

UTILIZAÇÃO DO BIOPOLÍMERO DE CELULOSE PARA A APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO¹

THE USAGE OF CELLULOSE BIOPOLYMER FOR THE APPLICATION IN THE ADSORPTION OF DYES IN AQUEOUS MEDIUM

Tháles Sarturi Stefano², Aline Marques da Silva³ e William Leonardo da Silva⁴

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da remoção do corante azul de metileno em solução aquosa utilizando o biopolímero de celulose. Esse corante tem alta complexidade estrutural, toxicidade e difícil remoção em meio aquoso por processos convencionais. Além disso, caracterizou-se o biossorvente de celulose por porosimetria de nitrogênio e difratograma (DRX), a fim de avaliar suas propriedades texturais e estruturais. Os ensaios de adsorção foram realizados com o corante azul de metileno como adsorbato, a fim de verificar a sua capacidade de remoção do corante, na concentração de 60 mg L⁻¹ e 0,7 g L⁻¹ do biossorvente. Para avaliar o perfil de adsorção, empregaram-se os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich com os resultados obtidos dos ensaios de sorção. Por conseguinte, o biossorvente apresentou uma área específica (S_{BET}) de 205,9 m² g⁻¹, diâmetro de poros (Dp) de 22,5 nm, volume de poros (Vp) de 0,92 cm³ g⁻¹. A eficiência de remoção obtida foi de 57,42 % do corante azul de metileno, após 180 minutos de reação, apresentando-se como um potencial biossorvente na aplicação de adsorção de corantes. A partir dos modelos de isotermas de equilíbrio, a que melhor apresentou um coeficiente de determinação foi a isoterma de Freundlich, com intensidade de adsorção (n) de 23,64 e uma constante adsorção (K_p) de 85,349, indicando uma adsorção heterogênea.

Palavras-chave: azul de metileno, biossorção, biossorventes.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the efficiency of the removal of methylene blue dye in aqueous solution by using cellulose biopolymer. This dye has a high structural complexity, toxicity and it is difficult to remove it in aqueous medium. In addition, the cellulose biosorbent was characterized by nitrogen porosimetry and Diffraction (XRD), in order to evaluate its structural and textural properties. The adsorption tests were performed with the methylene blue dye as an adsorbate in order to verify their dye removal capacity, at the concentration of 60 mg L⁻¹ and 0.7 g L⁻¹ of the biosorbent by evaluating the parameters of the isotherm of Langmuir and Freundlich. Therefore, the biosorbent presented a specific area (SBET) of 205.9 m² g⁻¹, pore diameter (Dp) of 22.5 nm, pore volume (Vp) of 0.92 cm³ g⁻¹, besides a 57.42 % removal of the methylene dye after 180 minutes of reaction, which is a potential biosorbent in the application of dye adsorption. Considering the equilibrium isotherm models, the one that best presented a determination coefficient was the Freundlich isotherm with an adsorption capacity (n) of 23.64 and a constant adsorption of 85.349, which indicates a heterogeneous adsorption.

Keywords: methylene blue, biosorption, biosorbent.

¹ Trabalho Final de Graduação - TFG.

² Acadêmico do curso de Engenharia Química - UFN. E-mail: thallessarturistefano@gmail.com

³ Orientadora. Docente do curso de Engenharia Química - UFN. E-mail: aline.marks.s@gmail.com

⁴ Coorientador. Docente do curso de Engenharia Química - UFN. E-mail: w.silva@ufn.edu.br

INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas constituídas de repetições de pequenas e simples unidades estruturais chamadas monômeros, predominantemente obtidos a partir da nafta de petróleo. Além disso, tornaram-se imprescindíveis para a evolução da humanidade, visto a sua presença constante nos mais diversos materiais utilizados no dia a dia, como plásticos e borrachas (PANDA *et al.*, 2010). Por exemplo, no contexto brasileiro, segundo o balanço da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), a indústria de plástico obteve um faturamento de cerca de R\$ 55,3 bilhões em 2016, com expectativa de aumento de 2,15 % em 2017. Assim, pode-se considerar essa área como uma oportunidade emergente para o mercado brasileiro, aliado ao crescente avanço tecnológico nacional.

