

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA - UNIPAMPA

BLEND A MEDEIROS AGOSTINHO BORTOLUZZI

**REMOÇÃO DOS CORANTES AZUL DE METILENO E CRISTAL VIOLETA DE
SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO EPICARPO (CASCA) DE UVA NIÁGARA
ROSADA (*VITIS LABRUSCA*) COMO ADSORVENTE**

Bagé

2015

BLENDA MEDEIROS AGOSTINHO BORTOLUZZI

**REMOÇÃO DOS CORANTES AZUL DE METILENO E CRISTAL VIOLETA DE
SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO EPICARPO (CASCA) DE UVA NIÁGARA
ROSADA (*VITIS LABRUSCA*) COMO ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós –
Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia da
Universidade Federal do Pampa, como requisito
parcial para a obtenção do Título de Mestre em
Engenharia.

Orientador Prof. Dr. Flávio André Pavan

Bagé

2015

BLENDA MEDEIROS AGOSTINHO BORTOLUZZI

**REMOÇÃO DOS CORANTES AZUL DE METILENO E CRISTAL VIOLETA
DE SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO EPICARPO (CASCA) DE UVA
NIÁGARA ROSADA (*VITIS LABRUSCA*) COMO ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
– Graduação Stricto Sensu em Engenharia da
Universidade Federal do Pampa, como
requisito parcial para a obtenção do Título de
Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Materiais

Dissertação Defendida e aprovada em: 23/06/2015

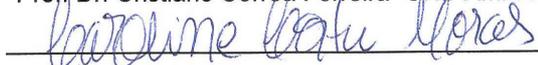
Banca examinadora:



Prof. Dr. Flávio André Pavan - Orientador - UNIPAMPA



Prof. Dr. Cristiano Corrêa Ferreira - UNIPAMPA



Prof.(a) Dra. Caroline Moraes - UNIPAMPA



Prof. Dr. Éder C. Lima - UFRGS

Dedico esta dissertação ao meu
companheiro e amigo Rodrigo e aos meus
filhos Luigi e Alice por toda paciência,
dedicação e carinho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado saúde e força para superar os desafios ao longo da minha vida.

Ao meu orientador e grande amigo Dr. Flávio André Pavan, pelo convite de fazer parte deste trabalho, pela confiança e apoio durante esses dois anos, me ensinando e dando suporte em pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções e incentivos. Sempre serei grata por mais essa conquista.

Meu agradecimento especial só poderia ser dedicado a uma pessoa: meu companheiro e esposo. Por está sempre ao meu lado, em todos os momentos que não foram fáceis, nossas viagens, trabalhos e provas. Mas sempre acreditando no nosso sucesso. Chegamos juntos ao final desta etapa! Sou grata por cada gesto de carinho, amizade e amor comigo e com nossos filhos. Obrigada Rodrigo por fazer parte da minha vida.

Aos meus dois filhos: Luigi e Alice, que são a minha inspiração e a razão de tudo em minha vida.

Aos meus pais, que me deram amor incondicional, educação e oportunidade de estudar.

Aos professores do programa da pós-graduação em engenharia que contribuíram com conhecimentos e amizades.

Aos Professores membros da Banca examinadora pelas valiosas contribuições ao trabalho.

Nunca estamos sós, é verdade. É bom saber que temos amigos no trabalho, no laboratório e no programa do mestrado. Pessoas que nos apoiaram e nos acolheram com tanto carinho, obrigada.

RESUMO

Neste estudo, a Casca da Uva Niágara Rosada *in natura* (*Vitis Labrusca*), aqui denominada *CUNRin*, foi preparada, caracterizada e, posteriormente, utilizada como adsorvente alternativo para a remoção dos corantes catiônicos, Azul de metileno (AM) e Cristal violeta (CV) de solução aquosa. Os ensaios de adsorção foram realizados pelo processo em batelada a temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C. Importantes parâmetros que influenciam na capacidade de adsorção como pH inicial, massa de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial de corante foram investigados neste trabalho. A capacidade máxima de adsorção para o (AM) e (CV) foi obtida em pH alcalino (8,0 - 10,0). A quantidade de massa adsorvente necessária para maior eficiência na remoção dos corantes (AM) e (CV) foi de 400,0 mg. O tempo mínimo para estabelecer a condição de equilíbrio para o (AM) foi de 30,0 minutos, enquanto para o (CV) foi de 60,0 minutos. As cinéticas de adsorção dos corantes na *CUNRin* foram investigadas utilizando os modelos cinéticos não - lineares de Pseudo - primeira ordem, Pseudo - segunda ordem e Elovich. O modelo de Pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve a cinética de adsorção para ambos corantes estudados com valores R^2 próximos da unidade e baixos de valores χ^2 . Estudos de equilíbrio entre adsorvente - adsorvato foram realizados através dos modelos matemáticos não - lineares de Langmuir, Freundlich e Sips. Dentre os modelos de equilíbrio estudados o modelo de Sips é o mais indicado para descrever a adsorção entre as moléculas do corante e adsorvente. Com base no modelo de Sips as capacidades máximas de adsorção obtidas foram de $110,80 \pm 3,92$ mg g⁻¹ para (AM) e $93,80 \pm 3,71$ mg g⁻¹ para (CV). A viabilidade da *CUNRin* foi investigada em efluente têxtil sintético. Os resultados obtidos mostram que a *CUNRin* pode ser utilizada como adsorvente alternativo para a remoção dos adsorventes (AM) e (CV) de efluentes aquosos.

Palavras chaves: Casca de Uva Niágara Rosada (*Vitis Labrusca*); Azul de Metileno; Cristal Violeta; Adsorção e Efluente Líquido.

ABSTRACT

In this study, Niagara grape skin Pink in nature (*Vitis Labrusca*), herein called *CUNRin*, was prepared and characterized and then used as an alternative adsorbent for the removal of the cationic dye, methylene blue (MB) and crystal violet (CV) from aqueous solution. The adsorption experiments were performed by batch process temperature of 25.0 ± 1.0 °C. Important parameters that influence the adsorption capacity as initial pH, adsorbent mass, contact time and initial concentration of dye were investigated in this work. The maximum adsorption capacity for (AM) and (CV) was obtained at alkaline pH between (8.0 - 10.0). The amount of adsorbent required for efficient removal of dyes (AM) and (CV) was 400.0 mg. The minimum time to set up the equilibrium condition for (AM) was 30.0 minutes, while for the (CV) was 60.0 minutes. The kinetics of adsorption of dyes in *CUNRin* were investigated using non-linear kinetic models of Pseudo - first order, Pseudo -second order and Elovich. The Pseudo - second order model is what best describes the adsorption kinetics for both dyes studied with R^2 values close to unity and downs of values χ^2 . Balance studies between adsorbent - adsorbate were performed through nonlinear mathematical models of Langmuir, Freundlich and Sips. Among equilibrium models studied the Sips model it is the most suitable to describe the adsorption of the dye molecules and the adsorbent. Based on the model Sips maximum adsorption capacity obtained were $110.80 \text{ mg g}^{-1} \pm 3.92 \text{ mg g}^{-1}$ to (AM) and $93.80 \text{ mg g}^{-1} \pm 3.71 \text{ mg g}^{-1}$ to (VC). The viability was investigated *CUNRin* synthetic textile effluent. The results obtained show that the *CUNRin* can be used as an alternative adsorbent for the removal of the adsorbents (AM) and (CV) of aqueous effluents.

Keywords: Grape Peel Pink Niágara (*Vitis Labrusca*); Methylene Blue; Crystal Violet; Adsorption and Liquid effluent.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural plana corante (AM).....	10
Figura 2 - Fórmula tridimensional otimizada do corante (AM).....	10
Figura 3 - Fórmula estrutural do corante (CV).....	11
Figura 4 - Fórmula tridimensional otimizada do corante Cristal Violeta (CV).....	11
Figura 5 - Variedade de Uva Niágara Rosada (<i>Vitis Labrusca</i>).....	18
Figura 6 - Adsorvente <i>CUNRin</i> utilizado no processo de adsorção dos corantes (AM) e (CV).....	26
Figura 7 - Fluxograma sucinto das atividades desenvolvidas no presente estudo...27	
Figura 8 - Representação do processo de batelada utilizado nos estudos de adsorção neste trabalho.....	32
Figura 9 - Distribuição do tamanho de poro do adsorvente <i>CUNRin</i> , obtido pelo método B.J.H.....	34
Figura 10 - Curva para obtenção do pH_{pzc} em $NaCl$ $0,05\ mol\ L^{-1}$ do adsorvente <i>CUNRin</i>	36
Figura 11 - Fotomicrografia eletrônica do adsorvente <i>CUNRin</i> (magnificação 400x).....	37
Figura 12 - Espectroscopia no infravermelho do adsorvente <i>CUNRin</i> antes e após adsorção dos corantes (AM) e (CV).....	38
Figura 13 - Efeito do pH na capacidade de remoção de $50,0\ mg\ L^{-1}$ dos corante (AM) e (CV) em $400,0\ mg$ de adsorvente durante $30,0$ minutos e $60,0$ minutos	40
Figura 14 Efeito da quantidade de massa adsorvente sobre percentual e a quantidade adsorvida dos corantes (A) (AM) e (B) (CV) na <i>CUNRin</i>	41
Figura 15 - Efeito do tempo de contato e da concentração inicial de corante na capacidade de adsorção (A) (AM) e (B) (CV) utilizando <i>CUNRin</i> . Condições: $pH = 8,0$, massa de adsorvente $400,0\ mg$, tempo de contato de $30,0$ minutos (AM) e $60,0$ minutos (CV) e temperatura de $25,0 \pm 1,0\ ^\circ C$	43
Figura 16 - Modelos cinéticos de Pseudo - primeira ordem, Pseudo - segunda ordem e Elovich para adsorção do (AM) com concetração inicial de (A) $5,0$; (B) $10,0$ e (C) $20,0\ mg\ L^{-1}$ na <i>CUNRin</i>	44

Figura 17 - Modelos cinéticos de Pseudo - primeira ordem, Pseudo - segunda ordem e Elovich para adsorção do (CV) com concentração inicial de (A) 5,0; (B) 10,0 e (C) 20,0 mg L ⁻¹ na <i>CUNRin</i>	48
Figura 18 - Isotermas de equilíbrio para o (AM) na <i>CUNRin</i> utilizando processo de batelada nas condições: pH = 8,0, massa adsorvente de 400,0 mg, tempo de contato de 30,0 minutos e temperatura 25,0 ± 1,0 °C.....	51
Figura 19 - Isotermas de equilíbrio para o (CV) na <i>CUNRin</i> utilizando processo de batelada nas condições: pH = 8,0, massa adsorvente de 400,0 mg, tempo de contato de 60,0 minutos e temperatura 25,0 ± 1,0 °C.....	51
Figura 20 - Eficiência de remoção para os corantes (a) (AM) e (b) (CV) de efluente têxtil simulado utilizando <i>CUNRin</i> considerando as condições mais ideais de adsorção.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos para adsorção do (AM) na <i>CUNRin</i> nas condições adequadas (pH = 8,0, massa de adsorvente 400,0 mg, tempo de contato 30,0 minutos e temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C).	47
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para adsorção do (CV) na <i>CUNRin</i> na condições mais adequadas (pH = 8,0, massa de adsorvente 400,0 mg, tempo de contato 60 minutos e temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C)	49
Tabela 3 - Parâmetros das isotermas de equilíbrio do (AM) na <i>CUNRin</i> em condições mais apropriadas (pH 8,0; massa 400,0 mg , tempo de contato 60,0 minutos e temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C).....	51
Tabela 4 - Parâmetros de equilíbrio do (CV) na <i>CUNRin</i> em condições mais apropriadas.	52
Tabela 5 - Comparação das capacidades de adsorção (mg g^{-1}) para os corantes (AM) e (CV) para diferentes adsorventes vegetais citados na literatura nas condições mais adequadas de adsorção.	53

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CUNRin – Casca de Uva Niágara Rosada *in natura*

CV – Cristal violeta

AM – Azul de metileno

C_o – Concentração inicial do corante (mg L^{-1})

C_e – Concentração do corante no equilíbrio (mg L^{-1})

m – Massa do adsorvente (g)

V – Volume do corante colocado em contato com o adsorvente (L)

t – Tempo de contato (min)

k_f – Constante de velocidade de Pseudo - primeira ordem (min^{-1})

q_t – Quantidade adsorvida do analito no tempo (mg g^{-1})

q_e – Quantidade adsorvida do adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1})

K_s – Constante de velocidade de Pseudo - segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

h_o – Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

$Q_{\text{máx}}$ – Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1})

K_L – Constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1})

n_f – Expoentes adimensionais da equação de Freundlich

K_f – Constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$)

K_s – Constante de Sips ($(\text{g L}^{-1})^{-1/n}$)

pH_{pcz} – Potencial de carga zero

ΔpH – Variação de pH

pH_i – Valor de pH inicial

pH_f – Valor de pH final

R^2 – Coeficiente de determinação

β – Constante de Elovich [g mg^{-1}]

χ^2 – Qui - quadrado estatístico

rpm – Rotações por minuto

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

B.E.T – Método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de área superficial específica

B.J.H – Método de Barret, Joyner e Halenda para determinação de distribuição do volume de poros

nm – Nanômetro

DQO – Demanda química de oxigênio

IUPAC – União internacional de química pura e aplicada

ATR-FTIR – Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier

\bar{D} – Corresponde ao diâmetro médio de Sauter

D_i – Diâmetro da peneira i

LQ – Limite de Quantificação

LD – Limites de Detecção

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Indústrias têxteis	4
3.2 Efluentes das indústrias têxteis	4
3.3 Corantes	4
3.4 Corantes têxteis	5
3.5 Classificação dos corantes têxteis	5
3.6 Toxicologia dos corantes	8
3.6.1 Corantes azul de metileno (AM)	9
3.6.2 Corantes cristal violeta (CV)	10
3.7 Métodos de tratamento de efluentes	12
3.7.1 Processo de adsorção	12
3.7.2 Adsorção física	13
3.7.3 Adsorção química	14
3.8 Fatores de afetam a adsorção	14
3.8.1 Morfologia do adsorvente	14
3.8.2 Concentração de adsorvente e do adsorvato	15
3.8.3 Temperatura	15
3.8.4 Influência do pH na solução	16
3.9 Bioadsorventes	16
3.9.1 Adsorventes naturais: Uva Niágara Rosada (<i>Vitis Labrusca</i>)	17
3.10 Estudos cinéticos de adsorção	19
3.10.1 Modelo cinético de Pseudo - primeira ordem	19
3.10.2 Modelo cinético de Pseudo - segunda ordem	20
3.10.3 Modelo cinético de Elovich	21
3.11 Estudo de equilíbrio	22
3.11.1 Isotermas de adsorção	22
3.11.2 Isotermas de Langmuir	22
3.11.3 Isotermas de Freundlich	23

3.11.4 Isotermas de Sips.....	23
3.12 Avaliação estatística dos parâmetros de cinética e equilíbrio	24
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
4.1 Reagentes e Soluções	25
4.2 Escolha do adsorvente	25
4.3 Colheita dos frutos <i>CUNRin</i>	26
4.4 Preparo do adsorvente	26
4.5 Resumo das atividades envolvidas no trabalho	27
4.6 Caracterização física e química do adsorvente.....	27
4.6.1 Isotermas de adsorção - dessorção de nitrogênio (B.E.T)	27
4.6.2 Análise granulométrica.....	28
4.6.3 Ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	29
4.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
4.6.5 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)	30
4.7 Estudos de adsorção.....	30
4.8 Aplicação da <i>CUNRin</i> na remoção dos corantes (AM) e (CV) de efluente sintético	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1 Caracterização do adsorvente.....	34
5.1.1 Área superficial específica e porosidade	34
5.1.2 Ponto de carga zero (pH _{pzc}).....	35
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
5.1.4 Espectroscopia no infravermelho (ATR-FT-IR)	37
5.2 Estudos de adsorção.....	38
5.2.1 Efeito do pH da solução	38
5.2.2 Efeito da quantidade de massa de adsorvente	40
5.2.3 Efeito do tempo de contato e concentração de corante	42
5.3 Estudo cinético	44
5.4 Estudo de equilíbrio.....	49
5.5 Comparação do adsorvente <i>CUNRin</i> para os corantes (AM) e (CV) para diferentes adsorventes	53
5.6 Aplicação da <i>CUNRin</i> para adsorção do (AM) e (CV) de efluente simulado.....	54

5.7 Mecanismo de interação corante - adsorvente.....	55
6. CONCLUSÕES	56
7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	58
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1. INTRODUÇÃO

Efluentes contaminados com corantes oriundos de diferentes atividades industriais vêm sendo ainda hoje motivo de alerta e preocupação tanto por parte da comunidade científica quanto da sociedade como um todo. Essa preocupação se dá principalmente devido a alta toxicidade e baixa degradabilidade dos corantes no meio ambiente¹. Os problemas da presença de corantes em águas vão desde a redução da penetração a luz, e, portanto inibição da fotossíntese até problemas graves de saúde aos seres humanos quando ingerir essa água contaminada².

