é menor que o F tabelado, e a variação máxima explicável mostra que houve pouco erro experimental.

Quadro 9: Comparação entre modelos empíricos gerados no planejamento experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central em relação a resposta porcentagem de remoção do corante verde brilhante no adsorvente da casca de ovo.

Modelo empírico	Coeficiente de determinação (R^2)	F1 calculado / F1 tabelado	F2 calculado / F2 tabelado	Variação explicada (%)	Variação máxima explicável (%)
Modelo linear sem interações	0,2328	0,717 / 3,44	3,440 / 19,300	50,6	91,23
Modelo linear com interação de segunda ordem	0,1706	0,137 / 6,16	6,2 / 19,0	9,3	81,1
Modelo linear com interações de segunda e terceira ordem	0,2155	0,118 / 8,89	8,89 / 18,51	12,1	80,6

Em que: F1 é o F calculado para os resíduos em relação à regressão e F2 é o F calculado para o erro puro em relação a falta de ajuste do modelo.

Com auxilio do software Statistica® foi possível montar a Tabela 9, que apresenta os efeitos do planejamento experimental, que foram utilizados posteriormente.

Tabela 9: Efeitos do planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central em relação a resposta porcentagem de remoção do corante verde brilhante no adsorvente da casca de ovo.

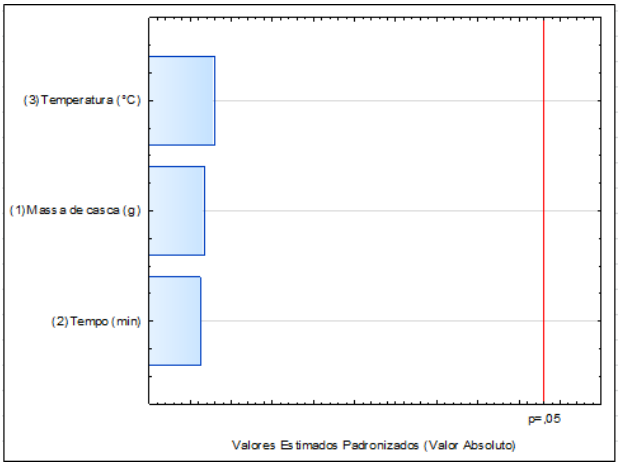
	Efeito	Desv. Padrão	T de Student	Valor de p	-95%	95%
Interação principal	96,540	1,154	83,627	0,000	91,573	101,507
Massa de casca	-0,473	2,707	-0,175	0,878	-12,121	11,176
Tempo	-0,343	2,707	-0,127	0,911	-11,991	11,306
Temperatura	-0,803	2,707	-0,296	0,795	-12,451	10,846

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise dos efeitos das três variáveis independentes sobre a resposta da porcentagem de remoção do corante verde brilhante sobre a casca de ovo e seus respectivos índices estatísticos. Para um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$) nenhuma variável foi significativa, pois o intervalo de confiança passa pelo ponto zero e os valores de “p” para os mesmo, passaram de 0,05 ou 5%.

5.3.5. Diagrama de Pareto em relação a variável resposta porcentagem de adsorção

Como pode ser observado na Figura 9, em um nível de significância de 95%, nenhuma das variáveis teve influencia direta no processo de adsorção do corante verde brilhante em relação a variável resposta porcentagem de adsorção.

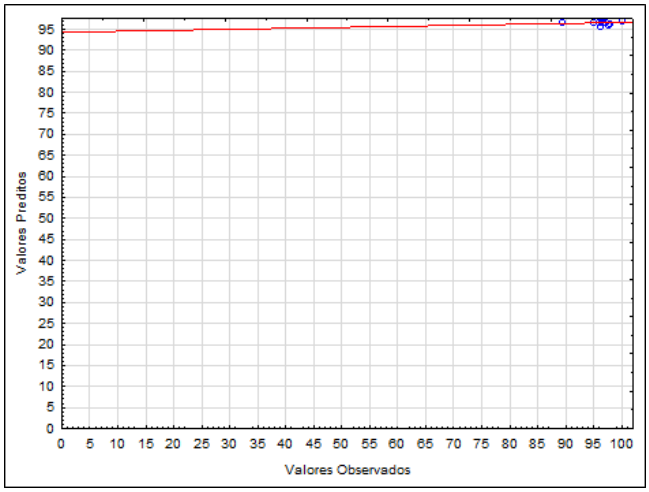
Figura 9: Diagrama de Pareto para a resposta porcentagem de adsorção.



5.3.6. Preditos vs Observados em relação a variável resposta porcentagem de adsorção

Auxilia na comparação entre os valores preditos pelo modelo e os observados na pratica. Quanto mais o modelo conseguir prever os valores, maior será seu ajuste em relação ao dados experimentais (JOHNSON, 2002).

Figura 10: Valores preditos vs valores observados para a resposta porcentagem de adsorção.



De acordo com a Figura 10, o modelo utilizado não consegue prever os valores que serão alcançados experimentalmente. A incerteza ainda pode ser atribuída às fontes de erro não explicadas ou experimentais.

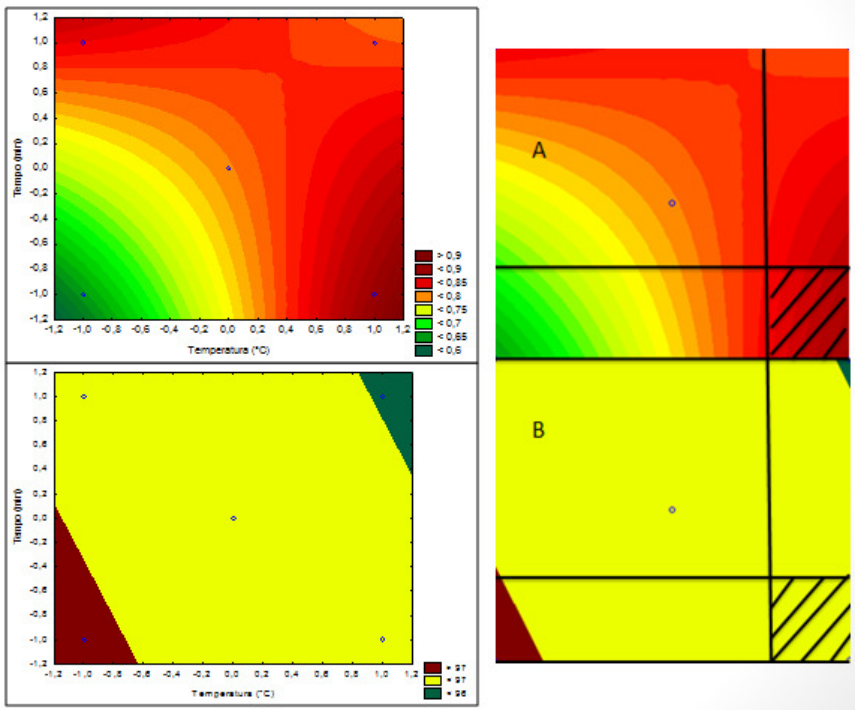
O modelo para a porcentagem de remoção de corante no fluido é representado pela Equação 5.4 em que os coeficientes utilizados foram obtidos através da Tabela 9.

$$E_f = 96{,}54 - 0{,}236MC - 0{,}171t - 0{,}401T \quad (5.4)$$

5.3.7. Determinação da região ótima no processo de obtenção do adsorvente de casca de ovo

Por meio da junção das curvas de nível geradas pelas Equações 5.3 e 5.4 foi possível identificar à área em que se estabelece a melhor condição para obtenção do adsorvente da casca de ovo em relação a ambas as respostas como mostra a Figura 11.

Figura 11: Curvas de nível para os fatores codificados massa de casca de ovo e temperatura em relação às respostas rendimento em massa do adsorvente (A) e porcentagem de remoção do corante verde brilhante no adsorvente da casca de ovo (B).



Decodificando os valores tem-se que a melhor condição para a produção do adsorvente é a região de temperatura de 605 a 650 °C (1 a 0,4) e o tempo de 10 a 13 min (-1 a -0,4), com isso, dentro desta região, foram escolhidos os pontos de 650°C e 13 min, com massa inicial de 20g de adsorvente. Estes resultados foram utilizados posteriormente para obtenção do adsorvente, que auxiliou na elaboração da cinética de adsorção.

Assim como no item 5.2.7, foi escolhida uma região em que se encontrasse uma maior capacidade de adsorção, mas com um rendimento de massa mediano, no intuito de produzir um adsorvente com maior potencial de adsorção.