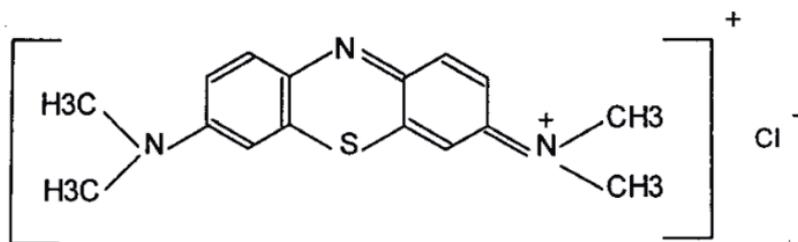
Os materiais poliméricos normalmente produzidos são originados de matéria-prima não renovável, e seu descarte gera grandes volumes de resíduos de difícil e lenta degradação devido à complexa estrutura polimérica das ligações covalentes que interagem de inúmeras maneiras com o próprio polímero e o meio (ROZ, 2003). Assim, existe uma forte demanda para a substituição dos polímeros convencionais pelos biopolímeros, os quais podem ser produzidos a partir de fontes renováveis e biodegradáveis, como milho, celulose, cana-de-açúcar, celulose e quitina (BRITO *et al.*, 2011; FECHINE, 2010).

Paralelamente, o desenvolvimento de tecnologias adequadas ao tratamento de águas residuárias tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da rigidez das leis ambientais, como a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente nº 355/2017 (CONSEMA, 2017). Assim, a descarga de um determinado efluente em um receptor hídrico deve estar dentro de certos parâmetros a fim de diminuir o impacto das atividades humanas sobre o ambiente aquático (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Entre essas tecnologias, a adsorção é uma das alternativas promissoras que existem para remoção de contaminantes com elementos tóxicos, aromáticos e de coloração em solução (CRINI, 2005), além de apresentar vantagens, como simplicidade de operação, aplicação de materiais com baixo custo (como os biopolímeros), possibilidade de regeneração dos adsorventes e por não gerar resíduos tóxicos (BHATNAGAR; JAIN, 2005). Por exemplo, um material natural promissor que vem sendo bastante explorado é o biopolímero celulose, considerado uma fonte de matéria-prima quase inesgotável que representa cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas da produção total de biomassa por ano (SILVA *et al.*, 2013, XIE; ZHAO; HE, 2011).

O corante azul de metileno é responsável por causar efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente (ANFAR *et al.*, 2017). Assim, o tratamento das águas residuárias contendo esse corante torna-se imprescindível, devendo ser devidamente tratada antes do despejo. A figura 1 ilustra a estrutura molecular do corante azul de metileno.

Figura 1 - Estrutura molecular do azul de metileno.

Fonte: LI *et al.* (2016).

Desse modo, várias tecnologias estão sendo estudadas para o adequado tratamento das águas residuárias com corantes, como adsorção (PANG *et al.*, 2017; UYAR; KAYGUSUZ; ERIM, 2016), eletroquímica (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009), fotocatalise (SUMATHI; KAVIPRIYA, 2017), Fenton heterogêneo (MA *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2016) e foto-Fenton heterogêneo (GUO *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2017). A aplicação dos processos oxidativos avançados, como a adsorção, pode representar uma possibilidade para o tratamento das águas residuárias com a presença de corantes.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a capacidade de adsorção de um biopolímero de celulose na remoção do corante azul de metileno, correlacionando com suas propriedades mecânicas e estruturais.

MATERIAL E MÉTODOS

REAGENTES E MATERIAIS

Para os ensaios de adsorção, foi utilizado o corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$, $\lambda_{\text{máx}} = 666 \text{ nm}$) (Neon, PA, Brasil) como adsorvato em regime descontínuo na concentração de 60 mg.L^{-1} . O biopolímero de celulose foi extraído conforme a metodologia (CASEY, 1980).