No Brasil as estimativas apontam uma produção anual de aproximadamente 20 toneladas de corantes, sendo que desse total, 20% são descartados como efluentes³.

A indústria têxtil é responsável por gerar quantidades consideráveis de águas residuais coloridas contendo grande quantidade de compostos orgânicos⁴. A conscientização da sociedade e, principalmente, a rigidez dos órgãos ambientais reguladores e fiscalizadores impulsionaram o desenvolvimento de métodos eficientes no tratamento de águas coloridas.

O método mais eficiente para o tratamento de águas coloridas é o método físico - químico de adsorção⁵. Vários adsorventes tem sido utilizados na remoção de corantes de meio aquoso pelo método de adsorção. Entre eles, adsorventes naturais oriundos da biomassa vegetal⁶. Esses adsorventes são uma alternativa bastante atraente no tratamento de águas coloridas devido a sua abundância, baixo custo e potencial de adsorção⁷. Várias pesquisas realizadas para o tratamento de efluentes têxteis vem sendo realizadas a partir da utilização de diferentes adsorventes naturais oriundos de resíduos agroindustriais como: (bagaço de cana de açúcar, semente de mamão, casca de frutas cítricas, etc) para remoção da cor nos efluentes.

A Uva Niágara Rosada (*Vitis Labrusca*) é cultivada no Brasil, em várias regiões do sudeste, noroeste e, principalmente, no sul, especialmente, nas regiões da Serra Gaúcha. Mais recentemente encontra-se no extremo sul do Rio Grande do Sul, na região da Campanha Gaúcha onde seu cultivo está em constante crescimento devido as condições climáticas favoráveis ao seu plantio resultando em fruto com ótima aceitação no mercado nacional.

Durante o processamento da uva, uma grande quantidade de resíduos sólidos denominados de bagaço (semente, casca e engaço) são gerados. Estima-se que para cada 100 litros de vinho ou derivado processado são gerados 32,0 Kg de resíduos sólidos. Os resíduos sólidos da industrialização da uva quando mal dispostos podem causar sérios problemas ao meio ambiente, no entanto, quando bem utilizados podem servir de matéria prima para várias finalidades.

Basicamente as cascas das uvas geradas após processamento do vinho ou pelo seu consumo *in natura* são utilizadas em processos de compostagem e como nutriente em ração animal. Estudos demonstrando o uso de casca de Uva Niágara Rosada como adsorvente no processo de tratamento de efluentes coloridos por adsorção ainda são bastante escassos na literatura contemporânea.

Neste sentido, o presente estudo propõe o uso da casca de Uva Niágara Rosada (*Vitis Labrusca*), como adsorvente de baixo custo na remoção dos corantes sintéticos comumente utilizados na indústria têxtil, Cristal Violeta e Azul de Metileno em efluente líquido pelo processo de adsorção em batelada a $25,0 \pm 1,0$ °C. O trabalho deseja caracterizar o adsorvente e estudar o processo de adsorção através de estudos cinéticos e de isotermas, além de propor os mecanismos de interação entre adsorvente e adsorvato.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar a viabilidade do uso da casca de Uva Niágara Rosada *in natura* como adsorvente de baixo custo na remoção dos corantes, Cristal violeta e Azul de metileno de efluente líquido usando o procedimento de adsorção em batelada a $25,0 \pm 1,0$ °C.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Preparar e caracterizar o adsorvente a partir da casca da Uva Niágara Rosada;
- Investigar a influência dos parâmetros de pH, tempo de agitação, dosagem de adsorvente e concentração inicial de corante no processo de adsorção entre o adsorvente e corante;
- Propor modelos para descrever a cinética e os dados de equilíbrio;
- Propor mecanismo que justifique a interação adsorvente - adsorvato.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Indústrias têxteis

A indústria têxtil brasileira desempenha um papel fundamental para o desenvolvimento econômico mundial, posicionando-se em 6º lugar na produção de fios, filamentos e tecidos planos, em 2º lugar no que se refere aos tecidos de malha e em 5º lugar em confeccionados, considerando-se as informações fornecidas pelos países membros da *International Textile Manufacturers Federation* – ITMF⁸.

No que se refere ao consumo da indústria, o setor têxtil consome aproximadamente 15% da água. O potencial contaminante da indústria têxtil, em sua totalidade, é considerado médio, sendo a tinturaria e o acabamento, as etapas do processo produtivo têxteis mais contaminantes se comparadas com a fiação e a tecelagem⁹.

3.2 Efluentes das indústrias têxteis

Os efluentes corados, quando lançados nos rios, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental diminuindo a transparência da água e, conseqüentemente, impedindo a penetração da radiação solar com diminuição da atividade fotossintética¹⁰.

Na indústria têxtil o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, tais como elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após o uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viáveis economicamente⁵.

3.3 Corantes

Os corantes são definidos como sendo substâncias orgânicas que possuem a característica de serem coloridas ou fluorescentes, podendo ser de origem natural ou sintéticos, tendo a propriedade de alterar a cor de diversos materiais pela adsorção seletiva da luz.

3.4 Corantes têxteis

As cores sempre estiveram presentes em toda vida dos seres vivos. Quanto ao momento em que os seres humanos mudaram a base de seu vestuário de pele de animais para tecidos, a primeira evidência acredita-se que seja um ancestral de feltro. A partir daí, os primeiros seres humanos desenvolveram a atividade de tecelagem cerca de 27 mil anos atrás, com base em impressões de cestas e têxteis no saibro. Há cerca de 25 mil anos, surgiram as primeiras estátuas de mulheres usando uma variedade de roupas diferentes – o que sugere que a tecnologia de tecelagem já estava a pleno vapor a esta altura. A partir daí, civilizações antigas mais recentes descobriram muitos materiais que poderiam ser utilizados em roupas. Os antigos egípcios, por exemplo, passaram a produzir o linho em torno de 5.500 a.C, enquanto os chineses provavelmente tenham começado a produzir a seda por volta de 4.000 aC^{11, 12}.

A maior parte dos corantes fabricados vai para a indústria têxtil; mas as indústrias de artefatos de couro, papel, alimentícias, cosméticos, tintas e plásticos também são usuárias importantes⁸. Deve-se destacar que os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual aparecem coloridos, devido à presença de grupos cromóforos tais como: nitro, azo e carbonila. Pelo fato dos corantes serem altamente visíveis a olho nu, mesmo em concentrações baixas, uma pequena quantidade lançada em efluentes pode facilmente acentuar a coloração da água, podendo ser detectada pela população e autoridades ambientais responsáveis por estes assuntos¹³. Há uma estimativa que existem aproximadamente 2.000 tipos de corantes disponíveis para a indústria têxtil, porém, muitos corantes à base de benzidinas, representam um problema ambiental, sendo catalogados como cancerígeno, e não tem sido mais produzidos por fabricantes responsáveis.

Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são os corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, corantes à cuba, de enxofre, dispersivos, pré - metalizados e branqueadores⁵.

3.5 Classificação dos corantes têxteis

Os corantes têxteis são classificados, como: reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré - metalizados e branqueadores.

- Corantes reativos

São os mais utilizados em nível mundial e assim chamados devido a sua capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra³. São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e, também, com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose⁵.

- Corantes diretos

Os corantes podem ser aplicados, em solução aquosa, diretamente sobre as fibras. Este processo é especialmente aplicável à lã e à seda. Estas fibras são constituídas por proteínas, que possuem tanto grupos ácidos como básicos que combinam com corantes básicos e ácidos, respectivamente. São corantes solúveis em água os quais se ligam às fibras a partir de interações de Van der Waals¹⁴.

- Corantes azóicos

São corantes insolúveis em água, sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (agente naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade¹⁴.

- Corantes ácidos

O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis

tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação. São corantes apropriados para tingimentos em fibras de lã, seda e as fibras do grupo poliamida. Eles montam ao tecido por uma temperatura média de até 40 graus e apresentam uma boa solidez e coloração mais viva. A fibra de poliamida é um *nylon*, de aspecto mais confortável que o poliéster. De origem petroquímica é utilizada em roupas para esporte, meias, roupas íntimas, moda, e acessórios como *airbag* entre outros¹⁵.

- Corantes à cuba

É importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados de modo insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditonito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel. Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra⁵.

- Corantes de enxofre

Os corantes de enxofre ou sulfurosos têm, desde há mais de um século, um importante lugar na Indústria Têxtil. São utilizados para a obtenção de quase todas as cores, tons escuros como preto e azul marinho em fibras celulósicas. Os corantes sulfurosos comercializados apresentavam-se sob a forma de produtos sólidos, insolúveis em água e requerem, para a sua aplicação, a adição de um redutor químico (sulfureto ou hidrossulfito de sódio)^{16, 17}.

- Corantes dispersivos

Os corantes dispersivos são corantes para fibras sintéticas, pouco solúveis em água e aplicados na forma de dispersões. Esses corantes são não iônicos. As propriedades físicas são tão importantes como no caso dos corantes à cuba, por também serem aplicados na forma de dispersões. Além das propriedades físicas que influenciam a estabilidade das dispersões há ainda a considerar as seguintes: solubilidade em água, cristalização, grau de susceptibilidade ao pH, grau de susceptibilidade à redução.

Os corantes dispersivos podem ser aplicados às fibras de acetato, acrílico, poliamidas, poliéster e triacetato. Entretanto para o acetato, o poliéster e o triacetato, os corantes dispersivos são a única maneira prática de tingimento¹⁴.

- Corantes pré - metalizados

São úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcional portadores de pares de elétrons, como aqueles presentes nas fibras protéicas. A desvantagem ecológica deste tipo de corantes está associada ao alto conteúdo de metal nas águas de rejeito⁵.

- Corantes branqueadores

São corantes que apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. Essa tonalidade tem sido diminuída na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 nm a 440 nm quando excitados por luz ultra - violeta⁵.

3.6 Toxicologia dos corantes

Sem dúvida um dos grandes problemas ambientais da indústria têxtil é a questão dos efluentes gerados. A elevada quantidade de compostos orgânicos como pigmentos, corantes e produtos auxiliares nesses efluentes gerados causam intensificação da cor na água e aumentam, significativamente, a Demanda Química de Oxigênio (DQO) o que torna necessário o tratamento desse efluente. Além da modificação na coloração das águas e aumento na DQO, os corantes podem causar sérios riscos toxicológicos tanto para flora, fauna e para o ser humano. Um fato importante e preocupante a se considerar é que no Brasil assim como em alguns

países em desenvolvimento, muitos corantes de alto risco toxicológicos que foram banidos em outros países, continuam sendo comercializados e utilizados na indústria sem fiscalização¹⁰.

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias⁵. Quando em contato com a pele e vias aéreas doenças como dermatite, asma e rinite alérgica são comuns de acontecer. Por outro lado, quando a intoxicação se dá por ingestão de corante, visto que estes são em muitos casos carcinogênicos, e o problema de saúde pode se agravar ainda mais, onde, é comum pessoas desenvolverem diferentes tipos de câncer¹⁸. O potencial carcinogênico característicos de muitos corantes é devido ao seu processo de biotransformação que ocorre após a ingestão do mesmo, resultando na produção de aminas e benzidinas, que possuem potencial carcinogênico.

Dessa forma podemos constatar que o maior risco de contaminação de corantes para o ser humano é através da ingestão oral.

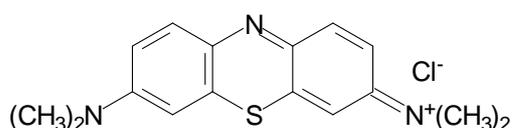
3.6.1 Corante azul de metileno (AM)

O azul de metileno (AM) ou Cloreto de tetrametilitionina é um composto orgânico, aromático heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água ou álcool, produzindo solução azul, inodoro, com fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$, massa molar 319,85 g/mol, ponto de fusão: 100 °C - 110,0 °C (com decomposição) Segundo Schiavo et al⁶⁸, pertence à classe das fenotiazinas. Descoberto por Heinrich Caro em 1876, inicialmente ganhou prestígio como corante citológico e como indicador de óxido - redução. Devido às suas propriedades fotoquímicas, têm sido desenvolvidos estudos visando sua aplicação na inativação de bactérias e vírus, em células fotogalvânicas e, mais recentemente, na preparação de eletrodos quimicamente modificados. Usado na indústria de tecidos para tingir lã, seda e algodão⁶⁷. O aquecimento do (AM) pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico; além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água. Segundo Fabrício et al¹⁹, o corante (AM) é comumente empregado na produção de papel e outros materiais como *poliésteres* e *nylons*.

Os despejos e resíduos gerados são tóxicos à biota aquática, diminuem a quantidade de oxigênio dissolvido, e modificam as propriedades e características dos cursos d' água²⁰. Por todas as características apresentadas, o azul de metileno torna-se um resíduo difícil de tratar e, sendo catiônico, tem alta reatividade e capacidade de reagir com quase qualquer substrato.

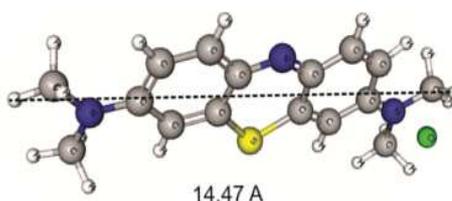
A estrutura, bem como a fórmula tridimensional otimizada, são apresentadas nas Figuras 1 e 2.

Figura 1 - Fórmula estrutural plana corante (AM)



Fonte: Pavan, 2007⁷⁰

Figura 2 - Fórmula tridimensional otimizada do corante (AM)



Fonte: MarvinSketch software, version 14.9.22.0

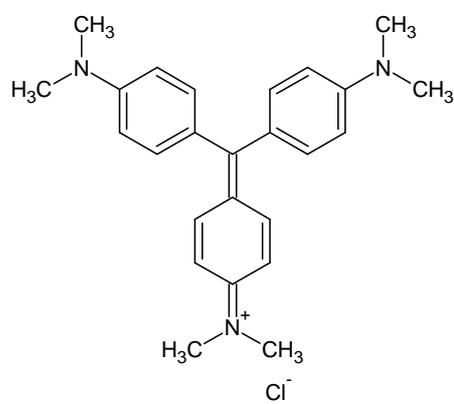
3.6.2 Corante cristal violeta (CV)

O corante (CV) é também conhecido como Violeta básico, pertencendo ao grupo dos triarilmetanos. O (CV) é usado como um indicador de pH. Na comunidade médica é ingrediente ativo na coloração de Gram e é empregado como um agente bacteriostático. O corante é usado externamente como desinfetante da pele em seres humanos e animais. É amplamente usado como corante roxo para têxteis tais como algodão e seda, e em tintas de impressão²¹.

O corante é responsável por causar irritação moderada nos olhos. Pode ser absorvido em quantidades nocivas através da pele, causando irritação na mesma e

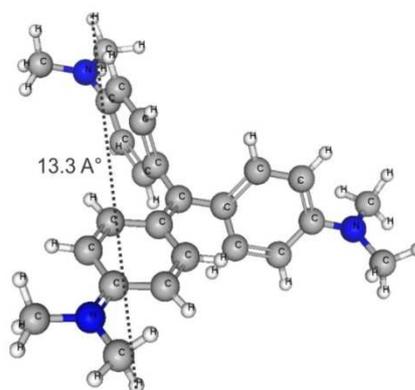
também no trato digestivo. Em casos extremos, o corante pode levar à insuficiência respiratória, renal e cegueira permanente²². Na forma pura, a tetrametilada apresenta-se como lustrosos cristais azul esverdeado que fundem-se a 137,0 °C (279,0 °F), e sua fórmula química é representada: $C_{25}H_{30}N_3Cl$. A estrutura, bem como a fórmula tridimensional otimizada, são apresentadas nas Figuras 3 e 4.

Figura 3 - Fórmula estrutural do corante (CV)



Fonte: Kumar, 2011⁶³

Figura 4 - Fórmula tridimensional otimizada do corante (CV)



Fonte: MarvinSketch software, version 14.9.22.0

3.7 Métodos de tratamento de efluentes

Os Efluentes da indústria têxtil apresentam elevadas concentrações de poluentes, que associado a grandes vazões, proporcionam ao efluente uma carga considerável de difícil tratamento. Geralmente os poluentes resultantes da indústria têxtil são orgânicos e solúveis²³.

Devido à complexidade e diversidade dos corantes, há uma preocupação constante em desenvolver formas de tratamento adequadas para os efluentes de indústrias têxteis⁵.

Há vários métodos para a remoção de poluentes do efluente, os quais podem ser divididos em três categorias: biológica, química e física. Processos que não devem acarretar alterações indesejáveis na qualidade da água²⁴.

