



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



RESÍDUOS DE VITIVINICULTURA COMO MATERIAL ADSORVENTE PARA CORANTE TÊXTIL

Autora: Franciele Andretta

Orientadora: Prof. Dra. Mariliz Gutterres Soares

Co-orientadora: MSc. Jaqueline Benvenuti

Porto Alegre, junho 2018

Agradecimentos

Às minhas orientadoras Jaqueline e Mariliz, pela ajuda e paciência em todas as etapas do trabalho.

Ao LACOURO pela estrutura disponibilizada para realização do trabalho.

Ao Laboratório Farmacêutico LIFAR, pelo apoio e compreensão, sem a ajuda dessa equipe não conseguiria ter chegado aonde cheguei.

À minha família que sempre se fez presente em todas as minhas dificuldades e conquistas, também pelas orientações e apoio para seguir sempre buscando os meus sonhos. Em especial, à minha irmã, também quase engenheira, pelo exemplo, ajuda, compreensão, incentivo e pela paciência.

Ao João Vinícius, pela paciência, compreensão, apoio e incentivo, durante a realização deste trabalho.

Resumo

Sendo um dos principais causadores de problemas ambientais, os corantes são compostos estáveis que apresentam difícil remoção dos efluentes gerados por indústrias de tingimento, na qual o setor têxtil se destaca devido ao grande volume de produção. Deste modo, há uma crescente necessidade de novos compostos adsorventes alternativos para o tratamento desses efluentes de forma barata, acessível e sustentável. Nesse contexto, foi utilizado neste estudo um resíduo proveniente da agroindústria: o bagaço de uva. Sendo o resíduo uma fonte barata e facilmente disponível no estado do Rio Grande do Sul, foram realizados estudos de adsorção empregando-o como adsorvente do corante têxtil catiônico azul básico (Basic Blue 41). Dos ensaios de adsorção, observou-se que o bagaço apresentou maior adsorção do corante quando em solução de pH 5. Para a determinação da porcentagem de remoção do corante, os dados foram analisados de forma estatística com o objetivo de otimizar o uso do bagaço mantendo uma alta adsorção, obtendo uma maior eficiência. Do estudo da dosagem de adsorvente, foi verificada uma remoção superior a 70% de corante a partir do uso de 2 g.L⁻¹ de adsorvente. Além disso, a cinética de adsorção pode ser representada pelo modelo de pseudo segunda ordem para as duas concentrações analisadas, sendo o equilíbrio atingido em torno de 300 minutos de ensaio. No estudo da isoterma foi possível evidenciar que o modelo de Freundlich se ajustou aos dados experimentais, além de indicar uma sorção favorável do corante no bagaço. Desta maneira, pode-se afirmar que, a partir dos parâmetros estudados, o bagaço de uva apresentou boa capacidade de adsorção do corante têxtil, aumentando o seu ciclo de vida e auxiliando na remoção de cor de efluentes de tingimento.

Palavras-chave: adsorção, bagaço de uva, *Basic Blue 41*, corante têxtil.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 - Publicações referentes às palavras-chave adsorption versus grape bagasse / grape pomace / grape marc. Fonte: SCOPUS, 2018 (www.scopus.com)...</i>	
<i>Figura 3.1 - Estrutura Molecular do corante Basic Blue 41. Fonte: adaptado de BASIC BLUE 41 (PUBCHEM.NCBI.NLM.NIH.GOV).....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3.2- Curva de calibração do corante</i>	<i>18</i>
<i>Figura 4.1 - Espectro de FT-IR para o bagaço de uva.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 4.2 - Soluções do corante em diferentes valores de pH.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 4.3 - Coloração apresentada pelo bagaço de uva em solução de pH 1,8.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 4.4 - Percentual de remoção do corante Azul Básico ($C_i = 400 \text{ mg.L}^{-1}$) pelo bagaço de uva ($C_{\text{adsorvente}} = 1 \text{ mg.L}^{-1}$) em função do pH.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 4.5 – Porcentagem de remoção e capacidade de adsorção do corante</i>	<i>25</i>
<i>Figura 4.6 - Capacidade de remoção do corante em função do tempo na adsorção em bagaço de uva para concentrações de 400 mg.L^{-1} e 800 mg.L^{-1}, com dosagem do adsorvente de 2 g.L^{-1}.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 4.7 - Capacidade de adsorção pelo tempo na adsorção de corante (pH 5) em bagaço de uva e ajuste dos modelos cinéticos de Pseudo primeira ordem e de Pseudo segunda ordem, para a concentração de 400 mg.L^{-1} e dosagem de 2 g.L^{-1} de bagaço.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 4.8 - Capacidade de adsorção pelo tempo na adsorção de corante (pH 5) em bagaço de uva e ajuste dos modelos cinéticos de Pseudo primeira ordem e de Pseudo segunda ordem, para a concentração de 800 mg.L^{-1} e dosagem de 2 g.L^{-1} de bagaço.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 4.9 - Isoterma de adsorção do corante em bagaço de uva e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5, tempo de 10 horas e dosagem de adsorvente de 2 g.L^{-1}.....</i>	<i>30</i>