Inicialmente, hidratou-se 50 g da folha branqueada em 1000 mL de água destilada por 24 horas, seguido da trituração do material com a água. A celulignina obtida foi deslignificada com uma solução de NaOH 1% por 12 horas, obtendo-se a polpa bruta. Por fim, esta foi colocada para secar em uma estufa (DeLeo, Modelo: A53E) a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas/dia, durante cinco dias. Toda a quantidade de água utilizada para fazer o preparo foi destilada.

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Para caracterização morfológica da celulose, foi utilizada a difração de raios X (DRX), sendo feita após a extração. A difração foi realizada em um difratômetro de raios X (Bruker Optics,

D2 Advance, Estados Unidos) com tubo de cobre (radiação $K_{\alpha-Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$), em uma faixa de 20 de 10° a 70°, tensão de aceleração e corrente aplicada de 30 kV e 30 mA, respectivamente.

A adsorção gasosa de N_2 pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) foi utilizada para determinação da área específica e do volume de poros por meio das isotermas de adsorção e desorção. Previamente, as amostras foram desgaseificadas a uma pressão de 10^{-2} mbar com temperatura de 120 °C durante 12 horas, em um equipamento Gemini 2375 da Micromeritics®. As áreas específicas (S_{BET}) foram determinadas a partir da Equação de Brunauer-Emmett-Teller (Método BET), na faixa de $P/P_0 = 0,05$ a $0,35$, enquanto os diâmetros e volumes de poros, pela Equação de Barret-Joyner-Halenda (Método BJH).

ESTUDO DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em regime descontínuo, conforme adaptação da literatura (ÖZER; AKKAYA; TURABIK, 2005; AKSU; TEZER, 2005; DOGAR *et al.*, 2010). Assim, inicialmente, 100 mL da solução sintética de corante (60 mg L^{-1}) foram misturados com quantidades conhecidas do bioissorvente ($0,7 \text{ g L}^{-1}$), controlando pH, temperatura e tempo de contato, coletando alíquotas (5 mL) em tempos pré-determinados (5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180 minutos) para mensuração da concentração residual do corante em solução. Todas as amostras foram filtradas (filtro $0,22 \text{ \mu m}$, millex GP) para reter o bioissorvente e evitar modificação na concentração do corante da solução filtrada.

Além disso, todos os ensaios foram realizados em duplicata, com erro menor de 5 %, seguido da determinação da eficiência de remoção (R%) e capacidade de adsorção de corante (q_e), conforme as equações (1) e (2).

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

Em que:

C_0 : concentração inicial do corante (mg L^{-1});

C_t : concentração do corante no tempo t (mg L^{-1});

V : volume da solução (L);

q_e = quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

m : massa do bioissorvente de celulose (g).

A concentração do corante no tempo (C_t) foi determinada por meio da correlação absorvância (Abs) *versus* tempo, pela curva de calibração, realizada em um espectrofotômetro Varian (Cary 100 Scan, UV-Vis Spectrophotometers, Estados Unidos), conforme a Equação (3).

$$\text{Absorção} = 0,0519 \times C \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \text{ (N=7) (R}^2 = 0,95404\text{)} \quad (3)$$

ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

A linearização das isotermas de equilíbrio foi realizada em regime descontínuo na melhor condição de operação e quantidade de adsorvente para a concentração de azul de metileno de 60 mg.L⁻¹. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados de acordo com as equações (4) e (6) indicadas a seguir.

Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir é o modelo teórico mais simples para a adsorção em monocamada e representa a adsorção química em diferentes sítios (LANGMUIR, 1918) considerando os seguintes pontos:

- a) as moléculas de adsorvato são quimicamente adsorvidas por um número de sítios bem definidos;
- b) cada sítio somente pode reter uma única molécula;
- c) todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- d) não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A isoterma de Langmuir aplicada à adsorção de líquidos tem a forma geral da equação (4) (OZACAR; SENGIL, 2003).

$$Q_{eq} = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (4)$$

Em que:

Q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g⁻¹);

$Q_{m\acute{a}x}$: quantidade máxima de soluto adsorvido relacionada à cobertura de uma monocamada (mg.g⁻¹);

K_L : constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir (este parâmetro relacionado às forças de interação entre adsorvato e adsorvente);

C_{eq} : concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg.L⁻¹).