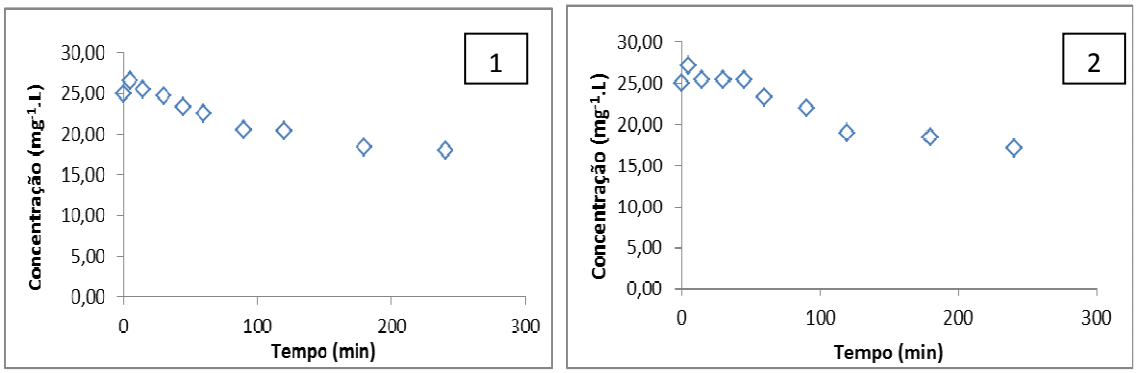
5.4. Cinéticas de adsorção para o carvão de casca de arroz

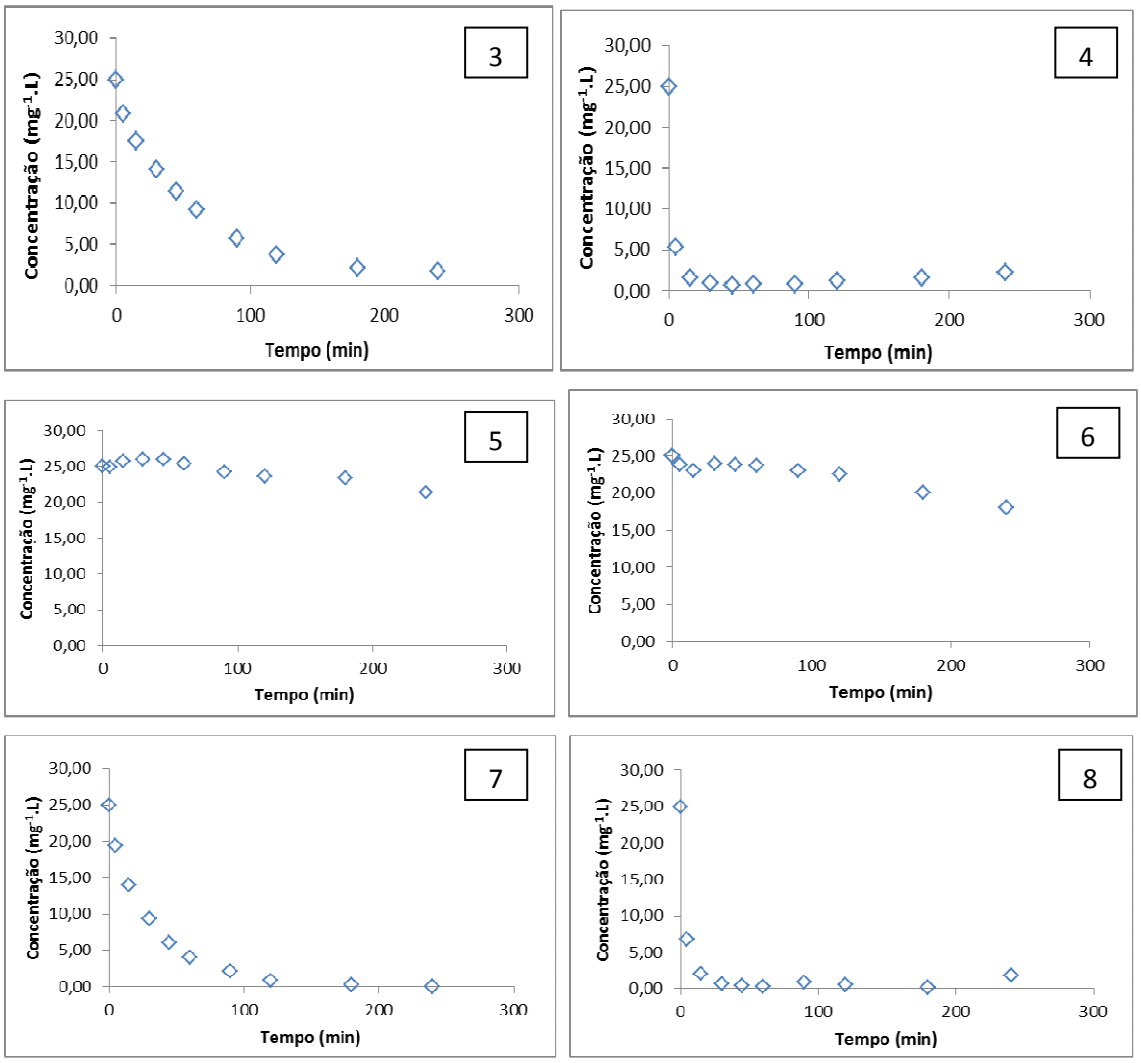
O efeito do tempo de agitação na adsorção do corante verde brilhante sobre o adsorvente foi investigado. A remoção do corante em solução aumentou com o tempo de contato até atingir o equilíbrio. O tempo de equilíbrio foi alcançado entre 10 e 180 min.

O processo apresentou uma eficiência de remoção de 28,14% a 100%, de acordo com as condições estabelecidas em cada caso. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações que os adsorventes são eficientes e também possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico.

A Figura 12 trás o comportamento da concentração do corante verde brilhante na fase liquida no decorrer do tempo para o adsorvente de casca de ovo. Os gráficos com ajustes dos dados para as cinéticas podem ser observados na Figura 18, inserida no Apêndice 1.

Figura 12: Efeito da concentração de corante na fase fluida em relação ao tempo para as diferentes condições estabelecidas.





5.4.1. Modelagem cinética da adsorção para o carvão de casca de arroz

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante verde brilhante sobre o carvão de casca de arroz foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (Quadro 10). Os valores de q_e determinados experimentalmente também são mostrados no Quadro 10 para comparação.

Quadro 10: Parâmetros cinéticos para remoção do corante verde brilhante nas diferentes condições de processo as quais foi submetido.

VB (mg/L)	cinéticas	K (min^{-1})	$q_{e\ calc}$ (mg/g)	$q_{e\ exp}$ (mg/g)	Eficiência (%)	R^2
1	Pseudo-1ª ordem	0,016	0,566	0,352	28,139	0,950
	Pseudo-2ª ordem	0,001	1,236	0,352		0,011

Quadro 10: Continuação.

VB (mg/L)	cinéticas	K (min-1)	qe calc (mg/g)	qe exp (mg/g)	Eficiência (%)	R²
2	Pseudo-1ª ordem	0,013	0,610	0,394	31,526	0,918
	Pseudo-2ª ordem	-0,074	0,115	0,394		0,390
3	Pseudo-1ª ordem	0,022	1,276	1,164	93,153	0,990
	Pseudo-2ª ordem	0,016	1,400	1,164		0,997
4	Pseudo-1ª ordem	0,084	0,143	1,142	91,388	1,000
	Pseudo-2ª ordem	-0,323	1,144	1,142		0,999
5	Pseudo-1ª ordem	0,006	0,266	0,183	14,667	0,902
	Pseudo-2ª ordem	-0,197	0,070	0,183		0,384
6	Pseudo-1ª ordem	0,006	0,355	0,348	27,879	0,738
	Pseudo-2ª ordem	0,002	1,012	0,348		0,079
7	Pseudo-1ª ordem	0,025	0,954	1,250	100,000	0,998
	Pseudo-2ª ordem	0,037	1,369	1,250		0,999
8	Pseudo-1ª ordem	0,083	0,285	1,157	92,564	0,991
	Pseudo-2ª ordem	-0,387	1,178	1,157		0,997
9	Pseudo-1ª ordem	0,061	0,652	1,221	97,666	0,996
	Pseudo-2ª ordem	0,583	1,237	1,221		1,000
10	Pseudo-1ª ordem	0,037	0,820	1,250	100,000	0,998
	Pseudo-2ª ordem	0,066	1,324	1,250		0,999

Quadro 10: Continuação.