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Sorventes alternativos para o processo de tratamentos de efluentes e seus respectivos contaminantes alvo..... 12

Tabela 4.1 - Resultados da análise estatística a partir do Teste de Tukey para a análise da concentração de adsorvente.....26

Tabela 4.2 - Parâmetros dos ajustes dos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem aos dados experimentais para a concentração de 400 mg.L⁻¹.28

Tabela 4.3 - Parâmetros dos ajustes dos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem aos dados experimentais para a concentração de 400 mg.L⁻¹.29

Tabela 4.4 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção a 30 °C.31

LISTA DE SÍMBOLOS

Q_e – Indica a quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1})

$^{\circ}\text{C}$ – Graus Celsius

C – Concentração de equilíbrio do soluto no volume de solução (mg.L^{-1})

C_e – Concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio (mg.L^{-1})

g – Gramas

g.mol^{-1} – Massa molar

k – Constante de velocidade em min^{-1}

k_2 – Constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

k_f – Constante de energia de sorção de Freundlich (L.mg^{-1})

L – Litro

mbar – micro bar

mg – Miligrama

min – Minutos

mV – Mili Volt

n – Parâmetro empírico de Freundlich

nm – Nanômetro

q_e – Quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1})

q_m – Constante de capacidade máxima de sorção (mg.g^{-1})

R^2 – Coeficiente de determinação

t – Tempo (min)

UV – Ultravioleta

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FT-IR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

pH – Potencial de hidrogênio

rpm – Rotações por minuto

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
	2.1 CORANTES TÊXTEIS E IMPACTO AMBIENTAL	3
	2.2 SORÇÃO	5
	2.3 PARÂMETROS DE ADSORÇÃO	6
	2.3.1 Cinética de adsorção	7
	2.3.2 Isotermas de adsorção	9
	2.4 MATERIAIS ADSORVENTES	11
3	Materiais e Métodos.....	15
	3.1 MATERIAL ADSORVENTE	15
	3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	15
	3.3 ADSORBATO	16
	3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	17
	3.5 DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA SOLUÇÃO CORANTE 17	
	3.6 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO PH.....	18
	3.7 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DO ADSORVENTE	19
	3.7.1 Análise estatística	19
	3.8 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEMPO	19
	3.9 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE.....	19
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
	4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	21
	4.1.1 Potencial Zeta	21
	4.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) 21	
	4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	22

4.2.1	Determinação do pH ideal na adsorção	22
4.2.2	Determinação da dosagem de adsorvente.....	24
4.2.3	Cinética de adsorção	26
4.2.4	Estudo das isotermas de adsorção	30
5	conclusões	32
REFERÊNCIAS.....		33