Linearizando a equação (4), estima-se as constantes K_L e $Q_{m\acute{a}x}$, conforme a equação (5).

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_{eq}} + \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}} \quad (5)$$

Os valores de K_L e $Q_{m\acute{a}x}$ avaliam a intensidade de adsorção e a capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente. Embora derivada para explicar situações de adsorção reversíveis, a equação de Langmuir pode refletir adequadamente sistema de adsorção irreversível (BRANDÃO, 2006; BORBA, 2006). Além disso, a teoria de Langmuir foi inicialmente usada para adsorção de moléculas de gás sobre superfícies metálicas, porém esse modelo tem sido aplicado com sucesso a muitos outros processos de adsorção em fase aquosa (BARROS, 2001).

Isoterma de Freundlich

A Isoterma de Freundlich admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato. Assim, esse modelo é muito aplicado em sistemas de adsorção heterogêneos, não admitindo a existência de uma monocamada (MEZZARI, 2002; CHEN; WANG, 2007). A equação de Freundlich é descrita pela equação (6).

$$Q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Em que:

K_F : constante de Freundlich, referente à capacidade da adsorção;

n : constante relacionada à intensidade de adsorção (adimensional).

Linearizando a equação (6), estima-se as constantes K_F e n , conforme a equação (7).

$$\log Q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_{eq} \quad (7)$$

Destaca-se que K_F e n são características de cada sistema. Além disso, a adsorção é favorável quando $1 < n < 10$, ou seja, o valor de $1/n$ menor que 1.

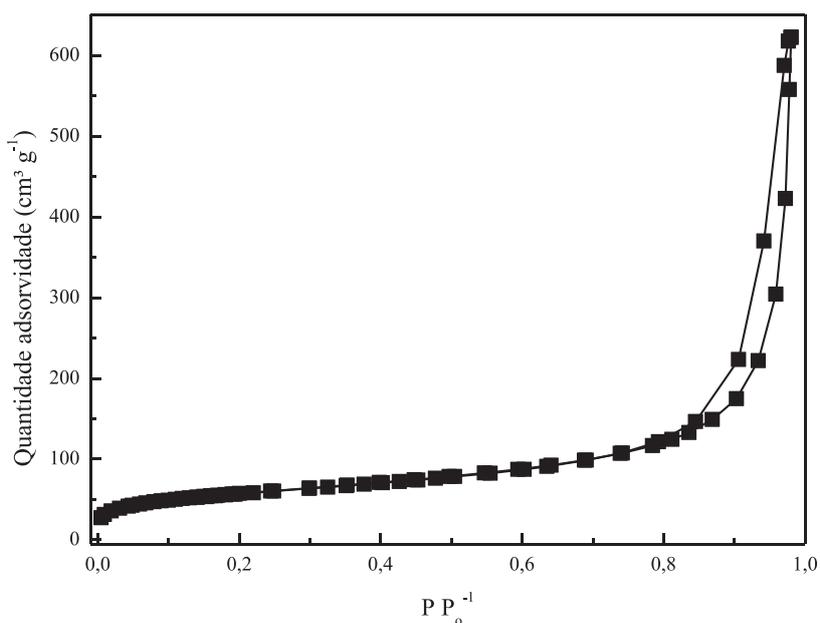
RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE

A área específica (S_{BET}) e porosidade (D_p e V_p) do biosorvente foram determinados por porosimetria de N_2 (adsorção/dessorção) utilizando o método BET/BJH, respectivamente, obtendo