A escolha de um método de tratamento para eliminar a coloração dos efluentes depende do tipo de corante, composição, concentração, custos, formação de rejeitos, a eficácia no processo, dentre outros fatores podem afetar no resultado final.

Esses efluentes industriais devem ser apropriadamente tratados antes do descarte, pois os poluentes não apenas conferem cor ao efluente, mas afetam significativamente a atividade de fotossíntese. As águas que servem de habitat para os peixes e para o resto da vida aquática, necessária para conservação da vida animal, devem se ajustar a certos padrões relativos a cor. Isto porque 10% da luz que se choca com a superfície de uma corrente de água deve chegar ao fundo de qualquer zona fotossintética, na qual devem - se manter concentrações adequadas de oxigênio em dissolução².

3.7.1 Processo de adsorção

O processo de adsorção consiste na retirada de moléculas do corante do estado fluído para superfície do material adsorvente, na qual a substância gasosa, líquida ou sólida fica presa à superfície de um sólido. A substância que sofre o aumento de concentração sobre a superfície da fase condensada é chamada de *adsorvato*. Já a fase condensada, na superfície da qual ocorre o processo, é chamada de *adsorvente*. Adsorção acontece na camada interfacial de acordo com as interações que se unem, tanto na forma de fisissorção, de caráter físico, como na de quimissorção, de caráter químico²⁵.

O método de tratamento utilizando adsorventes naturais consiste no processo economicamente viável e produz um produto de alta qualidade. A descolorização é o resultado da interação entre adsorvato e adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato.

A técnica de adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, etc. Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com boa seletividade, boa capacidade de remoção, baixa degradabilidade e está disponível em grandes quantidades a um baixo custo²⁶.

Diversas publicações relatam o uso de vários materiais de baixo custo utilizados como adsorventes, como: casca de árvore, cinza leve, pó de casca de nozes, lama vermelha, bauxita e outros, para remoção de corantes ácidos, básicos, dispersivos e diretos²⁷. O uso de substratos como: espiga de milho, argila, quitina, resíduos de agricultura, fibra de coco, pó da folha de Neem, bagaço de cana-de-açúcar, betonita e betonita modificada, para remoção de cor, tem sido lucrativo, principalmente devido à sua grande disponibilidade e baixo custo²⁸. Estes materiais são economicamente atrativos para remoção de cor em comparação com o carvão ativado, pois além de terem um baixo custo não têm necessidade de regeneração e ao mesmo tempo têm um alto potencial de remoção de cor²⁹.

3.7. 2 Adsorção física

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido³⁰. Este tipo de adsorção, também chamada de Van der Waals, é um processo rápido e reversível decorrente da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas³¹.

Além disso, como não há formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Outro fato característico deste tipo de adsorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas³².

3.7.3 Adsorção química

Neste tipo de adsorção ocorrem ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, envolvendo o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido. O adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente²⁵. Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorvato do adsorvente³³. Ao contrário da adsorção física, é um processo instantâneo, ocorre mesmo em altas temperaturas e há formação de apenas uma camada.

O processo de adsorção é geralmente classificado de acordo com as fases que constituem a interface. Dessa forma, os sistemas se distribuem nas categorias líquido - gás, sólido - líquido e sólido - gás³⁴.

A capacidade de adsorção de um líquido sobre um sólido depende de três fatores:

- Da natureza do adsorvente e seu modo de ativação;
- Da natureza do adsorvato;
- Das condições do processo (temperatura, pH, agitação, relação adsorvato - adsorvente)³⁵.

Uma das vantagens sobre outras operações de separação, é que a adsorção apresenta um baixo consumo de energia, possibilidade de separação de misturas com azeotropia, a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar a separação, entre outros³⁶. Outro fator que tem ajudado a desenvolver e tornar a adsorção um processo melhor, segundo Basta et al³⁷, é a demanda por novas tecnologias mais econômicas para controle de impacto ambiental.

3.8 Fatores que afetam a adsorção

O processo de adsorção depende de vários fatores dentre os quais podemos destacar: morfologia do adsorvente, quantidade de adsorvente, tempo de contato e pH da solução.

3.8.1 Morfologia do adsorvente

As características do adsorvente são fundamentais tanto na eficiência da adsorção como no aspecto econômico. Características como: disponibilidade seletividade, custo de fabricação, impacto ambiental e capacidade de adsorção,

devem ser consideradas na escolha do adsorvente. A adsorção por ser um fenômeno de superfície depende muito de algumas propriedades do adsorvente como a área superficial específica e a porosidade. É sabido que a eficiência de interação entre adsorvente e adsorvato depende do tamanho da molécula do adsorvato e das características do adsorvente. De uma maneira geral podemos dizer que quanto maior for a área superficial específica e a porosidade e, por outro lado, quanto menor for o tamanho de partícula do adsorvente, maior será a eficiência na adsorção⁹⁴. Geralmente adsorventes microporosos são preferencialmente usados para adsorção de moléculas pequenas enquanto adsorventes mesoporosos são mais indicados para adsorção de moléculas maiores como, por exemplo, moléculas de corantes. A porosidade total do adsorvente é dada em função do tamanho dos seus poros. Segundo a classificação da IUPAC, material microporoso é aquele que possui diâmetro inferior a 2 nm, os mesoporos diâmetro que varia entre 2 nm e 50 nm e os macroporos apresentam poros acima dos 50 nm³⁸.

3.8.2 Concentração de adsorvente e do adsorvato

A quantidade de massa de adsorvente utilizada influencia na quantidade de sítios ativos presentes, e, portanto na eficiência da adsorção. Assim, ao aumentarmos a quantidade de adsorvente utilizada conseqüentemente estaremos aumentando os números de sítios ativos disponíveis para interação entre adsorvente e, por conseguinte a eficiência na adsorção, até um determinado limite³⁹.

Ao aumentarmos a concentração do adsorvato, a quantidade adsorvida também aumenta. Esse fato deve-se ao surgimento de uma força motriz gerada quando do aumento da concentração do adsorvato, sendo essa força capaz de superar a resistência de massa de corante entre a fase líquida e fase sólida. Por outro lado, quando ocorrer a saturação dos sítios ativos disponíveis no adsorvente é muito provável que a quantidade removida diminua a eficiência de adsorção.

3.8.3 Temperatura

Estudos têm demonstrado que a temperatura pode afetar a velocidade no processo de adsorção. Com o aumento da temperatura, um aumento na mobilidade e energia cinética é possível bem como na taxa de difusão inter - partícula do adsorvato. A temperatura aumenta ou diminui¹⁸.

3.8.4 Influência do pH na solução

O pH da solução é um dos fatores mais importante a ser considerado no processo de adsorção. Dependendo do adsorvente a variação no pH da solução pode aumentar ou diminuir significativamente a sua capacidade de adsorção. Ao variarmos o pH da solução, os sítios ativos do adsorvente podem ser desativados ou ativados, isso pode alterar as características do adsorvente e por sua vez o mecanismo de interação entre adsorvente e adsorvato bem como a sua capacidade de adsorção.

O estudo do pH pode ser relacionado com o ponto de carga zero do adsorvente. O pH na qual a carga superficial total é nula, denomina-se ponto de carga zero (pH_{pcz})⁴⁰.

É possível através da relação entre pH e pH_{pcz} estimar a carga líquida existente na superfície do adsorvente em determinado pH e assim favorecer a interação entre as espécies carregadas. Um valor de pH maior que pH_{pcz} , implica que sua carga superficial total ou externa, estará carregada negativamente favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Por outro lado, quando o valor de pH for menor que o pH_{pcz} , sua carga superficial total ou externa, estará carregada positivamente e a adsorção de espécies aniônicas é mais favorecida⁴⁰.

Cabe ressaltar ainda, que fatores relacionados as características do adsorvato como: polaridade, solubilidade, hidrofobicidade, tamanho e envergadura da molécula, também podem influenciar no processo de adsorção. Em se tratando do sistema de adsorção propriamente dito fatores como: velocidade de agitação, tempo de contato, polaridade do solvente, concentração inicial do adsorvato e presença de espécies competidoras no meio podem influenciar significativamente na eficiência da adsorção³⁶.

3.9 Biossorventes

A biossorção é definida como a remoção de espécies, compostos e particulados metálicos de uma solução por meio da biomassa. Define-se biomassa como sendo toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais. Os

adsorventes naturais oriundos da biomassa são denominados biossorventes estando inativos⁴¹.

Os biossorventes de origem vegetal são constituídos basicamente por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios adsorptivos, tais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas que são potencialmente hábeis para interagirem espécies orgânicas e inorgânicas.

As vantagens dos biossorventes estão no fato de serem materiais abundantes na natureza, de baixo custo, apresentam boas capacidades de adsorção e podem ser regenerados após a sua utilização.

3.9.1 Adsorventes naturais: Uva Niágara Rosada (*Vitis Labrusca*)

3.9.1.1 Origem e cadeia produtiva no Rio Grande do Sul e meio ambiente

A uva é produzida pela videira (parreira) – botanicamente classificada como *Vitis Labrusca*, e hoje mais de 10.000 variedades são conhecidas no mundo todo.

A Uva Niágara Rosada (Figura 5) é considerada como sendo uma uva de mesa comum, e tem como resultado de uma mutação somática ocorrida na uva Niágara branca (*Vitis Labrusca L. x Vitis Vinifera L.*). Caracteriza-se por ser uma variedade rústica, tolerante as muitas doenças fungicas o que permite seu cultivo em ambientes úmidos. A uva americana de mesa, a Niágara Rosada tem presença marcante nos vinhedos de todas as regiões produtoras.

A viticultura é uma atividade tradicional em nove regiões brasileiras abrangendo uma área de aproximadamente 90 mil hectares. O Estado do Rio Grande do Sul é considerado um dos principais pólos da vitivinicultura brasileira representando 95% da produção nacional de uvas com mais de 47 mil hectares plantados, dos quais 80% são de uvas de origem americana. Estima-se que anualmente são produzidos no Estado em média 350 milhões de litros de vinho e mosto. A Serra Gaúcha é a principal e a maior região produtora de uvas com aproximadamente 31.000 hectares de vinhedos cultivados. A maior parte da uva colhida é destinada a produção de vinhos, sucos e derivados. Outra pequena porcentagem da produção, especialmente de uvas americanas como a Niágara rosada é destinada ao consumo *in natura*⁴².

Ainda no Rio Grande do Sul, outras regiões não tão tradicionais no cultivo de uvas estão se tornando pólos emergentes de vitivinicultura como é o caso da região da Campanha Central que tem como principal pólo produtor o município de Santana do Livramento. As uvas produzidas neste pólo totalizam cerca de 15% da produção de uvas viníferas do estado⁴³.

Recentemente um novo pólo vitícola voltado a implantação de vinhedos vinífera surge na região da Campanha Gaúcha destacando os municípios de Bagé, Candiota e Pinheiro Machado.

Após o processo industrial para produção de vinhos, sucos e derivados uma grande quantidade de resíduos sólidos (cascas, engaço e sementes) é gerada. Segundo a NBR nº 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define como resíduos “todo material nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição⁴⁴.

Estima-se que para cada 100 litros de vinhos produzidos, geram-se 32,0 kg de bagaço. As cascas são consideradas um subproduto de baixo valor econômico sendo utilizadas basicamente para adubação e ração animal. Sem dúvida alguma, a grande quantidade de cascas geradas na industrialização, constitui um problema logístico e ambiental. Logístico porque esse subproduto muitas vezes acaba permanecendo nos estabelecimentos processadores da uva, ocupando espaços indevidos. O problema ambiental é devido ao fato de que as cascas de uvas apresentam nas suas composições várias substâncias químicas que ao entrarem em contato com o meio ambiente podem alterá-lo e, possivelmente, degradá-lo⁴⁵.

Figura 5 - Variedade de Uva Niágara Rosada (*Vitis Labrusca*)



Fonte: Autor, 2015

3.9.1.2 Composição da casca de Uva Niágara Rosada (*Vitis Labrusca*)

O nome bagaço se refere a casca, o talo e as sementes da uva, que sobram após o processo industrial para a produção de vinhos e sucos^{3, 46}.

A casca de Uva Niágara Rosada apresenta na sua composição compostos polifenólicos, como flavonóides, catequina e anticianinas. Os flavonóides, que apresentam efeito antioxidante e agem sobre a formação de radicais livres e diminuindo os níveis de LD - colesterol. A catequina apresenta ação relacionada com a estimulação do sistema imunológico, com a redução do risco de doenças cardiovasculares e, também, com a diminuição da incidência de câncer do intestino⁴⁷.

3.10 Estudos cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e velocidade de adsorção⁴⁸.

É reportado por diversos autores que, em geral, a cinética de adsorção é mais rápida no início, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos⁴⁹.

Os modelos cinéticos são utilizados para demonstrar matematicamente o andamento do processo de adsorção. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são, os de Pseudo - primeira ordem, Pseudo - segunda ordem e Elovich.

3.10.1 Modelo Cinético de Pseudo - Primeira Ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção é realizada pela equação de LAGERGREN (1898). A equação (1) de Lagergren, é uma equação de Pseudo - primeira ordem baseada na capacidade dos sólidos, dada pela equação⁵⁰.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f (q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg g^{-1}), k_f é a constante de velocidade de Pseudo - primeira ordem ou de Langergren (min^{-1}), t é o tempo de contato em min, q_e é a quantidade adsorvida do adsorvato por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

Integrando para as condições limite $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ origina-se a Equação 2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad (2)$$

Após rearranjar a Equação 3, numa forma não linear, podemos obter a equação cinética de Pseudo - primeira ordem:

$$q_t = q_e \left[1 - \exp(-k_f t) \right] \quad (3)$$

3.10.2 Modelo Cinético de Pseudo - Segunda Ordem

O modelo de Pseudo - segunda ordem (HO & MCKAY, 1998), baseia-se também na capacidade de adsorção do adsorvente⁵¹.

A equação de Pseudo - segunda ordem, descrita em sua forma não linear, com base no equilíbrio de adsorção e é expressa na Equação 4 :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Onde k_s é a constante de velocidade de Pseudo - segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e e q_t são as quantidades adsorvida do adsorvato (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t .

Ao integrarmos a Equação acima aplicando as condições de contorno $q_t = 0$, em $t = 0$, e $q_t = q_e$ em $t = t$ origina-se a Equação 5:

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + q_e k_s t} \quad (5)$$

Quando t se aproxima de zero obtemos a taxa inicial de adsorção, h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), descrita na Equação 6:

$$h_0 = K_s \cdot q_e^2 \quad (6)$$

O modelo de Pseudo - segunda ordem prediz o comportamento da adsorção durante todo o tempo do processo.

3.10.3 Modelo Cinético de Elovich

A equação de Elovich é uma equação que envolve processo de quimissorção. Essa equação é frequentemente validada para sistemas em que a superfície adsorvente é heterogênea⁵². Formulada na Equação 7:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (7)$$

Onde, q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida em um determinado tempo (mg g^{-1}), α ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) é a velocidade inicial de adsorção e β (g mg^{-1}) é a constante de dessorção, também está relacionado com a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para quimissorção⁵³.

3.11 Estudo de equilíbrio

3.11.1 Isotermas de adsorção

O tratamento matemático do processo de adsorção é feito através de relações chamadas *isotermas de adsorção*. A isoterma de adsorção caracteriza-se pela relação de equilíbrio existente entre a concentração de adsorvato na solução (C_e) e sua concentração no adsorvente (q_e), a uma determinada temperatura. Essa relação é apresentada traçando-se a curva (q_e) em função de (C_e). As isotermas são fundamentais na escolha do material já que descrevem a forma como ocorre a interação adsorvente - adsorvato. Através das isotermas de adsorção é possível calcular parâmetros que descrevem o comportamento de adsorção para diferentes sistemas. Através dos parâmetros de equilíbrio de isotermas é possível obter informações sobre mecanismos de adsorção, afinidade do adsorvente e as propriedades da superfície do adsorvente.

As isotermas de adsorção podem ser representadas por modelos empíricos, teóricos ou a combinação de ambos. Existem alguns tipos mais comuns de isotermas de adsorção dentre as quais podemos citar: Langmuir, Freundlich e Sips.

3.11.2 Isotermas de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida em 1918 por Irving Langmuir, para explicar o comportamento adsorptivo em sistema sólido - gás. A teoria descreve o fenômeno que ocorre na interface em monocamadas em superfícies homogêneas, nas quais a adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente⁵⁴. A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 8:

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

Onde:

C_e = é a concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1});

q_e = é a quantidade adsorvida do adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1});

$Q_{\text{máx}}$ = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L mg^{-1}) ou constante de Langmuir.