1 INTRODUÇÃO

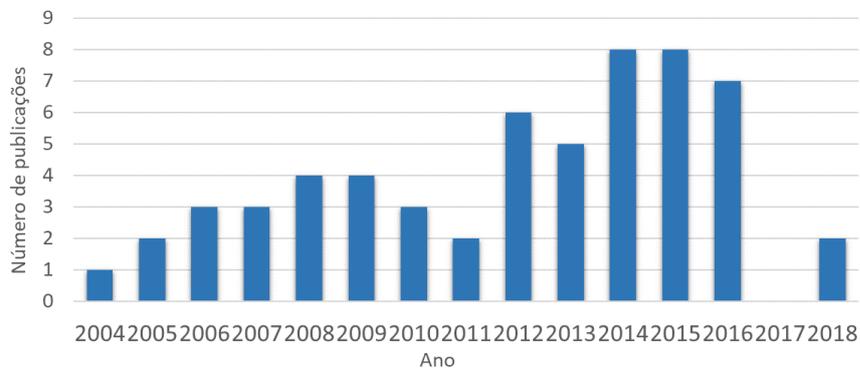
Vários corantes são usados nas indústrias alimentícias, de papel, cosméticas, de couros e têxteis. Sendo compostos de difícil degradação, os corantes apresentam alta toxicidade, podendo interferir nas atividades biológicas dos corpos d'água, além de causar graves danos à saúde humana (PICCIN et al., 2017).

Dentre as indústrias que utilizam corantes, o setor têxtil se destaca pelos altos níveis de poluição. Estima-se que 17% a 20% da poluição de águas que advém das indústrias, tenha como origem o tingimento e o tratamento de têxtil (COLERATO, 2017). Uma vez que esses compostos orgânicos não se fixam às fibras, permanecem nos efluentes do processo, afetando a coloração além de prejudicar a solubilidade de gases como o oxigênio, necessário para a respiração de espécies aquáticas (ODY, 2014).

Numerosos processos são utilizados para a remoção de corantes de efluentes líquidos industriais, como tratamentos com ozônio (KUNZ et al., 1999), fotocatalise heterogênea (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005), sistemas de lodo ativado (BITTON, 2005), adsorção (KUNZ et al., 2002). Entre os processos citados, a adsorção é uma técnica simples e eficaz, na qual pode-se utilizar adsorventes de baixo custo com alta capacidade de adsorção. Além disso, o material utilizado pode ser regenerado e aplicado em subsequentes ciclos de adsorção.

Como forma de utilizar resíduos provenientes de indústrias, optou-se pela reutilização do bagaço de uva como adsorvente de corante da indústria têxtil. Por ser uma alternativa sustentável, barata e facilmente disponível no estado do Rio Grande do Sul, ainda é pouco utilizada com esta finalidade, conforme consta na Figura 1.1 sobre o levantamento de artigos que tratam desse material como adsorvente.

Figura 1.1 - Publicações referentes às palavras-chave adsorption versus grape bagasse / grape pomace / grape marc. Fonte: SCOPUS, 2018 (www.scopus.com).



Desta maneira, este trabalho tem como objetivo estudar o fenômeno de adsorção de um corante têxtil azul básico, utilizado no tingimento de fibras acrílicas, em bagaço de uva *in natura* resultante da produção de sucos e vinhos da serra gaúcha. Foram realizados ensaios para teste de pH, dosagem de adsorvente, assim como o estudo do tempo de adsorção e da concentração de equilíbrio, a fim de determinar as condições ótimas para a adsorção.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo desse capítulo é contextualizar o tema abordado neste trabalho de conclusão de curso que envolve a remoção de corante oriundo da indústria têxtil a partir do uso do bagaço de uva, um resíduo sólido da agroindústria vitivinícola, como material adsorvente alternativo.

2.1 CORANTES TÊXTEIS E IMPACTO AMBIENTAL

Corantes fazem parte do grupo de materiais colorantes, assim como os pigmentos, sendo que os corantes são substâncias solúveis em água e que conferem cor quando aplicada a um material, diferenciando-se dos pigmentos que são insolúveis em água (ODY, 2014). Acredita-se que a prática de tingimento tenha surgido na Antiguidade, a partir do uso de corantes naturais extraídos de plantas. Atividade que se manteve até a metade do século XIX, devido ao início da produção de corantes sintéticos. Podendo ser produzidos em diversas cores e tonalidades, os corantes passaram a ter sua principal aplicação na indústria têxtil (ECYCLE, 2014).