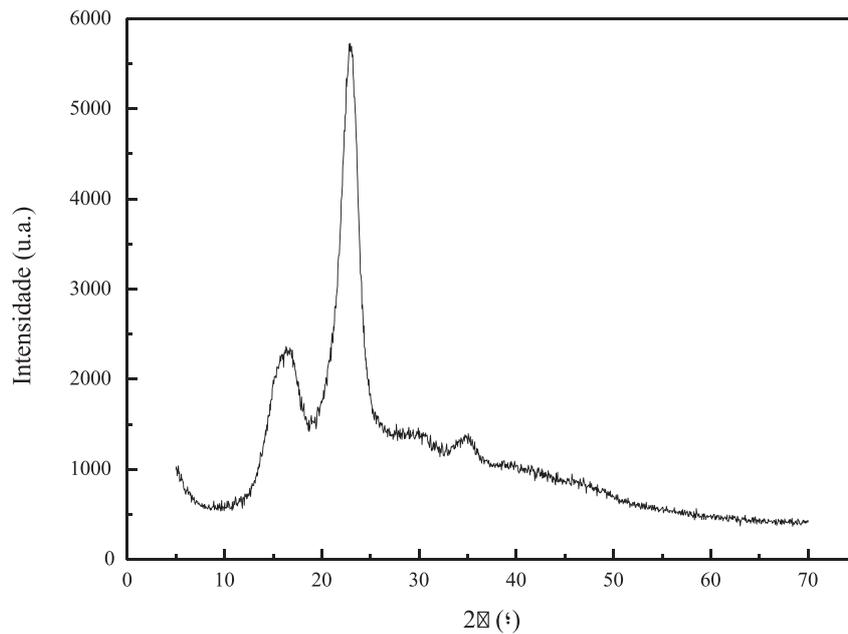
uma área S_{BET} de $205,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $D_p = 22,5 \text{ nm}$ e $V_p = 0,92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Na figura 2, demonstra-se a isoterma de adsorção/dessorção da celulose. Para aplicação em adsorção, a característica mais importante para um material adsorvente é que sua superfície apresente capacidade de reter o contaminante, ou seja, a sua capacidade de adsorção, que é resultante da distribuição de poros, volume de poros e área superficial específica (BRANDÃO, 2006). Assim, a porosidade é uma das características utilizadas para avaliar o desempenho dos sólidos adsorventes. De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1985), o biossorvente é um material mesoporo visto que o diâmetro de poro (D_p) encontra-se entre 2 e 50 nm. Além disso, o volume do poro foi elevado, o que é muito bom para difusão intra-partícula do corante até o sítio ativo, ajudando na adsorção. Na figura 2, pode-se observar uma isoterma do tipo III, em que o material apresenta mesoporos, ocorrendo o preenchimento dos poros e representando um indicativo de que a interação no leito poroso foi de fraca intensidade, o que elevou o valor de adsorção para altos valores de P/P_0 .

Figura 2 - Isoterma de adsorção/dessorção do biossorvente celulose.



Fonte: construção do autor.