VB (mg/L)	cinéticas	K (min-1)	qe calc (mg/g)	qe exp (mg/g)	Eficiência (%)	R²
11	Pseudo-1ª ordem	0,018	0,964	1,137	90,979	0,952
	Pseudo-2ª ordem	0,023	1,296	1,137		0,996

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de determinação (R^2). Os valores de R^2 para a pseudo-primeira-ordem, para os primeiros seis ensaios experimentais, foram maiores que aqueles para pseudo-seunda-ordem, confirmando que o processo de adsorção se ajusta tanto ao mecanismo de pseudo-primeira-ordem quanto ao pseudo-segunda-ordem.

O melhor ajuste foi também confirmado pela proximidade obtida entre os valores de qe determinados experimentalmente ($q_{e\ exp)}$ com os valores de q_e calculados ($q_{e\ calc}$) pelos modelos (Quadro 10).

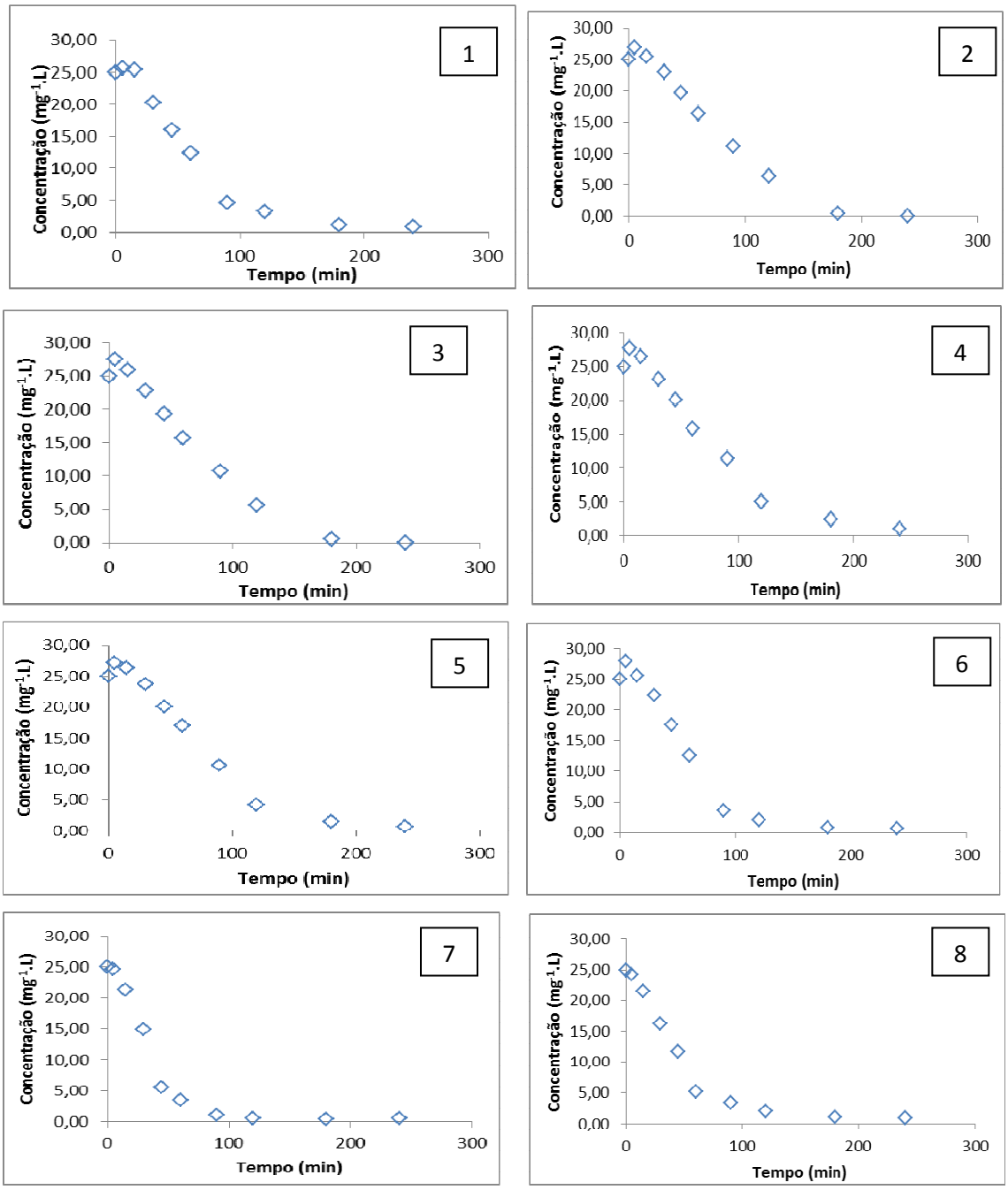
O modelo matemático da cinética pseudo-primeira-ordem corresponde ao consumo da substância na reação de forma proporcional à concentração do mesmo, presente no meio (LEITE, 2005). Logo, ocorreu uma divisão onde nos primeiros seis ensaios o melhor ajuste foi o obtido pelo ajuste pseudo-primeira-ordem e os demais pelo ajuste de pseudo-segunda-ordem.

5.5. Cinéticas de adsorção para o adsorvente da casca de ovo

Para a adsorção com o adsorvente produzido pela casca de ovo, o tempo de equilíbrio foi alcançado, em sua maioria, após o decorrer de 90 a 180 min do inicio da adsorção. O processo apresentou uma eficiência de remoção de 89,23 a 100%, de acordo com as condições estabelecidas em cada caso, indicando novamente que os adsorventes são eficientes.

A figura 13 trás o comportamento da concentração do corante verde brilhante na fase liquida no decorrer do tempo para o adsorvente de casca de ovo. Os gráficos com ajustes dos dados para as cinéticas estão inseridos no Apêndice 1 (Figura 18).

Figura 13: Efeito da concentração de corante na fase fluida em relação ao tempo para as diferentes condições estabelecidas.



5.5.1. Modelagem cinética para o adsorvente da casca de ovo

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante verde brilhante sobre o adsorvente de casca de ovo foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo. Os valores de q_e determinados experimentalmente também são mostrados no Quando 11 para comparação.

Quadro 11: Parâmetros cinéticos para remoção do corante verde brilhante nas diferentes condições de processo as quais foi submetido.

VB (mg/L)	cinéticas	K (min^{-1})	$q_{e\ calc}$ (mg/g)	$q_{e\ exp}$ (mg/g)	Eficiência (%)	R^2
1	Pseudo-1ª ordem	0,027	2,290	1,206	96,461	0,986
	Pseudo-2ª ordem	-0,022	0,519	1,206		0,262
2	Pseudo-1ª ordem	0,023	2,783	1,250	100,000	0,894
	Pseudo-2ª ordem	-0,027	0,656	1,250		0,145
3	Pseudo-1ª ordem	0,023	2,716	1,250	100,000	0,916
	Pseudo-2ª ordem	0,030	1,204	1,250		0,134
4	Pseudo-1ª ordem	0,050	0,687	1,197	95,796	1,000
	Pseudo-2ª ordem	0,004	1,821	1,197		0,087
5	Pseudo-1ª ordem	0,022	2,410	1,215	97,187	0,967
	Pseudo-2ª ordem	0,001	3,280	1,215		0,017
6	Pseudo-1ª ordem	0,032	2,939	1,221	97,686	0,984
	Pseudo-2ª ordem	-0,026	0,767	1,221		0,209
7	Pseudo-1ª ordem	0,061	3,986	1,224	97,951	0,971
	Pseudo-2ª ordem	0,011	1,629	1,224		0,872
8	Pseudo-1ª ordem	0,030	1,316	1,203	96,221	0,993
	Pseudo-2ª ordem	0,007	1,724	1,203		0,879
9	Pseudo-1ª ordem	0,031	2,509	1,207	96,542	0,904
	Pseudo-2ª ordem	0,056	1,188	1,207		0,257

Quadro 11: Continuação.

VB (mg/L)	cinéticas	K (min-1)	qe calc (mg/g)	qe exp (mg/g)	Eficiência (%)	R^2
10	Pseudo-1ª ordem	0,022	1,167	1,186	94,858	0,941
	Pseudo-2ª ordem	0,130	0,980	1,186		0,086
11	Pseudo-1ª ordem	0,017	2,378	1,115	89,225	0,913
	Pseudo-2ª ordem	-0,027	0,281	1,115		0,132

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R^2). Os valores de R^2 para a pseudo-primeira-ordem, assim como para o carvão de casca de arroz, foram maiores que aqueles para pseudo-segunda-ordem, confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-primeira-ordem para as condições estabelecidas no processo.