Com quase 200 anos no Brasil, a indústria têxtil tem um alto valor sócio econômico, sendo a segunda maior empregadora no segmento da indústria de transformação. Ademais, o país é o quinto maior produtor têxtil, e compõe o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo (ABIT, 2017). Mas apesar de todos os benefícios econômicos, esse segmento industrial é um dos que mais utilizam água no processo de produção, principalmente nas etapas de tingimento e acabamento (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016; CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2008). Devido à variedade e a complexidade de produtos químicos empregados no tingimento, essa etapa é a de maior impacto do ponto de vista ambiental, uma vez que entre os compostos químicos utilizados, os corantes apresentam o maior potencial poluidor (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016). Os corantes que não são fixados às fibras permanecem nos efluentes do processo (UEDA, 2006). Assim, as águas residuárias são de difícil tratamento, pois os corantes são moléculas orgânicas recalcitrantes, ou seja, são compostos orgânicos de difícil degradação, resistentes à digestão aeróbica e estáveis à luz, ao calor e a agente oxidantes (KYZAS; FU; MATIS, 2013; UNESP/REDEFOR, 2002). Além disso, os corantes podem sofrer degradação parcial,

levando a possível formação de substâncias mais tóxicas que os compostos dos corantes originais (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2008).

Os efluentes oriundos dessa indústria caracterizam-se por serem altamente coloridos devido à presença dos corantes usados durante o processo de tingimento (UEDA, 2006), apresentando uma carga orgânica moderada na qual a concentração de DBO pode variar de 200 a 1500 mg.L⁻¹, dependendo do tipo de tecido a ser tingido (NETO, 2014). Estima-se que de 10% a 60% das águas residuárias da indústria têxtil apresentam corantes devido à perda durante o processo de tingimento (BOUMAZA et al., 2015). Os corantes interferem nas atividades biológicas dos corpos d'água receptores, uma vez que causam mudanças na sua coloração, bloqueando a entrada de luz solar e dificultando a fotossíntese. Além disso, podem causar graves danos à saúde humana, como disfunção renal, reprodutiva, hepática e cerebral (PICCIN et al., 2017).

Uma das classes de corantes que representam maior risco à saúde e ao meio ambiente, são os corantes azóicos, caracterizados pela ligação -N=N- associada a grupos aromáticos. Grupo amplamente empregado, estima-se que a produção global seja de 1 milhão de toneladas ao ano (ELBANNA; MOHAMED; KHIDER, 2017). Dentre os diferentes tipos, os corantes azo são os mais comuns, mais de 3000 variedades existem atualmente, devido a sua estabilidade química e a diversidade de cores disponíveis quando comparado aos corantes naturais (SINGH; SINGH, 2017).

Métodos convencionais de tratamento de efluentes tais como precipitação, coagulação e oxidação química, além de técnicas biológicas, podem ser utilizados para remoção de corantes. Porém, todo processo deve ser avaliado, além de poder estar associado à geração de resíduos secundários (HUSSAIN, 2016).

As técnicas de tratamento baseadas em processos de coagulação, seguida por sedimentação, mostram-se ineficientes para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos (KUNZ et al., 2002). Os processos oxidativos, como o tratamento com ozônio, em alguns casos, pode conduzir à formação de resíduos secundários que apresentam maior grau de toxicidade (KUNZ et al., 1999). A fotocatalise heterogênea também consiste de um processo oxidativo que apresenta limitações em relação às fontes artificiais de radiação (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005). Os

processos de adsorção em carvão ativado comercial apresentam uma eficiência maior, contudo, ainda é um material de custo elevado (KUNZ et al., 2002). No caso de tratamentos de efluentes que buscam a degradação das espécies de interesse, os processos biológicos representados pelos sistemas de lodo ativado ganham destaque. Procedimento que consiste na agitação dos efluentes na presença de microrganismos e ar (BITTON, 2005), resulta em um grande volume de lodo com um grande teor de corante, o que impossibilita o reaproveitamento (MOREIRA, 2010).