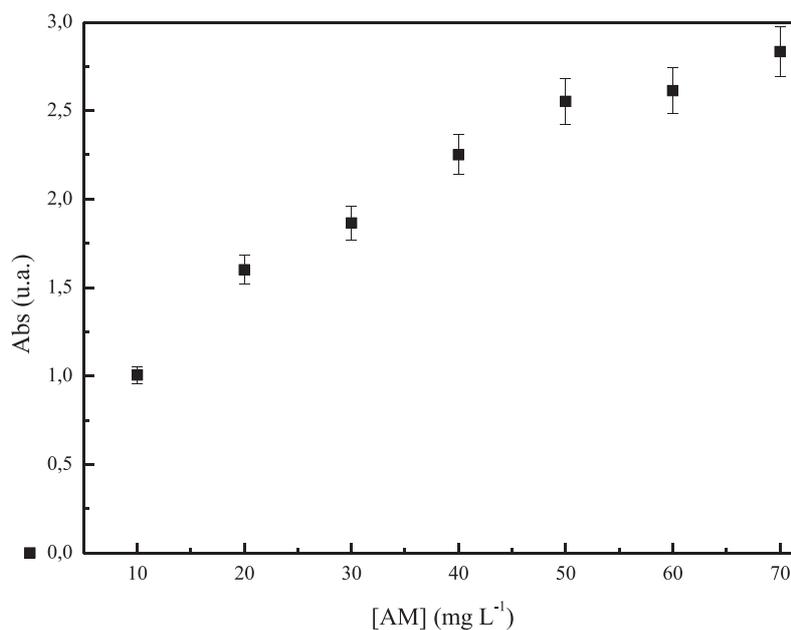
A figura 3 ilustra o difratograma do biossorvente celulose, no qual foi possível identificar as fases amorfas e cristalinas do material, como em $2\Theta = 16^\circ$, com identificação da região amorfa, enquanto o em cerca de $2\Theta = 22^\circ-23^\circ$, os picos cristalinos característicos da celulose comercial (LENGOWSKI *et al.*, 2013). Esses aspectos demonstram a eficiência do método de extração do biossorvente celulose realizado, para posterior aplicação em ensaios de adsorção. Além disso, quanto maior a porosidade do material e menor a cristalinidade, maior será a sua capacidade de adsorção, devido ao aumento de acessibilidade aos sítios locais internos e maior difusão interna do adsorvatos até esses sítios locais (GUIBAL, 2004).

Figura 3 - Difratoograma da extração da celulose.

Fonte: construção do autor.

ENSAIO DE ADSORÇÃO

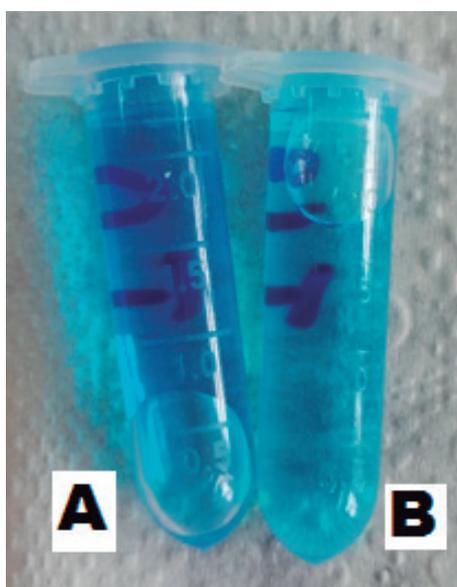
Inicialmente, foi contruída a curva de calibração do corante azul de metileno ([AM]) a fim de correlacionar a concentração com a absorbância, conforme a figura 4. Nesse processo, foi possível verificar que, na concentração de 60 mg L^{-1} , o azul de metileno começa a perder sua linearidade. Sendo assim, foi utilizada essa concentração para o ensaio de adsorção.

Figura 4 - Curva de calibração do Azul de metileno ($\lambda = 666 \text{ nm}$).

Fonte: construção do autor.