5.6. Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema corante-adsorvente fazendo uso das equações de Langmuir e Freundlich (Faust et al., 1987). A Figura 14 mostra as isotermas de adsorção do corante verde brilhante sobre o carvão de casca de arroz, onde os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados.

Para o ajuste das isotermas, foi selecionada uma condição de obtenção do carvão (advinda do planejamento experimental – condição sete) que resultou em uma remoção do corante verde brilhante de 100%.

Para o adsorvente obtido a partir da casca de ovo não foi possível realizar esta etapa, nestas condições, pois o a mudança de pH dificulta o processo adsortivo. Como a casca de ovo tem caráter básico, a mesma exercia efeito sobre a adsorção, pois o pH da solução mudava de 4,2 para 8,5. Lopes *et. al* (2006) perceberam este efeito, chamado de efeito batocrômico, na adsorção de antocianinas comerciais de repolho roxo em argilas.

As figuras 14 e 15 auxiliam no entendimento deste efeito na analise por espectrofotometria, pois as duas representam os fatores que dificultaram a analise: concentração e pH da solução de corante verde brilhante.

Figura 14: Efeito da concentração do corante verde brilhante na analise por espectrofotometria.

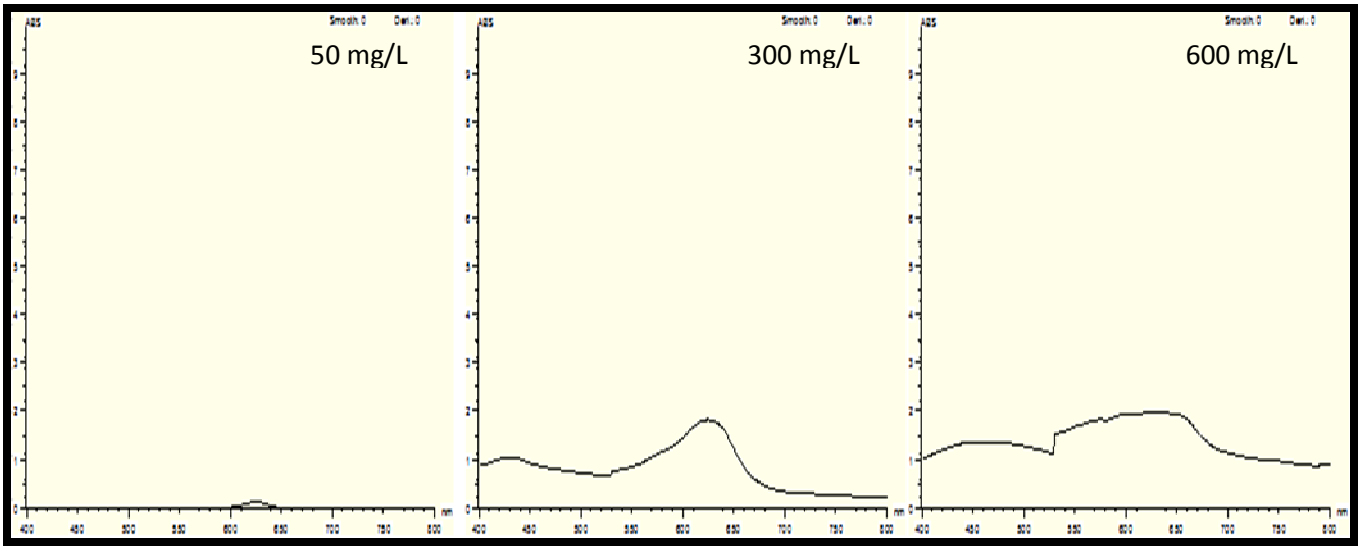
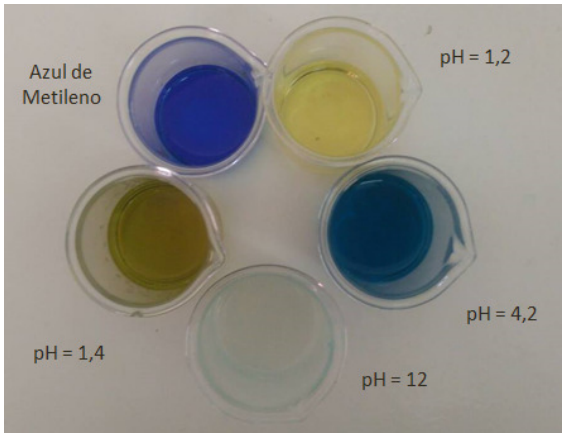


Figura 15: Influência do pH na solução de corante verde brilhante.



A partir das Figuras 14 e 15, pode-se notar a influencia da concentração da solução e do pH. Segundo Lopes (2006), o pH baixo auxiliou na leitura do corante de repolho roxo, neste trabalho o efeito foi contrario, visto que o pH da solução aumentou consideravelmente, o que pode ter influenciado na leitura pelo espectrofotômetro.

Sendo assim, os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear do gráfico linearizado e estão listados na Tabela 10.

A comparação dos coeficientes de correlação (R) mostrados na Tabela 10 foi usada na avaliação do modelo que melhor descreve o processo de adsorção do sistema corante/adsorvente. Os dados experimentais das isotermas se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich para o carvão obtido a partir da casca de arroz. A eficiência de adsorção estava entre 97 e 100% para o carvão advindo da casca de arroz, no tempo de equilíbrio.

Figura 16: isoterma de adsorção do corante verde brilhante sobre o carvão de casca de arroz.

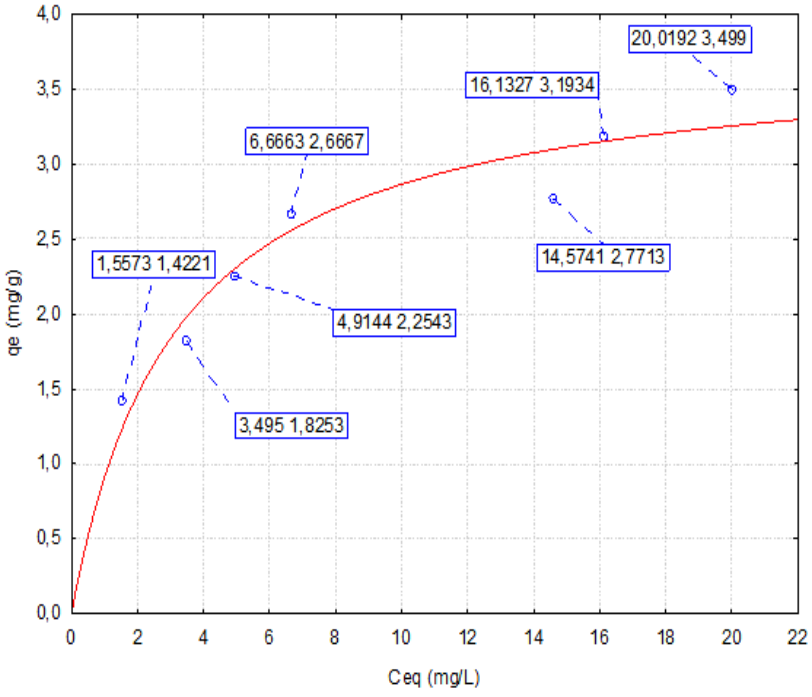
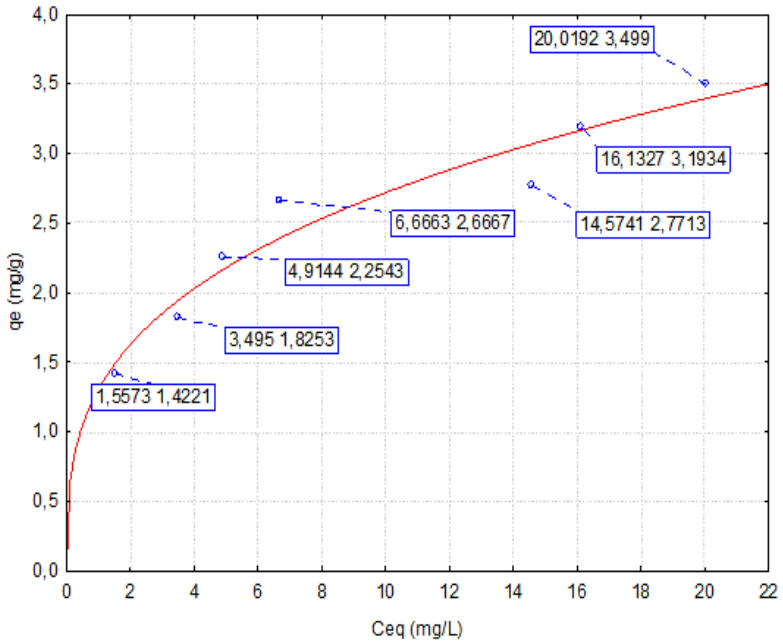


Figura 17: Ajuste do modelo de Freundlich para isoterma de adsorção do corante verde brilhante sobre o carvão de casca de arroz.



Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear dos gráficos linearizados, realizados utilizando o método de estimação Simplex e Quase-Newton e estão listados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para o corante verde brilhante sobre o carvão de casca de arroz.

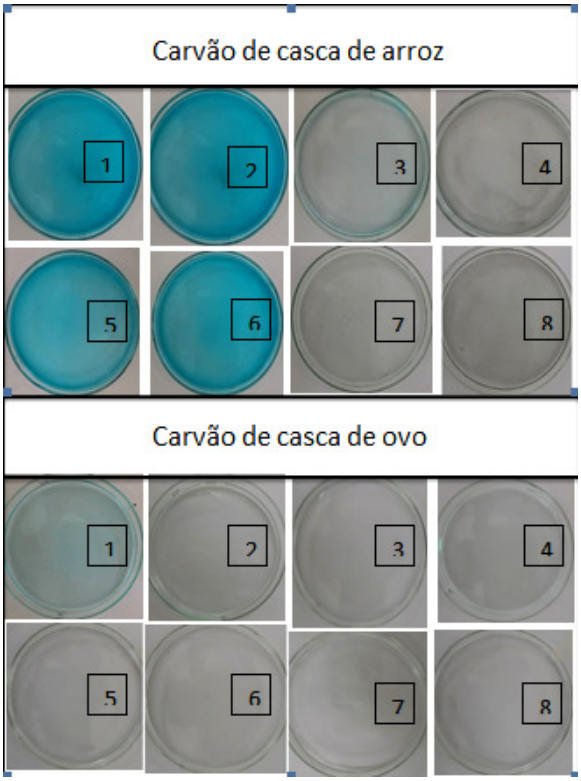
Langmuir		
q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R
3,767711	0,317454	0,96298
Freundlich		
k	n	R
1,30392	3,12992	0,96815

Como o observado a partir da Tabela 10, os modelos não se diferenciam, sendo que os dois se ajustam aos dados experimentais com coeficiente de correlação semelhante.

5.7. Comparação entre os processos adsortivos

A partir do Quadro 12 é possível compara o processo adsortivo do corante verde brilhante sobre o carvão obtido da casca de arroz e o obtido da casca de ovo. Os adsorventes foram obtidos seguindo o planejamento experimental descrito no item 4.3, e o processo adsortivo ocorreu utilizando-se as mesmas condições para ambos adsorventes.

Quadro 12: comparação entre o resultado do processo adsortivo após 4h.



Como é possível notar, através do Quadro 12, o adsorvente obtido a partir da casca de ovo foi mais eficiente na remoção do corante verde brilhante, apesar de o mesmo apresentar efeito batocrômico, impossibilitando a real quantificação da concentração de corante adsorvida.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, foi avaliado o potencial dos adsorventes obtidos através da carbonização da casca de arroz e casca de ovo na remoção de corante verde brilhante em soluções aquosas.

O estudo mostrou que as melhores condições para a obtenção dos adsorventes foram de 320°C, 14 min e massa de casca de 10g e 650°C, 13 min e 20 g, para o adsorvente obtido a partir da casca de arroz e da casca de ovo, respectivamente. Esta escolha se deve a alta afinidade entre adsorbato e adsorvente, pois em um intervalo de 30 a 180 min foi alcançado o ponto de equilíbrio entre a concentração do corante presente na fase liquida e o corante adsorvido na fase sólida.

Na análise da influência do tempo de contato no processo de adsorção, foi possível observar que a eficiência de remoção do corante aumenta com o aumento do tempo de contato entre adsorvente e adsorbato, porém, após 180 min não houve mais um aumento expressivo na adsorção do corante, indicando que a reação havia chegado em seu ponto de equilíbrio.

Dentre os adsorventes estudados, o que apresentou melhor eficiência na remoção do corante foi o advindo à casca de arroz, pois alcançou remoção acima de 90%, em um período curto de tempo, em suas condições ideias de obtenção.

Na análise da concentração inicial da solução de verde brilhante, foi observado que em um período de 4h houve a remoção completa, indicando que maiores concentrações de corante poderiam ser utilizadas para o adsorvente de casca de arroz. Devido aos efeitos batocrômicos evidenciados, quanto maior a concentração de corante, maior a dificuldade para realizar a leitura em espectrofotômetro para o processo com adsorvente advindo da casca de ovo. Etapas subsequentes seriam necessárias, como o tamponamento do meio.

Os dois modelos, de Freundlich e de Langmuir, não tiveram distinção no ajuste da isoterma de adsorção do verde brilhante em carvão da casca de arroz. Mas a partir desse dois modelos foi possível notar que o carvão ainda apresentava potencial adsortivo, podendo ser empregadas soluções mais concentradas de corante.

As analises de MEV mostraram que o material carbonizado apresentou mudanças advindas da queima, os adsorventes apresentaram estruturas bastante heterogêneas, semelhante a uma esponja, após a carbonização, o que acarretou em um

aumento da área superficial do material, consequentemente um aumento na área de deposição das moléculas de corante.

Através dos testes de adsorção realizados, foi possível concluir que os resíduos da casca de arroz e casca de ovo, gerados a partir de seu processamento na indústria, apresentam potencial para serem utilizados como material precursor na preparação de adsorventes, utilizando apenas a carbonização como meio de obtê-los.

Com a inserção da casca de arroz e casca de ovo como matéria-prima na produção de adsorventes alternativos, estes resíduos passam a ter valor agregado, pois sua utilização se torna vantajosa economicamente e ambientalmente, visto que esses resíduos são apresentados como matéria prima de baixo custo e devido ao déficit de matéria-prima na indústria de carvão e a grande demanda pelo produto.

APÊNDICE 1

Figura 18: comparação entre as cinéticas de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para o adsorvente advindo da casca de arroz.