Neste contexto, a adsorção é uma técnica que pode ser aplicada devido a sua simplicidade, eficácia e possibilidade de uso de um adsorvente de baixo custo, além da capacidade de tratar efluentes mais concentrados (RODRIGUES; DEMARCHI; CAMPOS, 2013). Trata-se de um processo que transfere a espécie de interesse para uma fase sólida, o que reduz a biodisponibilidade do contaminante (RIBAS et al., 2014). Os adsorventes podem ser regenerados após o processo de adsorção, podendo ser reutilizados (AREND, 2008).

2.2 SORÇÃO

O processo de separação por sorção se trata de um fenômeno físico-químico no qual uma substância se incorpora na superfície ou no interior de outra substância de estado distinto. O componente que está presente no fluido e que se acumula na superfície do material é chamado de sorbato; enquanto que a substância que recebe as moléculas do fluido é conhecida como sorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção ocorre quando as moléculas do fluido são retidas pelas forças que emanam da superfície de um sólido adsorvente. A superfície representa uma descontinuidade grosseira na estrutura do sólido, e os átomos na superfície têm forças intermoleculares que não são satisfeitas pelos átomos circundantes, como aqueles no corpo da estrutura. Estas forças responsáveis pela adsorção são do tipo Ligações de Hidrogênio e de Van der Waals (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

Quando as moléculas do sorbato incorporam no sorvente por interações de Van der Waals, trata-se de uma adsorção de natureza física, sendo chamada também de fisissorção. Por se tratar de forças fracas, o processo de separação pode ser facilmente revertido. A fisissorção é um fenômeno rápido, onde o adsorbato se deposita em camadas (MELLA et al., 2017). Já quando a separação ocorre a partir de

Ligações de Hidrogênio, o processo é conhecido como quimissorção, ou seja, a adsorção se dá por natureza química na qual ocorre o compartilhamento de elétrons. Isso acarreta em um processo muitas vezes irreversível. A quimissorção é restrita a apenas uma camada de moléculas da superfície (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

O motivo pelo qual determinados sólidos sejam caracterizados como adsorventes se dá pelo fato de poderem ser fabricados de forma que obtenham poros em sua estrutura, dando origem uma grande área de contato. Materiais adsorventes são utilizados principalmente com o objetivo de remover poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos, que apresentam resistência aos métodos de degradação biológica ou que não são removidos por métodos de tratamento físico-químicos (NASCIMENTO et al., 2014).

Apesar de ser um método difundido para o uso no tratamento de efluentes, a adsorção ainda é um procedimento de custo elevado e, em geral, os adsorventes utilizados são de difícil regeneração (FOO; HAMEED, 2014). Desta forma, é necessária a busca por materiais adsorventes alternativos eficazes e de baixo custo, utilizando, por exemplo, resíduos provenientes de indústrias ou de operação agrícola para melhorar a competitividade da técnica (COELHO et al., 2014). Visto que o processo de adsorção não depende de fontes de energia, a sua aplicação pode reduzir os custos operacionais do tratamento de efluentes, além de trazer benefícios ambientais pela sua eficiência na remoção de cor de efluentes industriais (NOURI et al., 2007).

2.3 PARÂMETROS DE ADSORÇÃO

Os parâmetros a serem avaliados no grau de adesão do fluido em um sólido são o tempo de contato entre adsorvente e adsorbato (cinética de adsorção), a dosagem de adsorvente, a concentração inicial de adsorbato (isoterma de adsorção), a temperatura durante a adsorção e o pH da solução. Outro fator importante é a superfície do sólido: quanto mais finamente estiver dividido o sólido, maior será a eficiência em adsorver as moléculas presentes no fluido.

2.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental (FERNANDES, 2005). O processo de adsorção consiste nas seguintes etapas:

- O transporte do adsorbato do seio do fluido para a superfície do sólido;
- A interação das moléculas do fluido com os sítios superficiais vazios;
- A migração das moléculas do fluido nos poros do sólido adsorvente;
- A interação do adsorbato com os sítios vazios na superfície interna do sólido.