3.11.3 Isotermas de Freundlich

A isoterma Herbert Max Finley Freundlich (1906), um físico-químico alemão, foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, é aplicada em casos não ideais, pois considera superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas, sugerindo que os sítios ligantes não são iguais quanto à capacidade de adsorção⁵⁵. Esta isoterma é expressa pela Equação 9:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (9)$$

Onde:

C_e = é a concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1});

q_e = é a quantidade adsorvida do adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1});

K_F e n_F = são constantes relacionadas à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente, e são características para cada sistema ($(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$).

3.11.4 Isotermas de Sips

A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich deu origem ao modelo de Langmuir - Freundlich, também conhecido como modelo de Sips, preferidos devido à simplicidade e à facilidade na interpretação dos dados⁵⁶. Representados pela Equação 10:

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} K_S C_e^{1/n}}{1 + K_S C_e^{1/n}} \quad (10)$$

Onde:

$Q_{\text{máx}}$ = é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

C_e = é a concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1});

K_S = é a constante de adsorção de Langmuir - Freundlich (L mg^{-1});

q_e = é a quantidade adsorvida do adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1}).

3.12 Avaliação estatística dos parâmetros de cinética e equilíbrio

Os modelos cinéticos e de equilíbrio foram ajustados utilizando um método não linear, com interações sucessivas calculadas pelo método de Levenberg - Marquardt e também interações calculada pelo método Simplex, usando as facilidades de ajuste não linear do *software* Microcal Origin 7.0²⁷. Os graus de aptidão dos modelos com experimental pontos de dados foram determinados através de teste qui - quadrado estatístico (χ^2) dada pela Equação 11:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(q_{exp} - q_{model})^2}{q_{model}} \quad (11)$$

Onde,

Modelo q corresponde a cada valor de q predita pelo modelo ajustado, q exp corresponde a cada valor de q medido experimentalmente, e m é o número de experiências realizadas. Quanto menor for o valor χ^2 mais adequado será o modelo matemático para descrever o comportamento experimental do adsorvato.

O coeficiente de determinação (R^2) foi outro parâmetro estatístico utilizado para analisar o ajuste do modelo. O R^2 foi obtido através do *software* Microcal Origin 7.0 conforme a Equação 12:

$$R^2 = \frac{\sum_i^p (q_{i_{experimental}} - \bar{q}_{experimental})^2 - \sum_i^p (q_{i_{experimental}} - q_{i_{modelo}})^2}{\sum_i^p (q_{i_{experimental}} - \bar{q}_{experimental})^2} \quad (12)$$

Os modelos que apresentarem coeficientes de determinação mais próximos da unidade são aqueles que melhor descrevem o comportamento experimental.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e Soluções

Os corantes, (AM) e (CV), utilizados nos experimentos foram obtidos comercialmente através da empresa Synth (USA) e utilizados sem prévia purificação. O hidróxido de sódio, NaOH (98% pureza) e ácido clorídrico, HCl (98% pureza) fabricado pela (Merck), foram utilizados para ajustes de pH's das soluções aquosas.

As soluções de trabalho foram preparadas a partir de uma solução de concentração 1000,0 mg L⁻¹ do corante mediante sucessivas diluições. Os ajustes de pH das soluções foram feitos com alíquotas de soluções de HCl e NaOH 1,0 mol L⁻¹, utilizando um pHmêtro portátil, marca (LT Lutron) e modelo (pH - 221 MG 65) Taiwan, provido de um eletrodo combinado de vidro.

4.2 Escolha do adsorvente

Em estudos preliminares desenvolvidos em nosso Grupo de Pesquisa estudamos a potencialidade de vários adsorventes naturais de baixo custo para remover os corantes (AM) e (CV) de soluções aquosas. Dentre os adsorventes investigados, a *CUNRin* mostrou ser o melhor para este propósito apresentando eficiência de adsorção muito superior aos demais adsorventes investigados. Cabe ressaltar também que na literatura mundial contemporânea não se observou relatos no uso *CUNRin* como adsorventes na remoção dos corantes (AM) e (CV). Outro fator da escolha da *CUNRin* é devido que anualmente são geradas toneladas de cascas dessas uvas nos pólos vitivinícolas situados no Rio Grande do Sul, em particular na Região da Campanha Gaúcha. Essa grande quantidade de cascas gerada acaba sendo um problema para a indústria do vinho, estocá-lo requer muito espaço físico, lançá-lo ao meio ambiente não é forma mais correta e sensata, pois esses resíduos podem alterar e degradar o ecossistema. Assim, a *CUNRin* trata-se de um resíduo em abundância na Região da Campanha Gaúcha, atóxico o que viabiliza seu uso nos processos de remediação de águas contaminadas.

4.3 Coleta dos frutos *CUNRin*

Os frutos da Uva Niágara Rosada (*Vitis Labrusca*) foram coletados em estabelecimentos comerciais situados na cidade de Bagé, RS. Para melhor homogeneidade amostral teve - se o cuidado de selecionar frutos com similar grau de maturação (cor) e tamanho de grãos. Após o processo de colheita dos frutos as amostras foram encaminhadas ao Laboratório Química Analítica e Ambiental da Universidade Federal do Pampa, UNIPAMPA, Bagé para serem preparados e usados como adsorvente.

4.4 Preparo do adsorvente

O preparo do adsorvente deu-se com base no seguinte procedimento: Do fruto da uva Niágara rosada, retirou-se manualmente o Epicarpo (casca), secou-se em estufa a $60,0 \pm 2,0$ °C, durante 24 horas. Moeu-se em moinho analítico, lavou-se o material particulado obtido várias vezes com água destilada até que a solução de lavagem permanecesse sem coloração. Após isso, secou-se em estufa de marca (Sterilifer) e modelo (SX450A) Brasil, a $60,0 \pm 2,0$ °C durante 24 horas. O material obtido, um pó de coloração marrom, foi denominado de casca de Uva Niágara Rosada *in natura* (*CUNRin*) e usado posteriormente como adsorvente nos estudos de adsorção, descrita na figura 6 abaixo:

Figura 6 - Adsorvente *CUNRin* utilizado no processo de adsorção dos corantes (AM) e (CV)

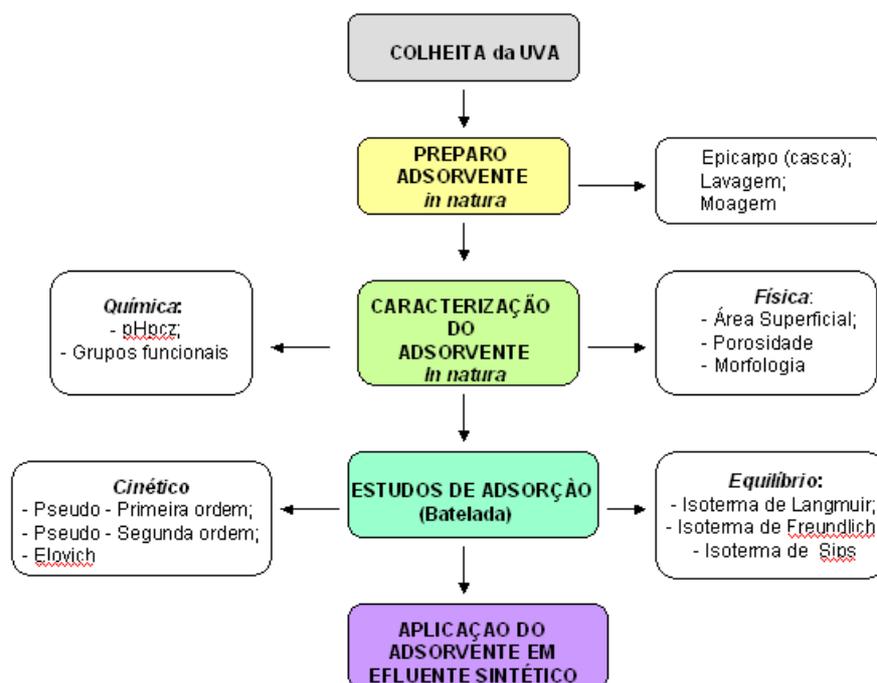


Fonte: Autor, 2015

4.5 Resumo das Atividades Envolvidas no Trabalho

Na Figura 7, é evidenciado de forma sucinta as etapas envolvidas neste trabalho, que consiste na colheita, preparação e caracterização do adsorvente *in natura*, estudos de adsorção e aplicação do adsorvente em efluente sintético.

Figura 7 - Fluxograma sucinto das atividades desenvolvidas no presente estudo



Fonte: Autor, 2015

4.6 Caracterização Física e Química do Adsorvente

4.6.1 Isotermas de Adsorção - dessorção de Nitrogênio (B.E.T)

É uma teoria matemática com o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida. O método de B.E.T foi desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller-Brunauer, Emmett, Teller, em 1938. É considerada uma extensão à teoria de Langmuir, desenvolvida por Irving Langmuir em 1918. Este método B.E.T consiste na medida de fisissorção (adsorção física) de um gás inerte, como N_2 e pode ser feita por um único ponto ou por vários

pontos da amostra. Através da análise B.E.T pode-se obter os valores de área superficial específica e a porosidade do material.

As análises de área superficial e porosidade do adsorvente foram realizadas no Laboratório de Superfície sólida, Instituto de Química da UFRGS utilizando um analisador volumétrico de adsorção Analizador de superfície (Micrometrics Instrument Tristar II Kr 3020 USA), a $-196,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram pré-aquecidas a $120,0 \pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas sob atmosfera de nitrogênio para eliminar a umidade presente no material. Em seguida, as amostras foram submetidas a $100,0 \pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob vácuo. Os resultados de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros foram obtidos através dos modelos matemáticos de B.E.T (Brunauer, Emmet e Teller) e B.J.H (Barret, Joyner e Halenda) respectivamente. Para maior confiabilidade nos resultados, as análises foram realizadas em triplicatas.

4.6.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica baseia-se na passagem da partícula do material através de malhas progressivamente menores. Neste caso, o tamanho da partícula será a média aritmética entre a malha que reteve e a imediatamente anterior o valor encontrado será o tamanho físico da partícula obtido pela Equação de Sauter (13) abaixo:

$$\bar{D} = \frac{D_i + D_{i-1}}{2} \quad (13)$$

Em que:

\bar{D} = corresponde ao diâmetro médio de Sauter;

D_i = diâmetro da peneira i ;

D_{i-1} = diâmetro da peneira anterior superior a peneira i .

As peneiras (marca Bertel) foram ordenadas, uma sobre as outras, em ordem progressiva de menor tamanho. Para este experimento foram escolhidas seis peneiras com diferentes aberturas de malhas (entre Tyler 20 e 150). O adsorvente

foi colocado em uma peneira de Tyler 20 e agitado mecanicamente como propósito de separar as diferentes granulometrias.

Com base na Equação 13 (acima) o Diâmetro de Sauter (\bar{D}) da *CUNRin* encontrado foi de 0,165 nm, ou seja, esse é o diâmetro da *CUNRin* empregada nos estudos de adsorção.

4.6.3 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente foi determinado através do seguinte procedimento: Em cada frasco de Erlenmeyer foram pesados 20,0 mg de adsorvente e a cada um deles foi adicionado 25,0 mL de solução NaCl 0,05 mol L⁻¹ em pH's distintos. Os valores iniciais de pH's das soluções de NaCl foram ajustados de 2,0 a 10,0 com soluções 0,1 mol L⁻¹ de NaOH e HCl, sob agitação magnética. Os Erlenmeyers foram tampados mantidos sob constante agitação e 100 rpm a 25,0 ± 1,0 °C por 48 horas para o devido estabelecimento do equilíbrio. Após esse tempo, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm durante 20 minutos e os valores de pH_f (solução após contato com adsorvente) foram medidos. O valor do pH_{pzc} é o ponto em que a curva de ΔpH (pH_f - pH_i) em função do pH_i cruza a linha do zero⁵⁹. As análises foram realizadas em triplicatas para garantir a confiabilidade nos resultados.

4.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra. Conforme o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagens características de variação da composição⁵⁷.

As análises morfológicas do adsorvente foram analisadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em um Microscópio JEOL, Modelo JSM - 6060, utilizando uma voltagem de 10 kV (magnificação 400x). As amostras foram previamente preparadas ao se fixarem, com

fita dupla face, amostras do biossorvente antes e após a fixação do corante, sendo essas metalizadas com ouro.

4.6.5 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR - FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica muito utilizada na caracterização de adsorventes pois permite investigar a presença e natureza de grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e estudar os mecanismos de interação entre adsorvente - adsorvato.

Para as análises de infravermelho foi utilizado o espectrômetro de infravermelho ATR-FT-IR Spectrum Two Perkin Elmer com acessório de refletância total atenuada horizontal empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros do adsorvente antes e após adsorção dos corantes foram obtidos da seguinte forma: primeiramente a amostra foi espalhada sobre a superfície do cristal de ATR, em seguida, foi realizada a obtenção dos espectros. Todos os espectros foram obtidos em duplicata, na faixa de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e 16 varreduras a temperatura de $25,0 \pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.7 Estudos de adsorção

Os estudos de adsorção dos corantes (AM) do (CV) no adsorvente *CUNRin* foram realizados em triplicata a temperatura de $25,0 \pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Utilizando o processo de adsorção em batelada. Para tal, investigaram-se os efeitos dos seguintes parâmetros: pH, tempo de contato, quantidade de biomassa e concentração inicial do corante na adsorção.

Para os estudos de adsorção, diferentes quantidades das biomassas *in natura* variando entre 10,0 mg e 800,0 mg foram suspensas em 50,0 mL de soluções aquosas contendo os corantes nas concentrações variando entre $1,0\text{ mg L}^{-1}$ e $1000,0\text{ mg L}^{-1}$ em Erlenmeyers de vidro com volume de 125,0 mL. As misturas foram então agitadas com o auxílio de uma mesa agitadora QUIMIS operando na frequência de 150 rpm por um período de tempo variando entre 5,0 minutos e 360,0 minutos a $25,0 \pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Estudos de equilíbrio foram conduzidos nas condições ideais de adsorção com 30,0 e 60,0 minutos de tempos de contato para (AM) e (CV), respectivamente,

temperatura fixada de $25,0 \pm 1,0$ °C, e com pH inicial das soluções dos corantes variando entre (2,0 e 12,0). Após a adsorção, a biomassa sólida foi separada da fase líquida através de centrifugação a 3000 rpm por 20,0 minutos. As concentrações dos corantes remanescentes em fase aquosa foram determinadas por espectrometria visível, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo TCC240 - A com célula e com caminho óptico de 1,0 cm de comprimento. As medidas de absorvância foram obtidas no comprimento de onda máximo do (AM) em $\lambda_m = 664$ nm e do (CV) em $\lambda_m = 589$ nm. Foram realizados testes com branco analítico para fins comparativos.

As Equações (14) e (15) foram usadas para determinar a quantidade dos corantes adsorvidos e a porcentagem de remoção dos corantes de solução aquosa pelo adsorvente.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (14)$$

Onde:

q_e = é a quantidade adsorvida do adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1});

C_0 = é a concentração inicial de corante colocado em contato com a *CUNRin* (mg L^{-1});

C_e = são as concentrações do corante após os tempos de contato (mg L^{-1});

m = é a massa do adsorvente (g);

V = é o volume da solução de corante que entrou em contato com o adsorvente (L).

$$R\% = 100 \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (15)$$

Onde:

$R\%$ = Porcentagem de remoção;

C_o (mg L^{-1}) = é a concentração inicial de corante;

C_f (mg L^{-1}) = é a concentração final de corante.

Para assegurar a confiabilidade dos resultados, todos os experimentos foram realizados em triplicatas.

No propósito de avaliar a confirmação quantitativa da análise determinou-se o Limite de quantificação (LQ) do método.

Limite de quantificação (LQ) de um método analítico consiste na menor quantidade de um analito que pode ser detectada com exatidão e precisão. O limite de quantificação obtido com base na curva de calibração foi determinado segundo a Equação 16:

$$LQ = 3,33 \cdot 3\sigma/b \quad (16)$$

Onde, σ corresponde ao desvio padrão de 10 leituras da concentração do branco analítico *versus* absorvância e "b" a sensibilidade.

Os Limite de Detecção (LD) encontrados para os corantes estudados (AM) e (CV) foram $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente.

Na Figura 8 é demonstrado o sistema de adsorção em batelada a $25,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizado nos estudos de remoção dos corantes (AM) e (CV) no adsorvente *CUNRin*⁵⁸.

Figura 8 - Representação do processo de batelada utilizado nos estudos de adsorção neste trabalho.



Fonte: Autor, 2015

4.8 Aplicação da *CUNRin* na remoção dos corantes (AM) e (CV) de efluente sintético

A habilidade em remover os corantes (AM) e (CV) foi investigada usando-se efluente têxtil sintético contendo várias espécies químicas que podem interferir negativamente na eficiência de adsorção do adsorvente. O efluente sintético preparado neste estudo contém a seguinte composição química: Na_2SO_4 (80,1 mg), NaCl (80,2 mg), NaCO_3 (50,0 mg), CH_3COONa (50,1 mg) , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (7,3 mg), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (294,2 mg), corante amarelo (5,0 mg) e corante preto (5,3 mg).