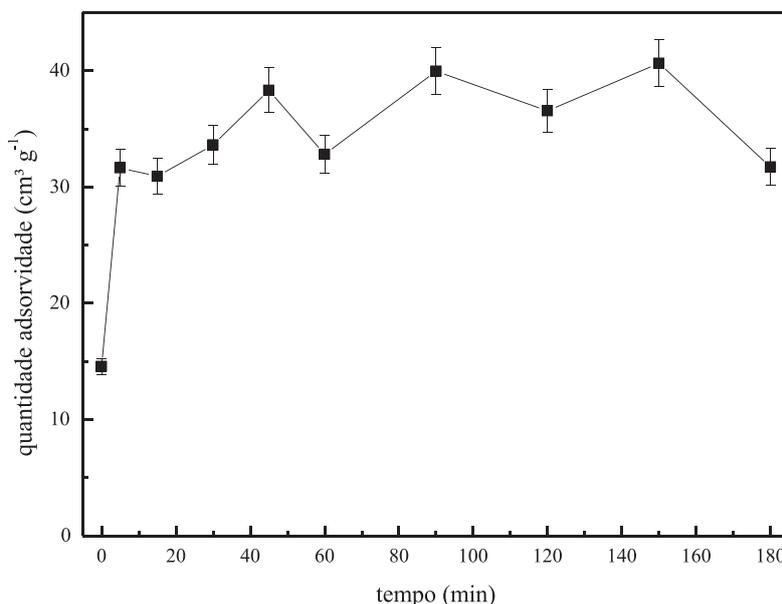
Conforme a figura 4, foi possível determinar a curva de calibração de Absorção = 0,0519xC (mg.), apresentando como coeficiente de determinação (r^2) de 0,95404. A figura 5 ilustra duas amostras coletadas durante o ensaio de adsorção. A primeira amostra (A) no tempo 0 min, e a segunda amostra (B) no tempo de 180 minutos. Esses resultados mostram que houve perda na colocação do azul de metileno, o que comprova a eficiência na remoção desse produto pelo biossorvente celulose, mas não o suficiente conforme a legislação vigente do CONSEMA 2017 (CONSEMA, 2017). A figura 6 ilustra os resultados obtidos do ensaio de adsorção, em que o gráfico mostra a quantidade adsorvida pelos tempos de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180. Tendo 57,42% de amostra adsorvida em 180 minutos.

Figura 5 - Amostras A no tempo 0 min e amostra B no tempo de 180 min.



Fonte: construção do autor.

Figura 6 - Quantidades adsorvidas pela celulose no tempo.



Fonte: construção do autor.

Na tabela 1, consta a comparação dos resultados dos dois modelos de isotermas: Freundlich e de Langmuir. Nos ensaios realizados, obtiveram-se resultados satisfatórios, proporcionando uma adsorção de 57,42% após 180 minutos de reação. Observando o valor do coeficiente de determinação (r^2), ambos os modelos apresentaram bons ajustes de dados, sendo que, para isoterma de Freundlich, que tem um coeficiente maior, verificou-se um melhor ajuste. Isso ocorreu porque a isoterma de Freundlich admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, o que permite adsorção em multicamadas e interação entre as moléculas de adsorbato, característico de uma adsorção heterogênea (MEZZARI, 2002; CHEN; WANG, 2007).

Já a isoterma de Langmuir baseia-se na ideia de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície de modo que ocorra uma distribuição uniforme e a formação de uma monocamada, em que se pode utilizar o conceito de equilíbrio. Assim, ocorre adsorção em sítios específicos, formando uma superfície energeticamente homogênea sem interação entre as partículas (DOTTO *et al.*, 2011).

Tabela 1 - Resultados das Isotermas de adsorção.

	Langmuir		Freundlich
$Q_{m\acute{a}x}$	78,74 (mg g ⁻¹)	n	23,64 (adimensional)
K_L	10,583 (L g ⁻¹)	K_F	85,349 (L g ⁻¹)
r^2	0,9906	r^2	0,9977

CONCLUSÕES

Com o presente estudo, foi possível avaliar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno. Para isso, utilizou-se um bioissorvente de celulose, em que os modelos empregados de Langmuir e Freundlich foram capazes de representar bem os dados experimentais.

O modelo de Freundlich foi mais eficiente neste estudo, com coeficiente de determinação (r^2) igual a 0,9977, capacidade de adsorção (K_F) em 85,349 (L g⁻¹) e intensidade de adsorção (n) igual a 23,64, valores considerados bons ajustes devido a n ser menor que 1. Além disso, a celulose extraída apresentou uma considerável área superficial (205,9 m² g⁻¹), além de ser um material mesoporoso ($D_p = 22,5$ nm), característica também observada na isoterma de adsorção obtida por meio da porosimetria de nitrogênio, em que se obteve uma isoterma do tipo III, característica de materiais macro e mesoporos, significativa porosidade ($V_p = 0,92$ cm³ g⁻¹) e fases cristalinas características da celulose comercial, sendo que, em 16°, mostra-se a região amorfa, e o pico de 22-23° mostra a região cristalina, o que comprova a eficácia do processo de extração da celulose. Por conseguinte, após 180 minutos de ensaio de adsorção, o bioissorvente apresentou uma remoção de 57,42% do corante, resultado que permite a indicação para utilização como adsorvente alternativo.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Econoplast Boletim Econômico**. 2017. Disponível em: <https://bit.ly/301Y8FP>. Acesso em: 22 set. 2018.