A primeira etapa pode ser afetada pela concentração e pela agitação das moléculas do fluido. Portanto, um aumento na concentração de adsorbato pode aumentar a difusão da solução na superfície do sólido (SOARES, 1998).

Com o objetivo de verificar o mecanismo controlador do processo de adsorção, são empregados alguns modelos cinéticos. Entre eles destacam-se equação de Lagergren (1898), também chamada de pseudo primeira ordem, que foi a primeira equação utilizada para a adsorção de líquidos em sólidos baseada na capacidade de adsorção do sólido (PETRONI, 2004).

Esse modelo assume que a taxa de variação do soluto adsorvido com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio, q_e , e a quantidade q adsorvida em um tempo t qualquer, (SILVA, 2013). O modelo de pseudo primeira ordem é expresso de acordo com a Equação 2.1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot (q_e - q_t) \tag{2.1}$$

Onde k é a constante de velocidade em min^{-1} , q_e a concentração das moléculas de adsorbato no adsorvente no equilíbrio em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e q_t a concentração das moléculas de adsorbato no adsorvente no tempo t em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Integrando a equação nos limites $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, tem-se a Equação 2.2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - k \cdot t \quad (2.2)$$

Os valores de k podem ser determinados através da plotagem do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . Em muitos casos, a equação de Lagergren não se ajusta para toda faixa de tempo de contato, pois é aplicável apenas para os estágios iniciais de adsorção (SILVA, 2015).

As reações de pseudo segunda ordem assumem um processo de natureza química, envolvendo forças de valência ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato (HO; MCKAY, 1999). O modelo de segunda ordem é expresso pela Equação 2.3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Onde k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).

Integrando a equação nos limites $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, tem-se a Equação 2.4.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 \cdot t \quad (2.4)$$

Linearizando a Equação 2.4, tem-se a Equação 2.5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.5)$$

A taxa inicial de adsorção h ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$) pode ser dada pela Equação 2.6.

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (2.6)$$

A plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima de 1 caso o modelo cinético de pseudo segunda ordem for aplicável. Ainda nessa

plotagem, é possível definir os valores de q_e e k_2 através do intercepto e da inclinação da curva. Contrariamente ao modelo de pseudo primeira ordem, o modelo de pseudo segunda ordem prediz o comportamento da adsorção durante todo o tempo de processo (SILVA, 2015).

2.3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, ou seja, se a purificação requerida será obtida (COELHO et al., 2014). Além disso, fornecem uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá. As curvas de equilíbrio, como são conhecidas as isotermas, são críticas para a otimização do mecanismo de adsorção, para expressão das propriedades e das capacidades superficiais dos adsorventes (FOO; HAMEED, 2009).

Os dados de equilíbrio utilizados para a construção das isotermas podem ser obtidos por meio de experimentos realizados com o adsorbato em diferentes concentrações iniciais, em contato com uma quantidade fixa de adsorvente, em temperatura constante e por período de tempo previamente estabelecido para que seja assegurada a condição de equilíbrio (PETRONI, 2004). Isto é, quando o adsorbato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons migram do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante, ou seja, até que a concentração atinja o estado de equilíbrio (NASCIMENTO et al., 2014). Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio, é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e). Com isso, a partir dos dados experimentais, é possível definir uma relação da capacidade de adsorção (q_e) versus a concentração de soluto (C_e).

Como uma forma de determinar a melhor isoterma, pesquisadores demonstraram que dependendo da maneira como as equações isotérmicas são linearizadas, a distribuição do erro muda tanto para melhor quanto para pior (EL-KHAIARY, 2008). Com isso, métodos não-lineares podem ser a melhor maneira de obter o equilíbrio dos parâmetros isotérmicos (KUMAR; SIVANESAN, 2005). Os principais modelos utilizados para o presente estudo foram as Isotermas de Langmuir e de Freudlich.