Em diferentes Erlenmeyeres com capacidade de 125,0 mL foi adicionado 50,0 mL de efluente sintético e uma quantidade de corante (AM) e (CV) para que as suas concentrações finais fossem de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ em solução. Após, a estas soluções foi adicionado 400,0 mg do adsorvente e o pH da solução ajustado para 8,0. As misturas foram mantidas sob agitação constante por um período de 60,0 minutos e a quantidade de corante presente na solução determinada através da técnica de espectroscopia no visível com base nos comprimentos de onda de máxima absorção dos corantes. A eficiência de remoção (%) foi obtida através da diferença entre a concentração inicial e final do corante em solução. Os ensaios foram realizados em triplicatas para garantir a confiabilidade nos resultados.

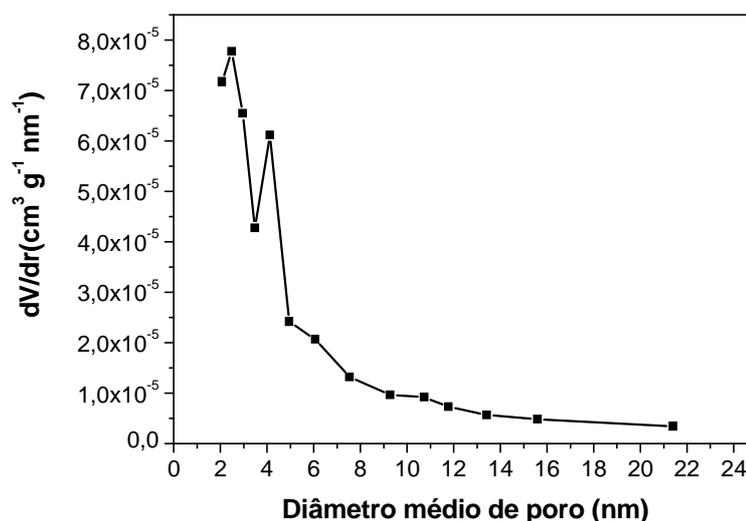
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do adsorvente

5.1.1 Área superficial específica e porosidade

As análises obtidas através das curvas de adsorção / dessorção de N_2 revelou que a *CUNRin* apresenta área superficial específica (B.E.T) de $11,32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \pm 2,07 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume total de poro de $3,10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \pm 0,013 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. A baixa área superficial da *CUNRin* esta em concordância com os valores de áreas superficiais obtidas para materiais de origem vegetal^{59,41}. A Figura 9 mostra a distribuição do tamanho de poro:

Figura 9 - Distribuição do tamanho de poro do adsorvente *CUNRin*, obtido pelo método B.J.H.



Fonte: Autor, 2015

Analisando a Figura 9, vemos que a *CUNRin* apresenta porosidade na região característica de mesoporosos (IUPAC) com tamanho de poros variando entre 2,12 nm a 21,41 nm. Em estudos de adsorção a porosidade do adsorvente é relevante quando da escolha do mesmo. Materiais mesoporosos como é o caso da *CUNRin* são preferencialmente empregados na remoção de espécies moleculares como fármacos, pesticidas e corante. A presença de mesoporos na *CUNRin* auxiliará as adsorções dos corantes (AM) e (CV) nos poros uma vez que os corantes (AM) e

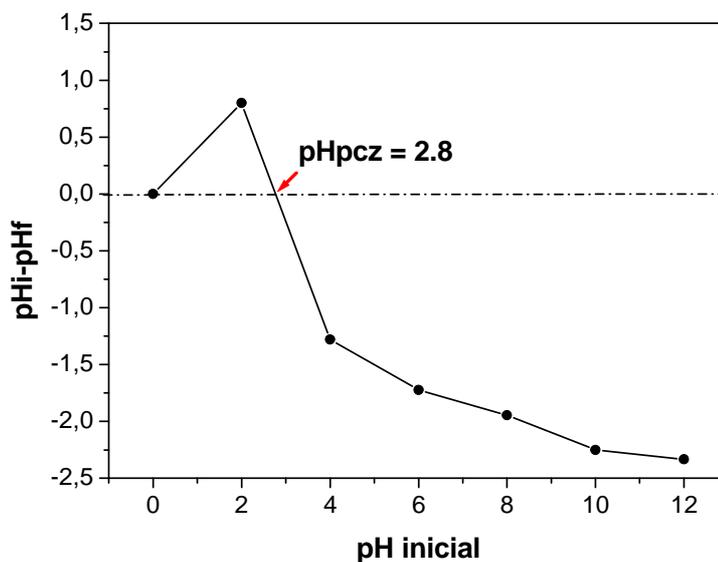
(CV) apresentam comprimentos longitudinais de 14,47 Å (1,447 nm) e 13,37 Å (1,337 nm), respectivamente.

5.1.2 Ponto de carga zero (pH_{pzc})

O pH na qual a carga superficial total é nula, denominado ponto de carga zero (pH_{pzc}). Quando o pH da solução é menor que o pH_{pzc}, sua carga superficial total ou externa está carregada positivamente e quando o pH da solução for maior que o pH_{pzc} o adsorvente apresenta carga líquida negativa⁴⁰. Adsorção de corantes aniônicos é mais favorecida quando o pH < pH_{pzc} já em se tratando de corantes catiônicos, como é o caso do (AM) e (CV) objetos de estudos neste trabalho a adsorção é mais facilitada quando o pH > pH_{pzc}. O pH_{pzc} da *CUNRin* foi obtido através do gráfico pHi versus ΔpH (pHi – pHf), onde pHi e pHf correspondem, respectivamente, ao pH inicial das soluções de NaCl 0,05 mol L⁻¹ e o pH final das soluções de NaCl 0,05 mol L⁻¹ após contato com o adsorvente. Os resultados calculados do pH_{pzc} são demonstrados na Figura 10. Conforme pode ser visto na Figura 10, o valor de pH_{pzc} para a *CUNRin* é 2,80 ± 0,12.

Os resultados calculados indicam um valor de pH_{pzc} igual a 2,80 ± 0,12 para o *CUNRin*. Valores de pH's abaixo desse valor tornam a superfície do adsorvente carregada positivamente e, valores de pH acima desse valor, tornam a superfície do adsorvente carregada negativamente o que favorece a adsorção de corantes catiônicos através de interações eletrostáticas^{60, 61}.

Figura 10 - Curva para obtenção do pH_{pzc} em $NaCl$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ do adsorvente *CUNRin*.

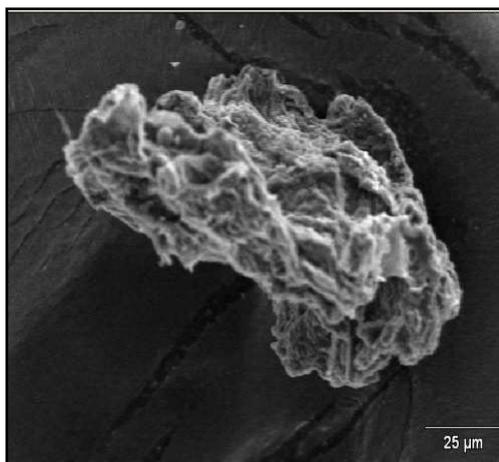


Fonte: Autor, 2015

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica do adsorvente *CUNRin* foi verificada através da técnica de MEV. A Figura 11 mostra a fotomicrografia eletrônica do adsorvente com magnificação de 400x e com energia de 10 kV. Ao analisarmos a imagem, podemos observar que o adsorvente apresenta superfície heterogênea irregular e rugosa com presença de cavidades. Essas propriedades morfológicas são características de materiais ligno - celulósicos⁶².

Figura 11- Fotomicrografia eletrônica do adsorvente *CUNRin* (magnificação 400x).



Fonte: Autor, 2015

5.1.4 Espectroscopia no infravermelho (ATR- FTIR)

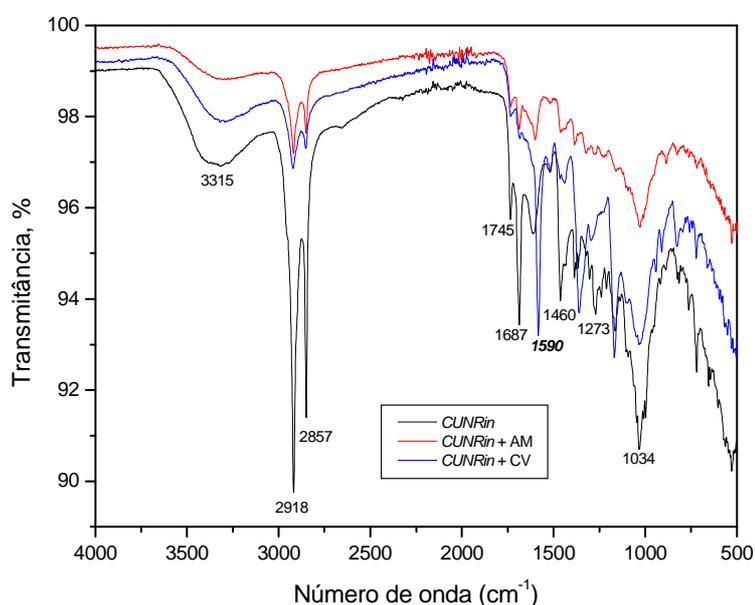
A presença dos grupos funcionais no adsorvente responsáveis por interagirem com as moléculas dos corantes (AM) e (CV) em solução assim como a elucidação do mecanismo de interação entre adsorvente - corante foi investigada através técnica de ATR-FTIR. Os espectros característicos do adsorvente *in natura* e do adsorvente após a adsorção dos corantes estão demonstrados na Figura 12.

O espectro da *CUNRin* mostra uma banda de adsorção em 3315 cm^{-1} atribuída a presença de grupos (O-H) na superfície do adsorvente. As bandas em 2918 cm^{-1} e 2857 cm^{-1} foram atribuídas as bandas de estiramento (C-H) do grupo metil⁶². A banda observada em 1745 cm^{-1} é devido a presença de grupos carbonil, (C=O) referente ao ácido carboxílico e éster⁶³. A banda 1687 cm^{-1} deve-se a presença de grupos (C=O) do ácido carboxílico com ligação de hidrogênio intermolecular. As bandas de adsorção em 1460 cm^{-1} , 1273 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} são atribuídas ao grupo éter (C-O), éster (C=O) e fenóis (O-H)⁶⁴. Em resumo, a técnica de ATR-FTIR revelou a presença dos grupos (O-H), (C=O) e (C-O) na composição química da *CUNRin*.

Ao compararmos os espectro do adsorvente *in natura*, ou seja, antes da adsorção com os espectros e após a adsorção dos corantes (AM) e (CV), observa-se uma diferença nítida no perfis dos espectros. Essa mudança da-se sobretudo nas intensidades das bandas espectrais após interação adsorvente-corante em solução. Após adsorção dos corantes (AM) e (CV) na *CUNRin* as bandas em 3315 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} , 1745 cm^{-1} , 1687 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1273 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} , tiveram

suas intensidades significativamente reduzidas. Estes resultados sugerem que os grupos funcionais (O-H), (C-O), (C=O) e (C-H), são responsáveis pela interação entre adsorvente e as moléculas dos corantes⁴⁸. Outra modificação espectral foi observada quando da adsorção do (CV) no adsorvente, o aparecimento de uma nova banda de adsorção em 1590 cm^{-1} devido ao grupo (C-N) da molécula do (CV) demonstrando que a adsorção ocorreu de forma satisfatória⁴⁹.

Figura 12 - Espectroscopia no infravermelho do adsorvente *CUNRin* antes e após adsorção dos corantes (AM) e (CV).



Fonte: Autor, 2015

5.2 Estudos de adsorção

5.2.1 Efeito do pH da solução

O pH da solução é um dos fatores mais importantes a ser considerado no processo de adsorção. Dependendo da composição química do adsorvente a variação no pH pode melhorar ou diminuir sua capacidade de adsorção em virtude da protonação ou deprotonação de grupos funcionais⁴⁰.

O efeito do pH inicial da solução na capacidade do adsorvente de remover os corantes (AM) e (CV) foi estudado variando os valores de pH da solução entre (2,0 -

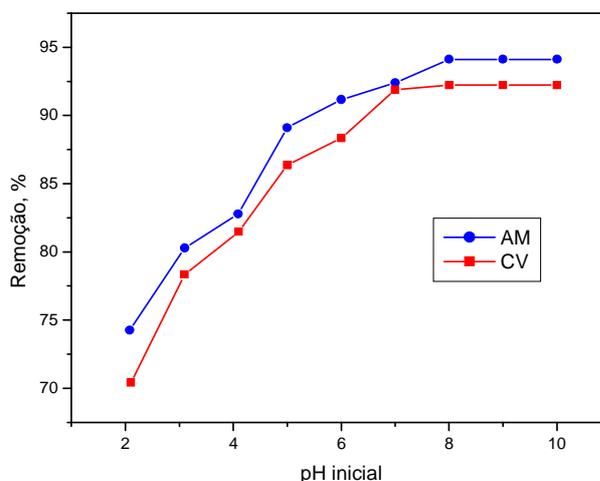
10,0), utilizando concentração de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de (AM) e (CV), massa de adsorvente de $400,0 \text{ mg}$ e temperatura de $25,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ para cada pH testado, tempo de contato de $30,0$ minutos para (AM) e $60,0$ minutos para (CV).

Os resultados são demonstrados na Figura 13. Ao analisar a Figura observa-se que a adsorção dos corantes catiônicos (AM) e (CV) na *CUNRin* é influenciada pelo pH do meio.

Para ambos os corantes (AM) e (CV) a remoção foi mais eficiente na região de pH alcalino ($8,0 - 10,0$). Quando o pH inicial da solução aumenta de $2,0$ para $8,0$, a porcentagem de remoção do corante (AM) aumenta de $74,25 \% \pm 3,10 \%$ para $94,12 \% \pm 2,10 \%$, ou seja um aumento em torno de 20% . Similar comportamento também é observado para o corante (CV) que teve um aumento aproximado de 22% ($70,4 \% \pm 1,89 \%$ para $92,22 \% \pm 2,34 \%$) na porcentagem de remoção quando o pH variou de $2,0$ para $8,0$. Na faixa de pH entre ($8,0 - 10,0$), região alcalina a taxa de remoção permaneceu praticamente constante (variação inferior 3%) para ambos os corantes estudados. Para melhor compreendermos estes fatos faz-se necessário analisarmos os resultados de pH com aqueles resultados obtidos nos ensaios do pH_{pcz} do *CUNRin*. Como demonstramos anteriormente a pH_{pcz} encontrado para a *CUNRin* foi $2,80 \pm 0,12$. Para valores de pH's acima de $2,80 \pm 0,12$ ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$) a superfície do adsorvente está com carga líquida negativa o que favorece a interação eletrostática com os corantes catiônicos (AM) e (CV), consequentemente aumentando a porcentagem de remoção. Entretanto, para valores de inferiores a $2,80 \pm 0,12$ ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$) a superfície da adsorvente estará com carga líquida positiva o que de fato não favorece em nada a interação de corantes catiônicos devido a repulsão eletrônica que acarretará num decréscimo de adsorção.

Ao analisarmos a Figura 13, vemos que em $\text{pH} = 2,0$ há uma predominância de cargas líquidas positivas na superfície do adsorvente e mesmo assim, a taxa de remoção para ambos corantes pode ser considerada alta. Este resultado sugere que a adsorção entre adsorvente-corante pode ser através de ligações do anel aromático e por ligação de hidrogênio que estão presentes nos corantes com a superfície da *CUNRin*. Sendo assim, o pH da solução escolhido para posteriores estudos de adsorção foi $8,0$.

Figura 13 - Efeito do pH na capacidade de remoção de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ dos corante (AM) e (CV) em $400,0 \text{ mg}$ de massa de adsorvente durante $30,0$ minutos e $60,0$ minutos.