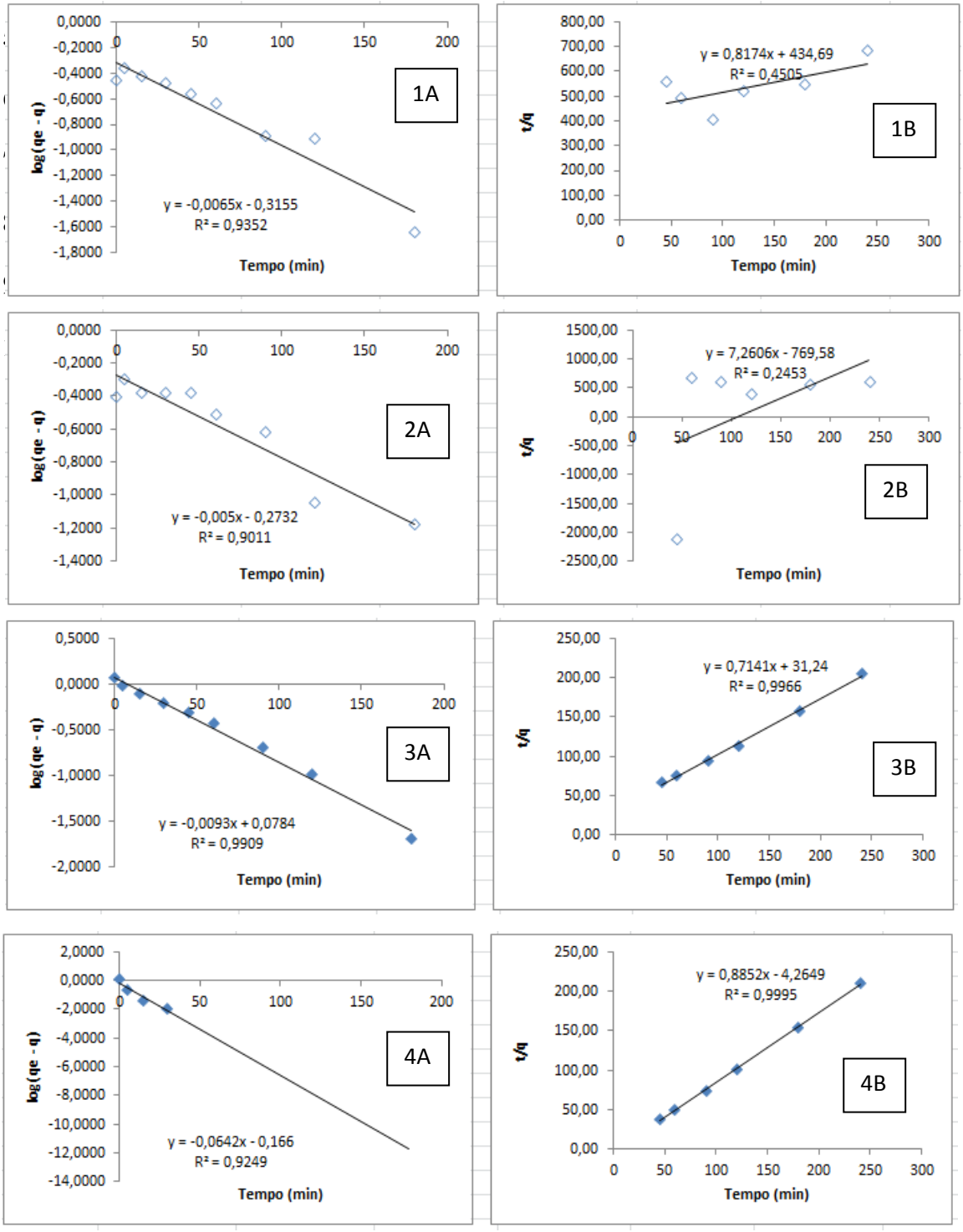
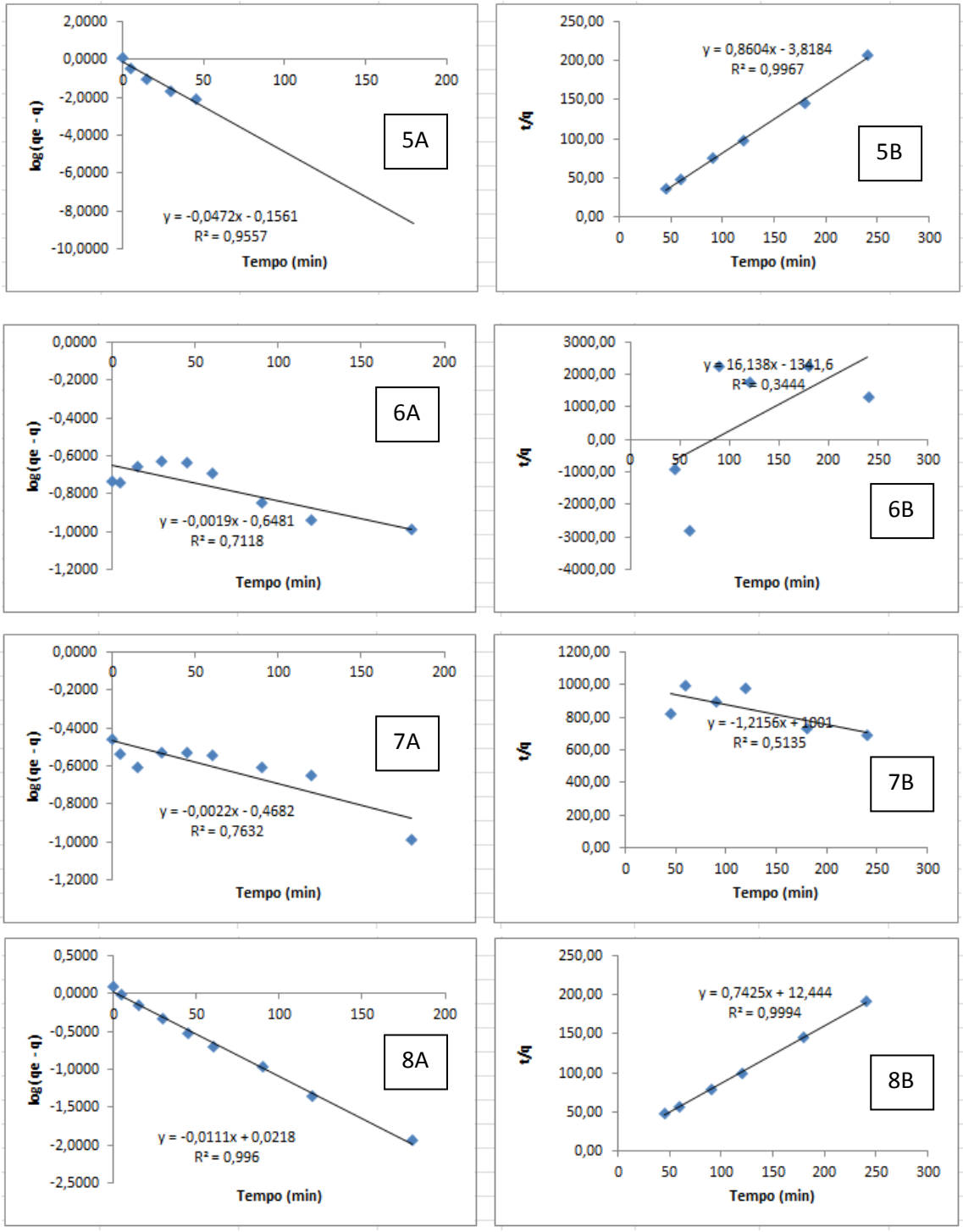


Figura 18: continuação.



Em que os números representam os ensaios realizados de acordo com o planejamento experimental e as letras A e B representam as cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda-ordem, respectivamente.

Figura 19: comparação entre as cinéticas de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para o adsorvente advindo da casca de ovo.