Em 1916, Irving Langmuir apresentou um modelo de adsorção na qual assumiu que a superfície de um adsorbato possui um certo número de sítios vazios para que as moléculas do adsorvente possam se aderir. Assumiu também que as moléculas do adsorvente não interagem entre si e nem com o meio. O modelo é restrito às seguintes hipóteses (MOREIRA, 2008):

- Cada espécie adsorvida pode interagir unicamente com um sítio ativo na superfície.
- Não existe interação entre os íons adsorvidos.
- A adsorção é limitada a uma monocamada.
- Considera a superfície homogênea e composta por um único tipo de sítio.
- A energia de adsorção é constante e igual em qualquer ponto da superfície, e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas nas vizinhanças.

O modelo matemático de Langmuir calcula a constante q_m , que está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo, sendo expresso em massa (mg) do adsorbato por massa (g) de adsorvente, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície; e a constante que mede a afinidade adsorvente-adsorbato (b), relacionada com a energia livre de adsorção. Com isso, pode-se expressar o modelo de Langmuir pela Equação 2.7 (COELHO et al., 2014):

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (2.7)$$

Onde q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1}); q_m é uma constante que representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente; C é a concentração de equilíbrio do soluto no volume de solução (mg.L^{-1}); e b é uma constante que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção, sendo que valores elevados do parâmetro b indicam afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente.

Em 1907 Herbert Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas (MOREIRA, 2008). Modelo empírico que pode ser aplicado à sorção não ideal em superfícies heterogêneas, ou seja, sem

uniformidade na distribuição da energia de adsorção, além de predizer que a adsorção ocorre em multicamadas (LIMA, 2009). Os parâmetros empíricos do modelo são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. O modelo é expresso na Equação 2.8 (COELHO et al., 2014).

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.8)$$

Onde Q_e indica a quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1}); C_e representa a concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1}); a constante k_f , também conhecida como constante de Freundlich ($(\text{mg.g}^{-1}).(\text{L.mg}^{-1}).1/n$), é indicativa da extensão da adsorção e a constante n do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. O expoente n também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de n no intervalo de 2 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (COELHO et al., 2014).

A Equação 2.8 é frequentemente utilizada na sua forma linear, na qual se aplica logaritmo em ambos os lados da equação. Sua forma linearizada é representada pela Equação 2.9 (SODRÉ; LENZI; DA COSTA, 2001).

$$\log Q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (2.9)$$

A partir do gráfico de $\log Q_e$ versus $\log C_e$, é possível obter os valores de k_f e n , onde $\log k_f$ é o coeficiente linear e $1/n$ é o coeficiente angular da reta. Esses valores estão ligados à capacidade de adsorção do adsorvente e são adquiridos de forma empírica.

2.4 MATERIAIS ADSORVENTES

Somente quatro tipos de adsorventes tem dominado o mercado: carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada (YANG, 2003). O carvão ativado comercial se destaca por apresentar uma elevada área superficial devido a sua alta

porosidade, além de apresentar a possibilidade de regeneração (PEREIRA et al., 2013). Já as zeólitas possuem uma superfície interna extremamente grande devido a seu arranjo (SOARES, 2010). A sílica gel está entre os adsorventes inorgânicos mais utilizados devido a sua estabilidade térmica e mecânica, insolubilidade e não inchamento em meios orgânicos (MAGOSSÍ; DO CARMO, 2014). A alumina apresenta elevada área superficial, uma grande quantidade de grupos funcionais e adequado tamanho de poro (DE ARAÚJO, 2016). Contudo, o uso dos adsorventes comerciais passa a ser restrito devido ao custo. Para diminuir o valor do tratamento, busca-se adsorventes alternativos de baixo custo (FERREIRA, 2013).

Muitos trabalhos são realizados na busca por adsorventes alternativos como uma forma de diminuir os custos do processo de adsorção no tratamento de águas residuárias. Muitos destes buscam a utilização de materiais abundantes provenientes de resíduos industriais. Um dos principais segmentos da economia brasileira é constituído pelos setores de produção primária de alimentos, fibras, energia e agroindústria, sendo importante tanto no abastecimento interno como no quesito de exportação. Essas atividades geram resíduos que podem vir a causar sérios danos ambientais (SPADOTTO; RIBEIRO, 2006).