Fonte: Autor, 2015

5.2.2 Efeito da quantidade de massa de adsorvente

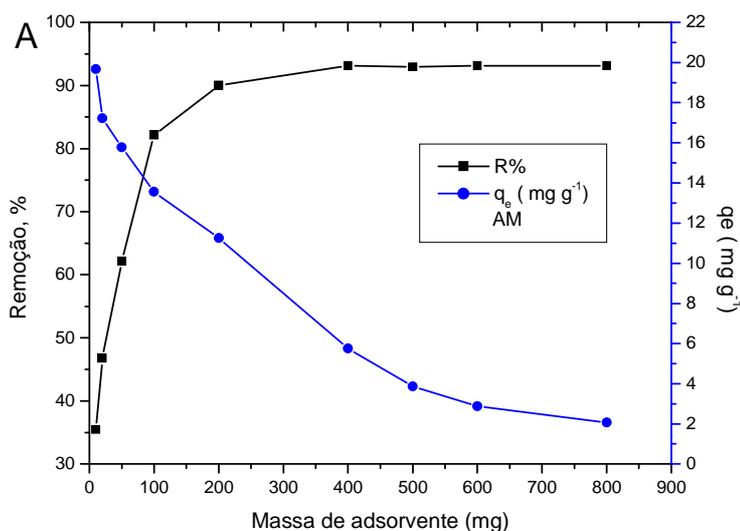
A eficiência da massa (mg) de adsorvente na remoção dos corantes (AM) e (CV) foi estudada utilizando variadas massas entre ($10,0 \text{ mg}$ e $800,0 \text{ mg}$) em $50,0 \text{ mL}$ de solução de corante. O efeito da quantidade de massa na porcentagem remoção dos corantes (AM) e (CV) pela *CUNRin* é demonstrada nas Figuras 14 A e 14 B, respectivamente.

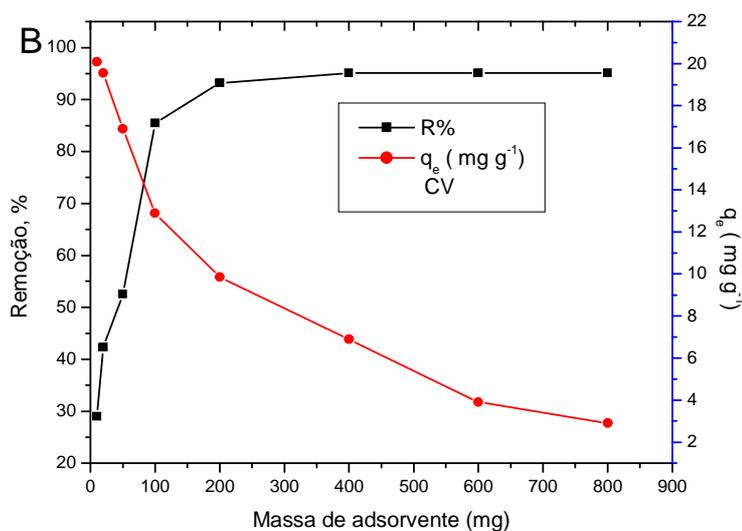
Ao analisarmos a Figura 14 A, observamos um comportamento contrário com relação aos valores de porcentagem de remoção ($R\%$) e a capacidade de adsorção ($q_e, \text{ mg g}^{-1}$) da *CUNRin* quando da quantidade de massa de adsorvente usada no processo de adsorção dos corantes (AM) e (CV). Ao diminuirmos a quantidade de massa de adsorvente usada ($800,0 \text{ mg}$ para $10,0 \text{ mg}$), um aumento na capacidade de adsorção é observado. Por outro lado, ao aumentarmos a massa de adsorvente utilizada, observamos uma maior taxa de remoção para ambos os corantes estudados. Embora obtendo uma maior capacidade de adsorção utilizando menores quantidades de adsorvente, as condições operacionais mais adequadas convergem para situações em que ocorre maior porcentagem de remoção.

Na Figura 14 A verificou-se que a porcentagem de remoção do (AM) aumentou de $35,45 \% \pm 2,1 \%$ para $93,12 \% \pm 3,4 \%$ quando a massa de *CUNRin* aumentou de

10,0 mg para 400,0 mg. Para o corante (CV) (Figura 14 B) ao aumentarmos a massa de *CUNRin* de 10,0 mg para 400,0 mg, a porcentagem de remoção aumentou de 28,08 % \pm 1,67 % para 95,10 % \pm 1,46 %. O aumento observado na porcentagem de remoção entre 10,0 mg e 400,0 mg, é devido ao aumento da área superficial e do número de sítios ativos disponíveis para processo de interação entre adsorvente - corante⁵¹. Acima de 400,0 mg de adsorvente, a porcentagem de remoção foi constante. Este comportamento pode ser atribuído ao processo de agregação de partículas em solução. Quando aumentamos a massa de adsorvente e mantemos o volume fixo de solução propiciamos a formação de agregados de partículas o que acarretará numa diminuição na área total da superfície do adsorvente e um aumento no comprimento do caminho difusional por consequência, a porcentagem de remoção manter - se - à constante e em alguns casos podendo até diminuir⁶⁵. A maior quantidade de corante removido foi obtida com 400,0 mg de adsorvente. Essa quantidade de adsorvente foi selecionada para ser utilizada em estudos posteriores de adsorção pois representa a quantidade mínima de adsorvente requerido para uma remoção eficiente dos corantes (AM) e (CV).

Figura 14 - Efeito da massa de adsorvente sobre percentual e a quantidade adsorvida dos corantes A (AM) e B (CV) na *CUNRin* nas condições: pH = 8,0, massa adsorvente de 400,0 mg, tempo de contato de 30,0 minutos e temperatura 25,0 \pm 1,0 °C.





Fonte: Autor, 2015

5.2.3 Efeito do tempo de contato e concentração de corante

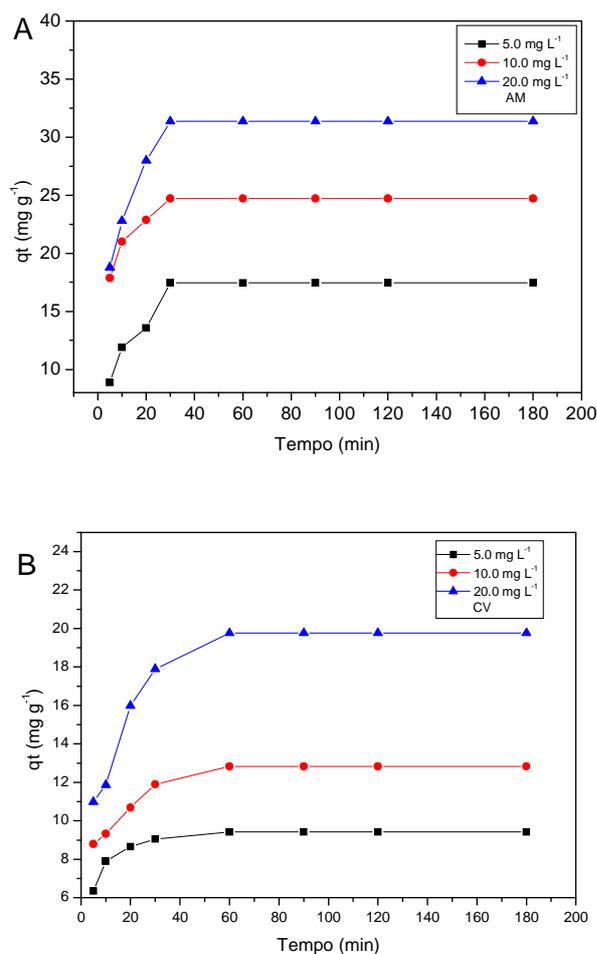
O efeito do tempo de contato foi estudado em pH = 8, temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C, massa de adsorvente de 400,0 mg e com diferentes concentrações iniciais de corantes variando entre $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ a $20,0 \text{ mg L}^{-1}$. A capacidade sortiva da *CUNRin* para remoção dos corantes (AM) e (CV) em função do tempo está apresentado nas Figuras 15 A e 15 B.

Analisando os perfis das curvas obtidas nas Figuras 15 A e 15 B verifica-se que o tempos necessários para estabelecer a condição de equilíbrio foi de 30,0 minutos para o (AM) e de 60,0 minutos para o (CV). Após esses períodos de tempos as capacidades de adsorção permaneceram constantes.

O fato da maior adsorção ocorrer em 30,0 minutos para o corante(AM) e 60,0 minutos para o corante (CV) deve-se ao fato de que no início do processo de adsorção, a *CUNRin* apresenta uma grande área superficial disponível para adsorção comparada a concentração das moléculas do corante em solução favorecendo assim a alta taxa de adsorção⁶⁶. Entretanto, após o estágio inicial de adsorção (30,0 minutos e 60,0 minutos), ocorre a competição entre as moléculas do corante em solução e os sítios ativos do adsorvente, resultando num decréscimo da taxa de adsorção⁵³.

No que diz respeito ao efeito da concentração inicial de corante na capacidade de adsorção verifica-se que as quantidades dos corantes (AM) e (CV) aumentaram de $17,46 \text{ mg g}^{-1} \pm 3,56$ para $31,37 \text{ mg g}^{-1} \pm 2,76 \text{ mg g}^{-1}$ e de $9,41 \text{ mg g}^{-1} \pm 1,20 \text{ mg g}^{-1}$ para $19,77 \text{ mg g}^{-1} \pm 1,11 \text{ mg g}^{-1}$ de adsorvente para o (AM) e (CV) respectivamente, quando as concentrações iniciais em soluções de ambos corantes aumentaram de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ para $20,0 \text{ mg L}^{-1}$. Este acontecimento ocorre porque nas concentrações iniciais mais elevadas, o gradiente de concentração entre a solução e a superfície da massa adsorvente é mais elevado, o que facilita a transferência de massa externa. Em paralelo, a transferência de massa interna é facilitada a valores elevados de concentração inicial de corante⁵⁸.

Figura 15 - Efeito do tempo de contato e da concentração inicial de corante na capacidade de adsorção A (AM) e B (CV) utilizando *CUNRin*. Condições: pH = 8,0, massa de adsorvente 400,0 mg e temperatura de $25,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$.



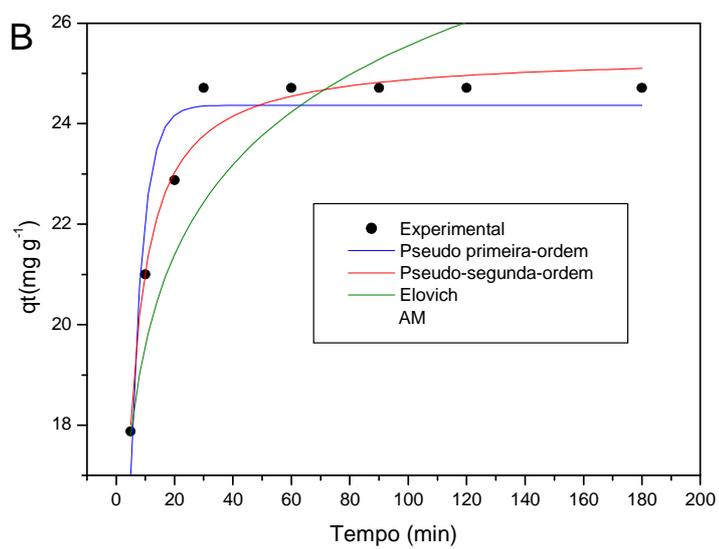
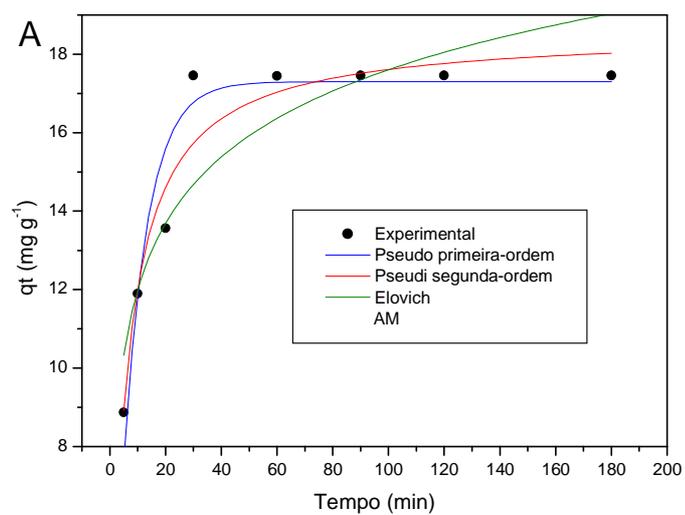
Fonte: Autor, 2015

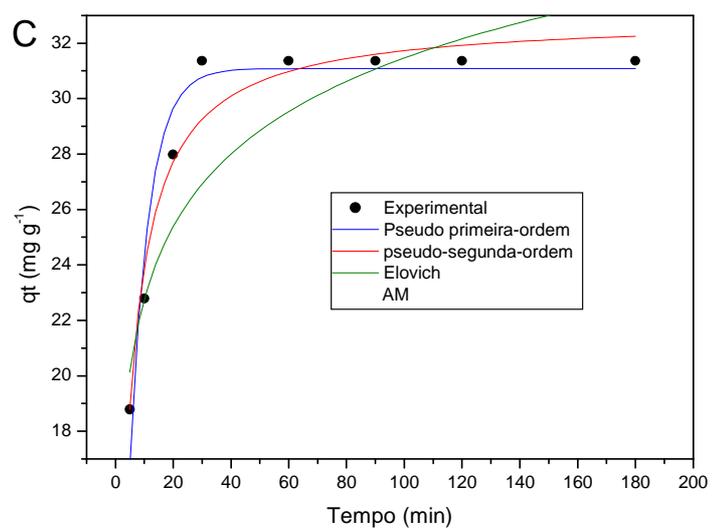
5.3 Estudo cinético

O processo de adsorção bem sucedida depende dos parâmetros cinéticos. Sabendo a cinética de adsorção é possível conceber e realizar o processo de forma mais eficiente. Os estudos cinéticos foram realizados a pH = 8,0 temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C, a massa de adsorvente de 400,0 mg, em três diferentes concentrações iniciais de corante ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$, $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $20,0 \text{ mg L}^{-1}$). Os modelos, denominados de Pseudo - primeira ordem, Pseudo - segunda ordem e Elovich foram ajustados com os dados experimentais. No caso de equações de Pseudo - primeira ordem e Pseudo - segunda ordem, K_F ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante de velocidade de Pseudo - primeira ordem e Pseudo - segunda ordem, e q_t é o valor da quantidade adsorvida do adsorvato no determinado tempo para cada modelo. Na equação Elovich, α ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial e β (mg g^{-1}) é constante de desadsorção. As curvas cinéticas experimentais com os respectivos ajustes nos modelos são mostrados nas Figuras 16 (a, b, c) para o corante (AM) e 17 (a, b, c) para o corante (CV). Os parâmetros cinéticos e os valores de R^2 , e χ^2 obtidos através da construção dos gráficos q_t vs q_e são mostrados nas Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Com base nos valores elevados de R^2 , próximos da unidade e dos valores baixos de χ^2 apresentados nas Tabelas 1 e 2 obtidos a partir da comparação dos valores das quantidades adsorvidas experimentalmente (q_{exp}) com as quantidades adsorvidas teóricas ($q_{\text{teórico}}$), nota-se que o modelo de Pseudo - segunda ordem foi modelo que melhor representa os processos de adsorção dos corantes (AM) e (CV) na *CUNRin*.

Figura 16 - Modelos cinéticos de Pseudo - primeira ordem, Pseudo - segunda ordem e Elovich para adsorção do corante (AM) com concentração inicial de (A) 5,0; (B) 10,0 e (C) 20,0 mg L^{-1} na *CUNRin* nas condições: pH = 8,0, massa de adsorvente de 400,0 mg e temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C.





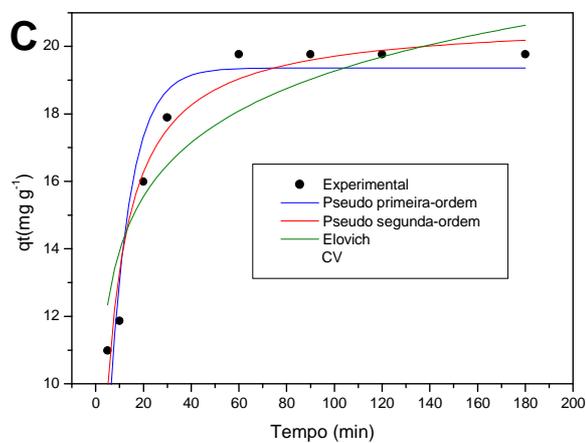
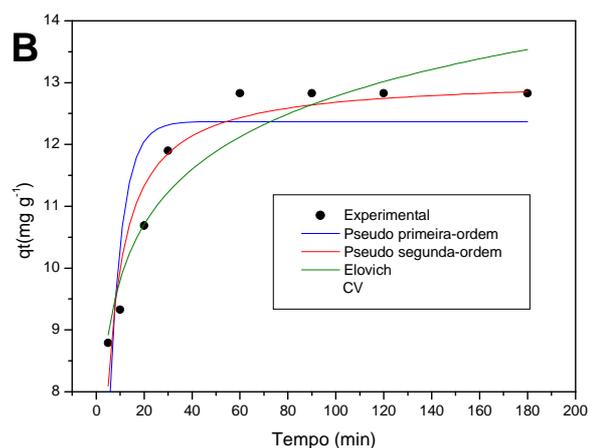
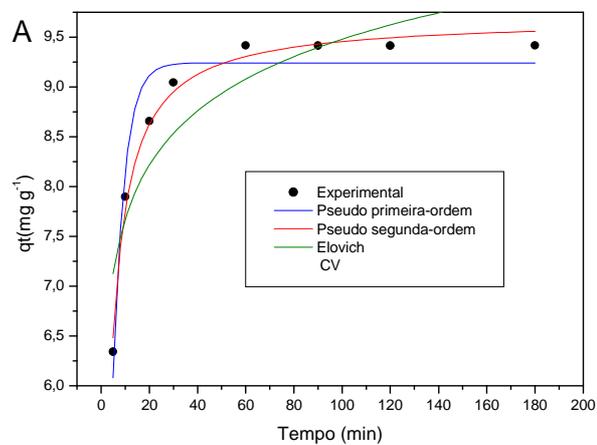
Fonte: Autor, 2015

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos para adsorção do corante (AM) na *CUNRin* nas condições adequadas (pH = 8,0, massa de adsorvente 400,0 mg, tempo de contato 30,0 minutos e temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C).