ANFAR, Z. *et al.* Treated digested residue during anaerobic co-digestion of Agri-food organic waste: Methylene blue adsorption, mechanism and CCD-RSM design. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5857-5867, 2017.

AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 1347-1361, 2005.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001. 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A. Comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 281, p. 49-55, 2005.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 145p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2006.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 147p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 127-139, 2011.

CASEY, J. P. **Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology**. In: CASEY, J. P. (ed). New York, USA: Wiley Interscience, 1980. p. 1-848.

CHEN, H.; WANG, A. Q. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, p. 309-316, 2007.

CONSEMA - CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução N° 355/2017**: Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, de 13 de julho de 2017, do Conselho Estadual do Meio Ambiente - CONSEMA. Disponível em: <https://bit.ly/2MAq4SX>. Acesso em: 9 maio 2019.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, p. 38-70, 2005.

DOGAR, C. *et al.* Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solution using green algae *Ulothrix sp.* **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 76, n. 1, p. 279-285, 2010.

DOTTO, G. L. *et al.* Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

FECHINE, G. J. M. A era dos polímeros biodegradáveis. **Revista Plástico Moderno**, n. 423, 2010. Disponível em: <https://bit.ly/2TWuLYi>. Acesso em: 22 set. 2018.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A Review. **Separation Purification Technology**, v. 38, p. 43-74, 2004.

GUO, X. *et al.* Heterogeneous photo-Fenton processes using graphite carbon coating hollow CuFe_2O_4 spheres for the degradation of methylene blue. **Applied Surface Science**, v. 420, p. 792-801, 2017.

IUPAC. Recommendations. Pure and Applied. **Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces on glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LENGOWSKI, E. C. *et al.* Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity. **Scientia Forestalis**, v. 41, p. 185-194, 2013.

LI, M. *et al.* Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor. **Applied Catalysis B**, v. 187, p. 83-89, 2016.

LIU, Y. *et al.* Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 642-652, 2017.

MA, J. *et al.* Novel magnetic porous carbon spheres derived from chelating resins a heterogeneous Fenton catalyst for the removal of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 446, p. 298-306, 2015.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105-145, 2009.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

OZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, p. 211-224, 2003.

ÖZER, A.; AKKAYA, G.; TURABIK, M. Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, n. 1-3, p. 119-127, 2005.

PANDA, A. K. *et al.* Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products - A world prospective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 233-248, 2010.

PANG, J. *et al.* Adsorption behaviors of methylene blue from aqueous solution on mesoporous birnessite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 77, p. 168-176, 2017.

SILVA, L. S. *et al.* Dye anionic sorption in aqueous solution onto a cellulose surface chemically modified with aminoethanethiol. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 89-98, 2013.

ROZ, A. L. O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. 4-5, 2003.

SUMATHI, S; KAVIPRIYA, A. Structural, optical and photocatalytic activity of cerium doped zinc aluminate. **Solid State Sciences**, v. 65, p. 52-60, 2017.

UYAR, G.; KAYGUSUZ, H.; ERIM, F.B. Methylene blue removal by alginate-clay quasi-cryogel beads. **Reactive and Functional Polymers**, v. 106, p. 1-7, 2016.

XIE, K.; ZHAO, W.; HE, X. Adsorption properties of nano-cellulose hybrid containing polyhedral oligomeric silsesquioxane and removal of reactive dyes from aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1516-1520, 2011.

WU, Q. *et al.* Synthesis and application of rGO/CoFe₂O₄ composite for catalytic degradation of methylene blue on heterogeneous Fenton-like oxidation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 484-494, 2016.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.