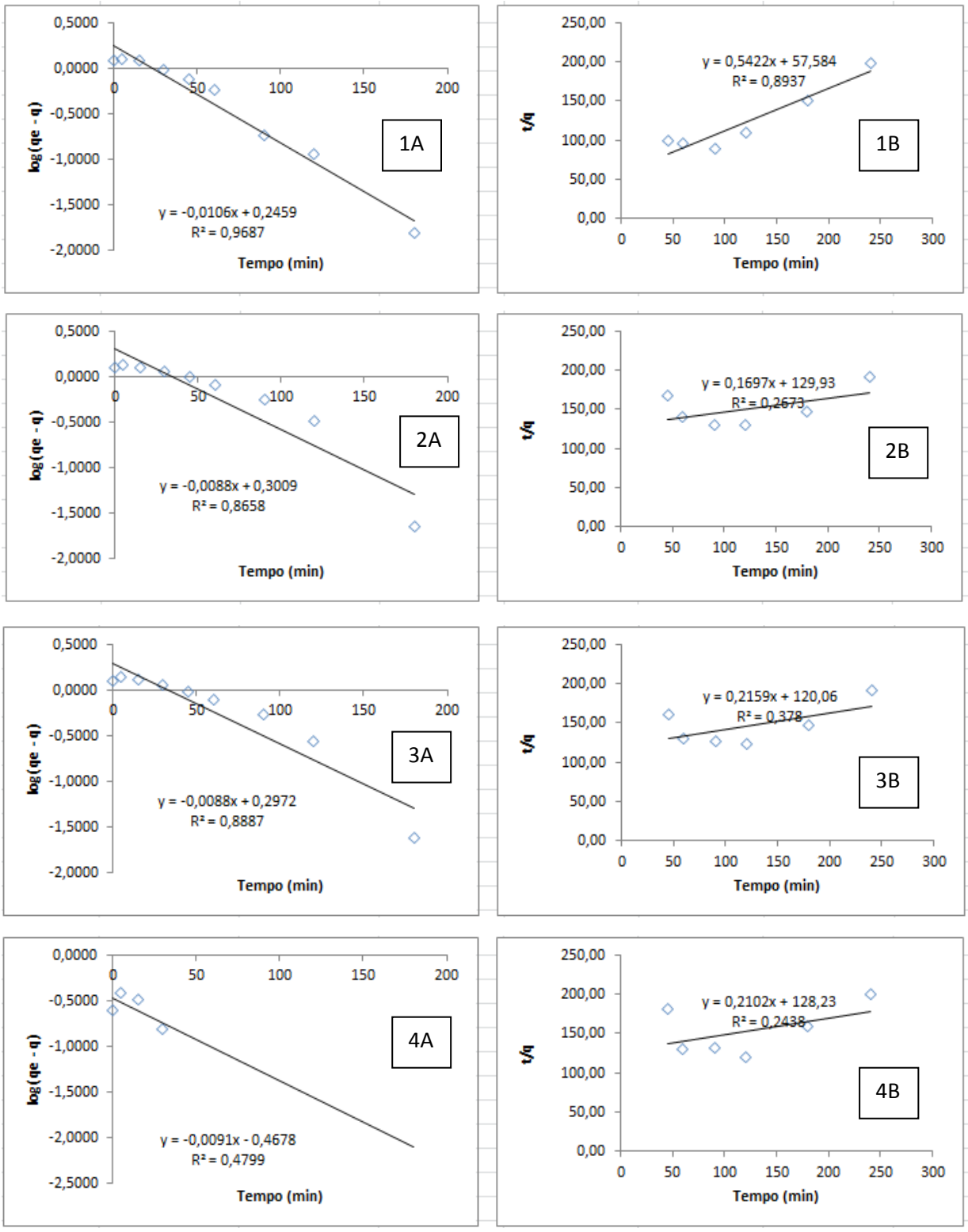
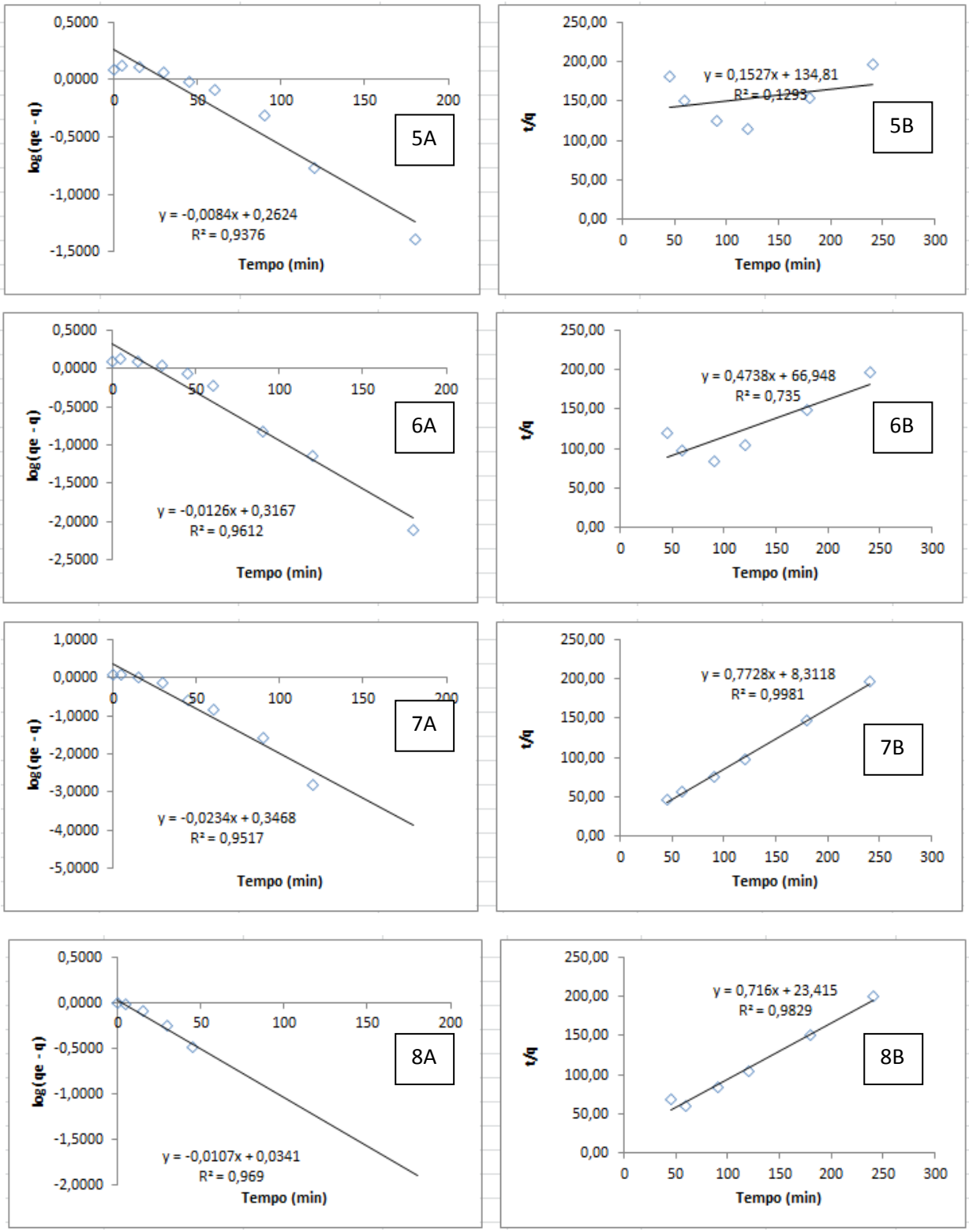


Figura 19: continuação.



Em que os números representam os ensaios realizados de acordo com o planejamento experimental e as letras A e B representam as cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda-ordem, respectivamente.

REFERÊNCIAS

ARAMEH M., HEMMATI K., GHAEMY M. **Low-cost nanoparticles sorbent from modified rice husk and a copolymer for efficient removal of Pb(II) and crystal violet from water.** Chemosphere 146. 253-262 pg. 2016.

AHMEDNA M., Marshall W.E., Rao R.M. **Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization**. Bioresource Technology, 103 -112 pg., 2000.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. **Intraparticle diffusion of a basic dye adsorption onto sphagnum peat**. Environ Pollut.39–50 pg., 1989.

ALLEN S. J.; GAN Q.; MATTTHEWS R.; JOHNSON P.A.; **Bioresour**. Technol.13 pg., 2003.

ARAMEH M., KHADIJEH H., MOUSA . **Low-cost nanoparticles sorbent from modified rice husk and a copolymer for efficient removal of Pb(II) and crystal violet from water.** Chemosphere 253 – 262 pg., 2016.

ASFARAM A., GHAEDI M., GHEZELBASH G. R., DIL E. A., TYAGI I., GARWAL S., GUPTA V. K. **Biosorption of malachite green by novel biosorbentYarrowia lipolytica isf7: Application of response surface methodology.** Journal of Molecular Liquids 214 249–258 pg. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10.007: **Amostragem de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

BASKARAN K.; VENKATRAMAN B. R. , HEMA M.; ARIVOLI S. **Adsorption kinetics and thermodynamics of malachite green dye onto calatropis gigantis bark carbono.** Jr. of Industrial Pollution Control. 5-13 pg., 2011.

BARROS, M. A. S.; ARROYO, P. A. **Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais**. Métodos de Adsorção. Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá,PR, 2004.

BERNARDO D. L.; DANTAS A. D. B.; **Métodos e técnicas de tratamento de água**; RiMa; São Carlos, 2005.

BERTOLINI T. C. R., FUNGARO D. A. **Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão.** International Workshop advances in Cleaner Production. São Paulo Brazil, May 18th-20ndth, 2011.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review**. Chemical Engineering Journal, v.157, p. 277-296, 2010.

BORGES F. M. **Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado**. Ouro Preto, MG. 2011.

BRASIL, MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE, **Plano nacional de resíduos sólidos – Versão Pós Audiências e Consulta Pública para Conselhos Nacionais**, 2012.

BRASIL, Ministerio da Agricultura, Pecuaria e Abastecimento. **Monitoramento Agrícola Via Satélite**. Brasilia – DF, 2014.

BURRGRAAF A. J.; COT L., **Fundamentals of organic membrane Science and technology**. Elsevier, 1996.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e Zeólita de cinza leve de carvão**. 29 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2010.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a Partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes**. 101p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. SC, 2003.

COOPER T. **Longer lasting products: alternatives to the throwaway society**. Farnham. Govwer, 432 pg. 2010.

DIAS G. F. **Iniciação à tematica ambiental**. Global, São Paulo, 2010.

FERNANDES A. A.; **Síntese de zeólitas e wolastonita a partir da cinza da casca de arroz.** Tese (doutorado em ciências na área de tecnologia nuclear-materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

FERNANDES I. J.; SANTOS E. C. A.; OLIVEIRA R.; REIS J. M.; CALHEIRO D.; MORAES C. A. M.; MODOLO R. C. E.; **Caracterização do resíduo industrial casca de arroz com vistas a sua utilização como biomassa**. Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São José dos Campos –SP, 2015.

FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. **Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental**. Separation and Purification Technology, v.20, n.1, p. 129-141, 2000.

FLORIDO, P. **Avaliação de tecnologias visando ao reuso de efluentes. Revista: Efluentes Hídricos: Resultados em P&D** . nº 8, 1-2 pg., 2004.

FREIRE, M. N., HOLANDA, J. N. F**. Charactecion of avion eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste**. Cerâmica. Vol. 52, n. 324, São Paulo, 2006

FREUNDLICH H.; **Adsorption in solution**. Phys. Chemie, 57, 384 pg., 1906.