Modelos	C_0 (mg L ⁻¹)		
	5,0 ± 1,10	10,0 ± 1,02	20,0 ± 0,87
Pseudo-primeira-ordem			
k_f (min ⁻¹)	0,1163 ± 0,05	0,2399 ± 0,03	0,1536 ± 0,07
q_e (mg g ⁻¹)	17,30 ± 1,30	24,36 ± 1,59	31,08 ± 2,12
R^2	0,9204	0,9030	0,9372
χ^2	0,1561	0,1320	0,1892
Pseudo-segunda-ordem			
k_s (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0099 ± 2,17 10 ⁻⁴	0,0192 ± 1,73 10 ⁻³	0,0080 ± 1,87 10 ⁻⁴
q_e (mg g⁻¹)	18,57 ± 1,44	25,38 ± 1,10	32,92 ± 2,03
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	12	12	20
R^2	0,9405	0,9732	0,9576
χ^2	0,1232	0,1054	0,2047
Elovich			
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	34,1220 ± 2,71	509,0529 ± 12,98	155,3175 ± 6,87
β (mg g ⁻¹)	0,41164 ± 0,04	0,38701 ± 0,08	0,26443 ± 0,04
R^2	0,82444	0,6161	0,7745
χ^2	0,2211	0,1985	0,2716
q_{exp} (mg g⁻¹)	17,84 ± 1,23	24,87 ± 1,78	31,77 ± 1,43

Fonte: Autor, 2015

Figura 17 - Modelos cinéticos de Pseudo - primeira ordem, Pseudo - segunda ordem e Elovich para adsorção do corante (CV) com concentração inicial de (A) 5,0, (B) 10,0 e (C) 20,0 mg L⁻¹ na *CUNRin* nas condições: pH = 8,0, massa de adsorvente de 400,0 mg e temperatura 25,0 ± 1,0 °C.



Fonte: Autor, 2015

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para adsorção do corante (CV) na *CUNRin* na condições mais adequadas (pH = 8,0, massa de adsorvente 400,0 mg, tempo de contato 60 minutos e temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C)
 C_0 (mg L⁻¹)

Modelo	$5,0 \pm 1,03$	$10,0 \pm 1,13$	$20,0 \pm 1,1$
Pseudo-primeira ordem			
k_f (min ⁻¹)	0,2143 ± 0,032	0,1820 ± 0,012	0,1125 ± 0,045
q_e (mg g ⁻¹)	9,24 ± 0,87	12,37 ± 1,09	19,36 ± 1,11
R^2	0,9401	0,7051	0,8776
χ^2	0,1021	0,1357	0,1588
Pseudo-second-order			
k_s (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	$0,0416 \pm 1,21 \cdot 10^{-3}$	$0,0248 \pm 1,76 \cdot 10^{-3}$	$0,0085 \pm 1,06 \cdot 10^{-4}$
q_e (mg g⁻¹)	9,6910 ± 1,11	13,0719 ± 1,78	20,8109 ± 1,33
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	4	6	12
R^2	0,9898	0,9227	0,9527
χ^2	0,087	0,101	0,120
Elovich			
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	560,4816 ± 12,98	259,9740 ± 4,45	95,6371 ± 6,45
β (mg g ⁻¹)	1,1779 ± 0,87	0,7755 ± 0,11	0,4321 ± 0,21
R^2	0,7943	0,9111	0,869
χ^2	0,2123	0,2363	0,2653
q_{exp} (mg g⁻¹)	9,52 ± 2,10	12,92 ± 1,54	20,05 ± 1,22

Fonte: Autor, 2015

5.4 Estudo de equilíbrio

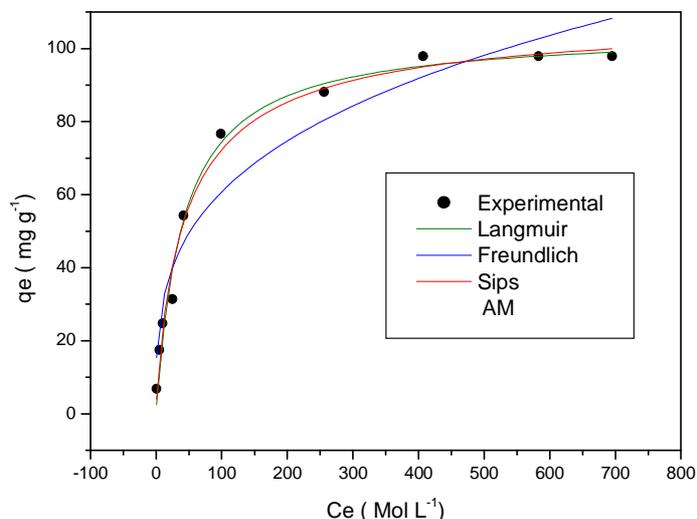
As curvas de equilíbrios experimentais foram obtidas a pH = 8,0, temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C, com tempo de contato de 30,0 minutos para o corante (AM) e de 60,0 minutos para o corante (CV) e adsorvente de massa de 400,0 mg. Verificou-se na Figura 18, que as curvas isotérmicas de adsorção são caracterizadas pelo aumento da capacidade de adsorção num primeiro estágio do processo, seguindo-se posteriormente de uma taxa de adsorção constante. Na etapa inicial, indica uma grande afinidade das moléculas de corantes no adsorvente devido a presença de inúmeros sítios ativos disponíveis presentes na superfície do adsorvente. À medida que a adsorção vai acontecendo, um decréscimo no número de sítios ativos na superfície do adsorvente ocorre, saturando - a, e assim, a quantidade adsorvida torna-se constante devido a formação de uma camada monomolecular do corante sobre a superfície⁶⁷. Este tipo de isoterma é denominada de tipo I. A evidência da saturação da superfície do adsorvente é observada em $407,11 \text{ mg g}^{-1} \pm 5,76 \text{ mg L}^{-1}$

para (AM) e $347,10 \text{ mg g}^{-1} \pm 7,78 \text{ mg L}^{-1}$ para o corante (CV). As curvas de equilíbrio experimentais com os respectivos ajustes nos modelos são mostrados para os corantes (AM) e (CV), na Figura 18 e na Figura 19 respectivamente. As Tabelas 3 e 4 sintetizam os valores das quantidades máximas adsorvidas, bem como os valores de R^2 e χ^2 para cada modelo estudado.

Considerando os valores de χ^2 apresentados nas Tabelas 3 e 4, pode-se verificar que o modelo de Sips mostrou-se mais adequado para descrever a adsorção dos corantes (AM) e (CV) na *CUNRin*, ou seja, o ajuste q pelo modelo de Sips esteve mais próximo dos valores de q obtidos em condições experimentais. Os valores de χ^2 para o modelo de isoterma de Sips encontrados para os corantes (AM) e (CV) foram 0,0201 e 0,0501 respectivamente, enquanto que os modelos de isoterma de Langmuir os valores χ^2 obtidos foram 0,0740 e 0,3454 e para o modelo de Freundlich 2,0131 e 0,4471 para os corantes (AM) e (CV). Comparando esses resultados, conclui-se que os valores de χ^2 para o modelo de Sips são muito inferiores aos modelos de Langmuir e Freundlich. Além dos baixos valores de χ^2 , os valores dos coeficientes de determinação (R^2) ajustados para o modelo de Sips foram maiores para ambos os corantes (AM) e (CV) (0,9882-0,9859) quando comparados aos valores de χ^2 obtidos pelos modelos de Langmuir (0,9832-0,9845) e para o modelo de Freundlich (0,9384 - 0,9474). Com base nos resultados de R^2 e χ^2 obtidos, a adsorção dos corantes (AM) e (CV) na *CUNRin* obedece a seguinte ordem decrescente: Sips > Langmuir > Freundlich.

A quantidade máxima de adsorção (q_e) na *CUNRin* considerando o modelo de isoterma de Sips foi de $110,80 \text{ mg g}^{-1} \pm 3,92 \text{ mg g}^{-1}$ para o (AM) e de $93,80 \text{ mg g}^{-1} \pm 3,71 \text{ mg g}^{-1}$ para o corante (CV).

Figura 18 - Isotermas de equilíbrio para o AM na *CUNRin* utilizando processo de batelada nas condições: pH = 8,0, massa adsorvente de 400,0 mg, tempo de contato de 30,0 minutos e temperatura $25,0 \pm 1,0$ °C.



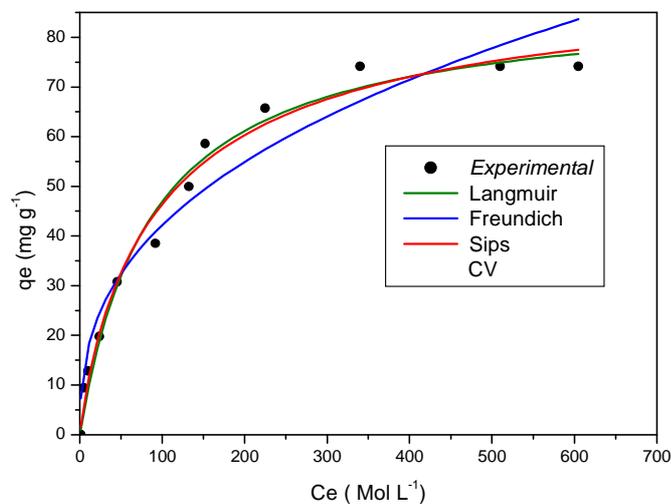
Fonte: Autor, 2015

Tabela 3 - Parâmetros das isotermas de equilíbrio do corante (AM) no *CUNRin* em condições mais apropriadas (pH = 8,0; massa de adsorvente de 400,0 mg, tempo de contato 60,0 minutos e temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C)

LANGMUIR	
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	$120,56 \pm 4,46$
K_L (L mg ⁻¹)	$0,0180 \pm 1,87 \cdot 10^{-3}$
R^2	0,9832
χ^2	0,0740
FREUNDLICH	
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	$15,06 \pm 2,65$
n_F	$3,3168 \pm 0,22$
R^2	0,9384
χ^2	2,0131
SIPS	
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	$110,80 \pm 3,92$
K_S ((g L ⁻¹) ^{-1/n})	$0,0355 \pm 1,27 \cdot 10^{-3}$
N_s	1,1721
R^2	0,9882
χ^2	0,0201
q_{exp} (mg g ⁻¹)	$98,67 \pm 1,07$

Fonte: Autor, 2015

Figura 19 - Isotermas de equilíbrio para o corante (CV) na *CUNRin* utilizando processo de batelada nas condições: pH = 8,0, massa de adsorvente de 400,0 mg, tempo de contato de 60,0 minutos e temperatura $25,0 \pm 1,0$ °C.



Fonte: Autor, 2015

Tabela 4 - Parâmetros de equilíbrio do corante (CV) na *CUNRin* em condições mais apropriadas

LANGMUIR	
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	$87,70 \pm 2,01$
K_L (L mg ⁻¹)	$0,0115 \pm 1,23 \cdot 10^{-3}$
R^2	0,9845
χ^2	0,3454
FREUNDLICH	
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	$7,33 \pm 0,89$
n_F	$2,6312 \pm 0,72$
R^2	0,9474
χ^2	0,4471
SIPS	
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	$93,80 \pm 3,71$
K_S ((g L ⁻¹) ^{-1/n})	$0,0171 \pm 1,05 \cdot 10^{-3}$
N_s	1,1384
R^2	0,9859
χ^2	0,0501
q_{exp} (mg g ⁻¹)	$84,18 \pm 1,32$

Fonte: Autor, 2015

5.5 Comparação do adsorvente *CUNRin* para os corantes (AM) e (CV) para diferentes adsorventes

Para mostrar a pontencialidade da *CUNRin* na adsorção dos corantes (AM) e (CV), foram realizados estudos comparativos com outros adsorventes citados na literatura (Tabela 5). Ao analisarmos a tabela 5, verifica-se que a *CUNRin* apresenta capacidade de adsorção para o corante (AM), em aproximadamente, 8 vezes maior que a adsorção da casca da laranja, casca da banana e folha de neem e 14 vezes maior que a casca de noz pecã. Com relação ao corante (CV) constata-se que a adsorção foi aproximadamente 4 vezes maior que carvão fibra de juta e carvão do bagaço e 2 vezes maior que a semente de mamão e mamona. A partir desses resultados, pode-se confirmar que a *CUNRin* pode ser considerado um bom adsorvente para a remoção dos corantes (AM) e (CV) em solução aquosa.

Tabela 5 - Comparação das capacidades de adsorção (mg g^{-1}) para os corantes (AM) e (CV) para diferentes adsorventes citados na literatura nas condições mais adequadas de adsorção

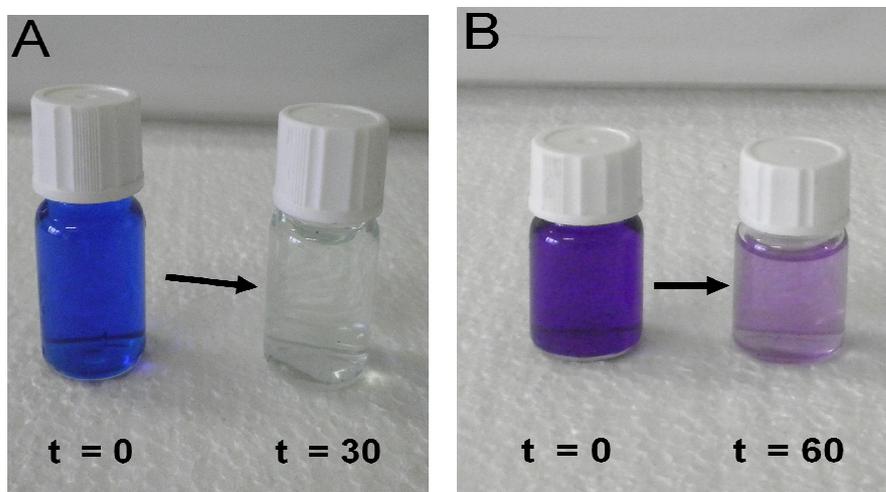
Adsorventes	Corantes	Capacidade máx. adsorção (mg g^{-1})	Referências
Casca de laranja	AM	18,60	[68]
Casca da banana	AM	15,90	[20]
Casca de noz pecã	AM	7,81	[69]
Casca de maracujá	AM	44,70	[70]
Folha de neem	AM	16,30	[19]
Estopa	AM	24,00	[71]
<i>CUNRin</i>	AM	110,80	Neste estudo
Carvão do bagaço	CV	26,25	[72]
Carvão fibra de juta	CV	27,99	[73]
Fibra de coco	CV	2,56	[74]
Semente de mamão	CV	54,33	[59]
Semente de mamona	CV	48,00	[75]
Resíduos de gengibre	CV	64,93	[76]
<i>CUNRin</i>	CV	93,80	Neste estudo

Fonte: Autor, 2015

5.6 Aplicação da *CUNRin* para adsorção do (AM) e (CV) de efluente simulado.

A fim de verificar a aplicabilidade do *CUNRin* para adsorção dos corantes (AM) e (CV) em condições reais foi simulado um efluente contendo vários compostos tais como, sais inorgânicos, e moléculas orgânicas (ver secção 2.5) comumente presentes na indústria e águas ambientais^{77, 4}. A este efluente, foi adicionado 20,0 mg L⁻¹ dos corantes (AM) e (CV). Sabe-se que estes compostos quando presentes nas águas podem afetar, significativamente, a adsorção das moléculas de corante, limitando as aplicações do adsorvente. A análise quantitativa revelou que a eficiência de remoção para ambos os corantes em estudos foi bastante satisfatório. As porcentagens de remoção obtidas foram de 99,5 ± 1,2 % e 92,10 ± 1,8 % para o (AM) e para o (CV) respectivamente. A eficiência da remoção é demonstradas nas Figuras 20 (A) e (B).