Giles, C. H., Smith, D.; Huitson, A.. **A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science.** 47, 755-765 pg., 1974.

GONÇALVES, V. Z. **Estudo da Viabilidade Técnica, Econômica e Financeira da Extração e Comercialização de um Insumo Farmacêutico a Base de Polissacarídeos de Aloe Barbadensis Miller**. 2008. 115f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2008.

Instituto Brasileiro de Estatística IBGE. Censo Agropecuário, 2013.

INCE, N. H.; APIKYAN, I. G. **Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide**. Water Research, v.34, n.17, p. 4169-4176, 2000.

JACOBI P. R.; BESEN G. R. **Gestão de residuos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade – estudos avançados.** São Paulo, v. 25, n. 71, 2011.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied multivariate statistical analysis**. 5th ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice-Hall, pg.767, 2002.

KENNETH S. W. S., ROUQUEROL F., ROUQUEROL J. **Classical Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas-Solid Interface**. In: ROUQUEROL F., ROUQUEROL J. SING K. S. W., LLEWELLYN P. MAURIN G. Cap. 5 159 – 189 pg, 2014.

LANGMUIR I.; **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. Am. Chem. Soc. 40 - 1361 pg. 1918.

LEITE F. **Amostragem- fora e dentro do laboratório**. Campinas –SP, Editora Átomo. 38-39 pg., 2005

LIMA E. C., ROYER B., VAGAHETTI J. C. P., BRASIL J. L. SIMON N. M., SANTOS JR. A. A., PAVAN F. A., DIAS S. L. P., BENVENTURI E. V., SILVA E. A., **Adsorption of Cu(II) on Araucaria angustifolia wastes: Determination of the optional conditions by static design of esperiments**, J Hazard Mater 140. 211-220 pg. 2007.

LOPES, T.J. **Adsorção de Antocianinas do Repolho Roxo em Argilas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2002.

LOPES, E. C. N.; ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. **An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes**. J. Colloid Interface Sci., v. 263, p. 542-547, 2003.

MANE, V. S.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. **Kineticand equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. Journal of Environmental Management**, v. 84, 390–400 pg., 2007.

MAYER , F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. **Gestão energética, conômica e ambiental do resíduo casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de arroz**. In: SIMPEP, 13., Bauru, 2006.

MARTELLI P. B. **Aplicação da casca de arroz na adsorção dos ions Cu, al, Ni e Zn**. Quimica Nova. 1279 pg. 2010.

MEZZARI, I. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 117 pg. 2002.

MINGYU X., PING Y. XIGUANG L., QINGHUA T., RONGJUN Q., QIANG X. **Utilization of rice husks modified by organomultiphosphonic acids as low-cost biosorbents for enhanced adsorption of heavy metal ions.** Bioresource Technology 149. 420–424 pg. 2013.

MING-XIA W., QI-LEI Z., SHAN-JING Y. **A novel biosorbent formed of marine-derivedPenicillium janthinellum mycelial pellets for removing dyes from dye-containing wastewater.** Chemical Engineering Journal 259. 837–844 pg. 2015.

MOKHTAR A., LIMAE N. Y., MAHMOODI N. M. **Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull.** Journal of Hazardous Materials B135 pg.171–179, 2006.

MONARIN M. M. S.; **Estudo da adsorção e dessorção do corante têxtil Crimson Hexl empregando diferentes carvões ativados**. 2012. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) –Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, Paraná. 2012.

MURAKAMI, F. S.. **Estudo termoanalítico entre carbonato de cálcio industrial e carbonato de cálcio obtido da casca do ovo.** V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – V CBRATEC, 2006.

NIEDERSBERG, C. **Ensaios de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (aleuritesfordii), resíduo do processo de produção de óleo**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa cruz do Sul. SC, 24pg. 2012.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. **Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-absorbed agricultural residues**. Bioresource Technology, v.72, p. 219-226, 2000.

NJOKU, V.O.; OGUZIE, E.E.; BI, C.; BELLO, O.S.; AYUK, A.A. **Adsorption of Copper (II) and Lead (II) from Aqueous Solutions onto a Nigerian Natural Clay. Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.5, n.5, 346-353 pg., 2011.

PATIAS S. G. O.; SAVIO J.; COSTELLI M. C.; SILVA A.; CANCELIER A.; LOPES T. J. **Obtenção de carvão adsorvente oriundo da casca de pequi (Caryocar brasiliense) e sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil através**

do processo de adsorção. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental Santa Maria, v. 19, n. 2, mai-ago. 1482-1492 pg. 2015.

PINHEIRO, R. F. **Sustentabilidade, um fator de desenvolvimento do homem**. Revista Faculdade Montes Belos, v.4. n.1, set. 2011.

PONTES B. R. B. **Reparação e caracterização de termoplásticos a partir de amido de arroz.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, 2012.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. **Critical review in adsorption kinetic models**. J. Zhejiang Univ. Sci. A., v. 10, p. 716-724, 2009.

NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. 3. ed. Campinas: Editora Unicamp, 480 pg. 2007.

ROCHA, W. D. de; LUZ, J. A. M.; LENA, J. C. de; BRUNÃ-ROMERO, O. **Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba**. Minas, Ouro Preto, pg. 409-414, 2006.

ROSALES E., MEIJIDEA J., TAVARES T., PAZOS M., SANROMÁN M. A. **Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent Chromium.** Process Safety and Environmental Protection 101. 61–71pg. 2016.

ROTH, A. L.. Dissertação: **METÓDOS E FERRAMENTAS DE QUALIDADE.** FACCAT, Taquara, 2004.

SAGNIK C.; SHAMIK C.; PAPITA S. **Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. Carbohydrate Polymers**. 1533– 1541 pg., 2011.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências, 2008.

SELIEMA M. P., KOMARNENI S., MOSTAFA R. KHADRA A**. Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: Kinetic and equilibrium studies.** Microporous and Mesoporous Materials 224. 51-57pg. 2016.

SEREDYCH, M., HULICOVA-JURCAKOVA, D., LU, G.Q., BANDOSZ, T.J., **Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, Carbon, 46.** 1475-1488 pg. 2008.

SHAMIK C., MISHRA R., PAPITA S., PRAVEEN K., **Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk**. Desalination 159–168 pg., 2011.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. **A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste**. Environmental Monitoring and Assessment, v.183, p. 151-195, 2011.

SIEW-LING C., TAN Y. P., ABDULLAH A. H., ONG S. T. **Equilibrium,kineticandthermodynamic studiesofanewpotential biosorbentfor the removalofBasicBlue3andCongoReddyes: Pineapple(Ananascomosus) plantstem.** Journal ofthe TaiwanInstitute ofChemicalEngineers61. 306–315pg. 2016.

SILVA R. V. **Fracture toughness of natural fibers/castor oil polyurethane composites.** Composites Science Tecnology, Barking, v. 66, n. 10, 1328-1335 pg., 2006.

SONDHEIMER, E.; KERTESZ, Z. I. **The Anthocyanin of Strawberries**, Journal of The American Chemical Society, v. 70, n. 3476, 1948.

STRAUCH M.; ALBUQUERQUE P. **Resíduos: como lidar com recursos naturais**. São Leopoldo: OIKOS, 220 pg. 2008.

TAVLIEVA M. P., GENIEVAB S. D., GEORGIEVA V. G., VLAEV L. T. **Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science**. 112–122 pg., 2013

UBABEF. 2013. União Brasileira de avicultura - **Relatório anual 2015**

UNFA – Fundo de População das Nações Unidas. **Situação da população mundial – Abrigo da tempestade**. 2015.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**.

Dissertação (Mestre em Engenharia Metalúrgica) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 23pg. 2007.

WORDWATCH INSTITUTE. **State of the world 2016 – transforming cultures: from consumerism to sustentainability**. Washington, DC, 2015.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG R. S. **Comparative adsorption of metal and dye on flake–and bead–types of chitosans prepared from fishery wastes**. J. Hazard. Mater., v. B73, p. 63-75, 2000.

YAN-ZHUO Z., LI J., ZHAO J., BIAN W., LI Y., WANG X. **Adsorption behavior of modified Iron stick yam skin with Polyethyleneimine as a potential biosorbent for the removal of anionic dyes in single and ternary systems at low temperature.** Bioresource Technology 222. 285–293 pg. 2016.

YANGW., YUN Z., CHEN H., MINGZHU L. **Mussel-inspiredsynthesisofmagneticpolydopamine–chitosan nanoparticlesasbiosorbentfor dyesandmetalsremoval.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 61. 292–298 pg. 2016.