Figura 20 - Eficiência de remoção para os corantes (a) AM e (b) CV de efluente têxtil simulado utilizando *CUNRin* considerando as condições mais ideais de adsorção



Fonte: Autor, 2015

5.7 Mecanismo de interação corante - adsorvente

Baseados nas análises espectrais ATR-FTIR e outros resultados discutidos anteriormente, o mecanismo de adsorção (AM) e (CV) é proposto abaixo considerando que a superfície da *CUNRin* contém grupos hidroxilas e carbonilas e a adsorção em meio alcalino.

1) Para grupos hidroxilas:



2) Para ácidos carboxílicos:



O mecanismo de adsorção dos corantes na *CUNRin* proposto neste estudo é principalmente devido á interação eletrostática entre as moléculas do corante catiônicos e a carga negativa da superfície do material adsorvente em meio alcalino (pH = 8,0). É importante ressaltar outros tipos interações como ligações de Van der Walls e ligações covalentes também podem ser responsáveis pelo processo de adsorção.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou a viabilidade da utilização da casca da Uva Niágara Rosada *in natura* (*CUNRin*), um resíduo agro-industrial como adsorvente alternativo para remoção dos corantes catiônicos (AM) e (CV) de solução aquosa.

Com relação ao trabalho realizado conclui-se que:

- Análise adsorção-dessorção de N₂ (B.E.T) revelou que a *CUNRin* apresenta uma área superficial específica de $11,32 \pm 2,07 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume total de poro de $3,10 \cdot 10^{-3} \pm 0,013 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.
- A *CUNRin* tem tamanhos de poros variando entre 2,12 nm a 21,41 nm, tratando-se de um adsorvente mesoporoso.
- A *CUNRin* apresenta um potencial de carga zero (pH_{pzc}) de $2,80 \pm 0,12$.
- A análise de ATR-FTIR mostrou que a superfície da *CUNRin* apresenta grupos funcionais como (O-H), (C=O), (C-O) e (C-H), estes são responsáveis pela interação entre adsorvente e as moléculas dos corante em solução.
- MEV mostrou que a *CUNRin* possui uma superfície rugosa, irregular e com cavidades típicas de materiais ligno - celulósicos.
- A adsorção dos corantes (AM) e (CV) na *CUNRin* é mais favorável em região de pH alcalino (8,0 - 10,0).
- A quantidade de massa de adsorvente necessária para obtenção das máximas capacidades de adsorção dos corantes (AM) e (CV) foi de 400,0 mg / 50,0 mL.
- O tempo requerido para estabelecer o equilíbrio adsorvente-adsorvato foi de 30,0 minutos para (AM) e de 60,0 minutos para o (CV).

- A cinética de adsorção dos corantes (AM) e (CV) na *CUNRin* é melhor descrita pela cinética de Pseudo - segunda ordem.

- Os estudos de equilíbrio mostram que o modelo matemático de Sips é o que melhor explica a adsorção do (AM) e (CV) na *CUNRin*.

- Considerando o modelo de Sips as capacidades máximas obtidas foram de 93,79 mg g⁻¹ para (CV) e 110,80 mg g⁻¹ para (AM) a 25,0 ± 1,0°C.

- O mecanismo de interação entre *CUNRin* - corante dá-se principalmente através de interações eletrostáticas podendo também ocorrer interações do tipo Van der Waals.

- Através dos resultados obtidos neste trabalho pode-se confirmar que a *CUNRin* é uma boa opção para remoção dos corantes (AM) e (CV) de meio aquoso por se tratar de um resíduo agro - industrial bastante disponível, atóxico e apresentar boa capacidade sortiva.

7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Realizar modificações químicas na *CUNRin* a fim de potencializar a sua capacidade sortiva na remoção de corantes;
- Aplicar a *CUNRin* em processo de adsorção pelo método contínuo (coluna) na remoção de corantes catiônicos, aniônicos e íons metálicos;
- Aplicar a *CUNRin* em processos combinados de tratamento adsorção e coagulação - floculação - sedimentação para remoção de corantes aniônicos e catiônicos;
- Estudar o reuso da *CUNRin* após o processo de adsorção;
- Estudar parâmetros de qualidade (potabilidade) das águas após processo de adsorção de águas contaminadas utilizando *CUNRin*.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CRINI, G; PEINDY, H. N. **Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups**. *Dyes and Pigments*, p. 70, 204-211, 2005.
- 2 LUND, H. F. **Manual para el control de la contaminacion industrial**. Madrid: Malvar, S. A, p. 1043, 1974.
- 3 KUNZ, A; PERALTA-ZAMORA, P; MORAES, S. G; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes industriais**. *Quím. Nova*. v. 25, p. 78-82, 2002.
- 4 CISNEROS, R. L; ESPINOZA, A. G; LITTER, M. I. **Photodegradation of an azo dye of the textile industry**. *Chemosphere*, p. 48, 393-399, 2002.
- 5 GUARATINI, C. C. I; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis**. *Quím. Nova*, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- 6 HOLME, J. **Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes**. J. Griffiths Ed. Blackwell Scent. Publ. Oxford, 1984.
- 7 MOTSCHI, H; **Chemical Safety**. M. Richardson Ed.V. C. H. Publ, p. 329, 1994.
- 8 NÚCLEO DE COMUNICAÇÃO DO SISTEMA FIEC. **Números atestam potencial do setor**. *Jornal da FIEC*. Fortaleza, nov. 2002. Acessado em 25 julho de 2006.
- 9 TOLEDO, R. A. S. **Tecnologia da Reciclagem**. *Química Têxtil*, p.8-14, Março de 2004.
- 10 CARDOSO, M. H; RAMALHO P. **Biodegradação de corantes de efluentes têxteis por leveduras**. Universidade do Minho, FW-Science, 2004.
- 11 ABRAHANT E, N. **Dyes and Their Intermediates**. Edward Arnold Ltd. London, 1977.
- 12 ABIQUIM - **Associação Brasileira da Indústria Química**. Citação de referências e documentos eletrônicos. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>>. Acesso em julho 2013.
- 13 ROCKENBACH, I. I; RODRIGUES, E; GONZAGA, L. V; CALIARI, V; GENOVESE, M. I; GONÇALVES, A. E. S. S; FETT, R. **Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil: *Food Chemistry***, p. 174-179, 2011.
- 14 ANDRÉ, P. **Receitas para estamparia**. [Http://estampa-paulandre.blogspot.com.br/2008/10/corantes-cidos.html](http://estampa-paulandre.blogspot.com.br/2008/10/corantes-cidos.html). Acesso em 13 de fevereiro de 2015.

- 15 GOMES, J. N. R. **Qualidade Materiais Têxteis – Tingimento & Ultimação II.** [Http://www.geocities.ws/jnrgomes/ApontamentosTingimento2.pdf](http://www.geocities.ws/jnrgomes/ApontamentosTingimento2.pdf). Acesso em 25 de março de 2015.
- 16 ASPLANT, J. R. **Sulfur dyes and their application, Textile Chemist and Colorist**, p. 3-24, 1992.
- 17 SHANKARLING, G. S; et al. **Sulfur dyes - Constitution, synthesis and application** (Part I), Colourage, August, p. 47, 1997.
- 18 ROBINSON, T; CHANDRAN, B; NIGAM, P. **Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw Water Research**, p. 11, 2002.
- 19 BULUT, H; AYDIN, Y. **A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells**, Desalination, p. 259–267, 2006.
- 20 ANNADURAI, R. S; JUANG, D. J; Lee. **Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions**, J. Hazard. Mater, p. 262–274, 2002.
- 21 AU, S; PATHAK, C. I; COLLIE, T. S; HSU. **Cytogenic toxicity of gentian violet (crystal violet) on mammalian cells in vitro**, Mutat, p. 269–276, 1978.
- 22 **Método de B.E.T.** [Http://pt.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9todo_de_BET](http://pt.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9todo_de_BET). Acesso em 23 de março de 2015.
- 23 LEÃO, M; M. D. et al. **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas.** Belo Horizonte. Segrad: Editora e Gráfica, p. 356, 2002.
- 24 BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço-de-cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.** Dissertação de Mestrado. Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG, 2006.
- 25 CIOLA, R. **Fundamentos da catálise.** São Paulo: Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.
- 26 BAILEY, S. E. et al. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.** Water Research, v. 33, p. 2469-2479, 1999.
- 27 KARTHIKEYAN, J. **Removal of colour from dye effluents by low cost materials.** Proceedings of the National seminar on assessment of water pollution and treatment, S. V. University, Tirupathi, 1985.
- 28 KARTHIKEYAN, J. et al. **Removal of colour from dye effluents by tree barks.** Proceedings of the U.G.C. sponsored. Symp. On environmental, pollution and biological system. S.G.S. Atrs College, Tirupathi, India, 1985.

- 29 KARTHIKEYAN, J; CHIRANJEEVI, P. **Removal of congo red by low-cost materials. Proceedings of the National seminar on pollution control of industrial effluents.** Morbi. Gujarat, Índia, 1987.
- 30 CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação (Mestrado), 2003.
- 31 FOUST, S. A; WENZEL, A; CLUMP, W. C; MAUS, L; ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias.** Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, v. 2ª Edição, 1982.
- 32 GOMIDE, R. **Operações Unitárias,** Edição do autor, São Paulo, 1980.
- 33 RUTHVEN, M. D. **Encyclopedia of Separation Technology.** Volume 1, p. 94-126, 1997.
- 34 ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces.** 5th ed. New York: Wiley Interscience, 1999.
- 35 HAGHERESHT, F; NOURI, S; FINNERTY, J. J; LU, G. Q. **Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon.** J. Phys. Chem, p. 10935- 10943, 2002.
- 36 SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** Campinas, p. 1-64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2002.
- 37 BASTA, N; ONDREY, G; MOORE S. **Adsorption holds its own: new sorbents and processes are breathing new life into a venerable unit operation.** Chemical Engineering, novembro 1994 p. 39 – 43.
- 38 **União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).** [Http://www.iupac.org](http://www.iupac.org). Acesso em 10 de março de 2015.
- 39 FALONE S. Z; VIEIRA E. M. **Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo.** Quím Nova, v. 27, n. 6, p. 849 - 854, 2004.
- 40 BARROS, M. A. S. D; ARROYO, P. A. **Métodos de Adsorção.** Disponível em <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulov.pdf>. Acesso em 17 de fevereiro de 2015.
- 41 ANTUNES, V. I; ESTEVES, R; GUÉGAN, J. S; CRESPO, A. N; FERNANDES, M. GIOVANELA. **Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse,** Chem. Eng. J, p.114, 2002.

42 SOUSA, J. S. I. **Mutações somáticas na videira Niagara**. *Bragantia*, Campinas, 18(27), p. 377-415, 1959.

43 TORRES, J. L; BOBET, R. **New flavanol derivatives from grape (*Vitis vinifera*) byproducts: antioxidant aminoethylthio-flavan-3-ol conjugates from a polymeric waste fraction used as a source of flavanols**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v.49, p. 4627–4634, 2001.

44 Associação brasileira de normas técnicas. [Http://www.abnt.org.br](http://www.abnt.org.br). Acesso em 23 de março de 2015.

45 XU, C. et al. **Phenolic compounds and antioxidant properties of different grape cultivars grown in china**. *Food chemistry*, v. 119, p. 1557-1565, 2010.

46 CAMPOS, L. **Obtenção e extratos de bagaço de uva Cabernet Sauvignon (*Vitis Vinifera*): parâmetros de processo e moldagem matemática**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2005.

47 UVA VIDEIRA PARREIRA VITIS VINIFERA – FRUTAS, rs. <http://www.frutas.radar-rs.com.br>. acesso em 25 de março de 2015.

48 AKAR, A; GORGULU, T; AKAR, S; CELIK. **Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solution by *Capsicum annuum* seed**, *Chem. Eng. J*, p. 125, 2011.

49 LIN, X; HE, G; HAN, Q; TIAN, W; HU. **Removal of Crystal Violet from aqueous solution using powdered mycelial biomass of *Ceriporia lacerata* P2**, *J. Environ. Sci- China*, p. 25, 2011.

50 LAGERGREN, S. **About the theory of so-called adsorption of soluble substance**, *Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar*, p. 1-39, 1898.

51 DENIZ, S; KARAMAN. **Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves**, *Chem. Eng. J*, p. 67, 2011.

52 MONRAN, J. K; HOWARD, L. R; KING, J. W; SRINIVAS, K; MAUROMOUSTAKOS, A. **Subcritical solvent extraction of anthocyanin from dried red grape pomace**. *J. Agricultural and Food Chemistry*, n. 58, p. 2862-2868, 2010.

53 DOTTO, G. L; PINTO, L. A. **Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism**, *J. Hazard. Mater*, p.164 -187, 2011.

54 LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**, *J. Am. Chem. Soc*, p. 61, 1918.

55 FREUNDLICH, H. **Adsorption in solution**, *Z. Phys.Chem*, p. 40,1993.

56 SIPS, R. J. Chem Phys, p. 490-495, 1948.

57 MALISKA, ANA MARIA. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. UFSC, Santa Catarina, 2004.

58 NAVEEN, N. P; SARAVANAN, G; BASKAR, S; RENGANATHAN. **Equilibrium and kinetic modeling on the removal of Reactive Red 120 using positively charged Hydrilla verticillata**, J. Taiwan Inst. Chem. Eng, p. 463, 2011.

59 PROLA, L. D. T; ACAYANKA, E; LIMA, E. C; BESTETTI, C; SANTOS, W. O; PAVAN, F. A; DIAS, S. L. P; TARLEY, C. R. T. **Application of aqai stalks as biosorbent for the removal of Evans Blue and Vilmafix Red RR-2B dyes from aqueous solutions**. Desalin. Water Treat. 51, p. 4582-4592, 2013.

60 JAIN, S. R; JAYARAM, V. **Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (Feronia acidissima)**, Desalination, p. 250, 921, 2010.

61 SAEI, M. A; SHARIF, M; IQBALA. **Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption**, J. Hazard. Mater, p. 179, 564, 2010.

62 ALENCAR, W. S; LIMA, E. C; ROYER, B; DOS SANTOS, B. D; CALVETE, T; DA SILVA, E. A; ALVES, C. N. **Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution**, Sep. Sci. Technol, n. 47, p. 513-526, 2012.

63 KUMAR, R; AHMAD, R. **Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW)**, Desalination, p. 265, 112, 2011.

64 GOTTIPATI, S; MISHRA, R. **Application of Biowaste (waste generated in biodiesel plant) as an adsorbent for the removal of hazardous dye- methylene blue- from aqueous phase**, Brazilian J. Chem. Eng. n. 27, p. 357, 2010.

65 OLADOJA, N. A; AKINLABI, A. K. **Congo Red Biosorption on Palm Kernel Seed Coat**. Ind. Eng. Chem. Res, p. 6188-6196, 2009.

66 G. L. DOTTO; L. A. A. PINTO. **Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles**, Biochem, Eng. J. n. 68, p. 85, 2012.

67 G. L. DOTTO; E. C. LIMA; L. A. A. PINTO. **Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis**, Bioresour. Technol, p. 103 -123, 2012.

68 G. ANNADURAI, R; JUANG, D. LEE. **Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions**, J. Hazard. Mater, p. 263–274, 2002.

69 S. M. de O; BRITO, H. M. C; ANDRADE, L. F; SOARES, R. P; DE AZEVEDO. **Brazil nut shells as anewbiosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions**, J. Hazard. Mater, in press, 2009.

70 F. A. Pavan; E. C. Lima; S. L. P. Dias; A. C. Mazzocato. **Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste** J. Hazard. Mater, 150, p. 703–712, 2008.

71 G. MCKAY; V, POOTS. **kinetics and diffusion - processes in color removal from effluent using wood as an adsorbent**. J. Chem. Technol. Biotechnol. n. 30, p. 279–282, 1980.

72 I. D. MALL; V. C. SRIVASTAVA; N. K. AGARWAL. **Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses**. Dyes Pigm. n. 69, p. 210–223, 2006.

73 K. PORKODI; K. V. KUMAR. **Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems**. J. Hazard. Mater. 143, p. 311–327, 2007.

74 C. NAMASIVAYAM, M. D; KUMAR, K; SELVI, R. A; BEGUM, T; VANATHI, R; T. YAMUNA. **Waste coir pith — a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters**, Biomass Bioenergy, p. 477, 2001.

75 MADHAVAKRISHNAN, S; MANICKAVASAGAM, K; VASANTHAKUMAR R; RASAPPAN K; MOHANRAJ R; PATTABHI S. **Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Ricinus Communis Pericarp Carbon as an Adsorbent**. E- J. Chem, v. 6, p. 1109-1116, 2009.

76 KUMAR, K. V; KUMARAN, A. **Removal of methylene blue by mango seed kernel powder**. Biochem. Eng. J. v. 27, p. 83–93, 2005.

77 VOLESKY, B. **Biosorption and me**. Water Research, v. 41, p. 4017- 4029, 2007.