Na Tabela 2.1 são apresentados alguns estudos do grupo de pesquisa em materiais sorventes alternativos e seus contaminantes alvo.

Tabela 2.1 - Sorventes alternativos para o processo de tratamentos de efluentes e seus respectivos contaminantes alvo.

Sorventes alternativos	Contaminante alvo	Referência
Resíduo de couro <i>wet-blue</i>	Efluentes contendo corantes de curtumes	GOMES; PICCIN; GUTTERRES, 2015
Pelo de bovino	Corantes ácidos usados em curtumes	MELLA et al., 2017
Carvão ativado de lodo biológico de curtumes	Corantes ácidos usados em curtumes	PUCHANA-ROSETO et al., 2016a
Biomassa fúngica morta ou metabolicamente inativa	Corantes nos efluentes da indústria do couro	PUCHANA-ROSETO et al., 2016
Cepas fúngicas de fragmentos de madeira podre	Corantes Azo utilizados em curtumes	ORTIZ-MONSALVE et al., 2017

No contexto de geração de resíduos agroindustriais, o estado do Rio Grande do Sul se destaca pelo cultivo de videiras que concentra 64,3% da área vitícola nacional, apresentando um aumento de 0,64% na área cultivada de videiras no ano de 2016 (MELLO, 2017). No mesmo ano o estado apresentou a maior área cultivada, com cerca de 50.019 hectares, responsável por cerca de 90% da produção nacional de vinhos, sucos e derivados (MELLO, 2017), resultando em uma produção de 485,44 milhões de litros (IBRAVIN; SEAPI-RS; MAPA, 2017).

Os resíduos da indústria vinícola representam de 10% a 15% do total vinificado (HUBER; KOHN; MORSELLI, 2016), podendo ser estimado 20,07 a 30,11 milhões de toneladas de resíduos produzidos apenas no estado do Rio Grande do Sul. Atualmente, o bagaço de uva produzido pelas vinícolas é repassado para a alimentação de vacas leiteiras, uma vez que apresenta qualidade nutritiva sendo uma alternativa na produção de leite. Porém, isso acarreta em um custo de transporte para o produtor uma vez que o subproduto é perecível e necessita ser retirado imediatamente após o processamento (GALLON et al., 2014). Compete salientar também que o resíduo de vinícolas, principalmente o bagaço de uva *in natura*, quando disposto no solo como composto orgânico para as videiras, pode conter patógenos (fungos que atingem o sistema vascular de plantas) que poderão infectar o vinhedo, sendo uma prática não recomendada (SANHUEZA; SÔNEGO, 1993).

Com o desenvolvimento de tecnologia, torna-se possível a reutilização do bagaço de uva por ser uma fonte alternativa, barata e facilmente disponível. O bagaço de uva é o produto resultante da prensagem das massas vnicas, constituído pela película, sementes e restos de polpa de uva, representando de 12% a 15% em peso total do grão (PORTINHO, 2016; WENDLER, 2009). Esse material é composto de água, restos de açúcar, proteínas, lipídios, sais minerais, celulose e outras substâncias (SCHAFFER, 2015).

Na literatura encontram-se diversos usos para bagaço de uva. A partir dele é possível extrair compostos corantes, como as antocianinas, principalmente utilizados na indústria de alimentos (SCHAFFER, 2015); produzir bio-óleo a partir do processo de pirólise (DEMIRAL; AYAN, 2011); como adsorvente na remoção de fármacos de soluções aquosas (ANTUNES et al., 2012), na remoção de metais (FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007) e de corantes (GEÇIBESLER; TOPRAK, 2017).

Neste trabalho de conclusão de curso, bagaço de uva, resíduo sólido da agroindústria local, foi utilizado como material adsorvente alternativo para a remoção de corantes têxteis de soluções aquosas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão apresentadas as metodologias que foram aplicadas e os materiais utilizados na parte experimental. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) no Departamento de Engenharia Química da Universidade do Rio Grande do Sul.

3.1 MATERIAL ADSORVENTE

O material utilizado como adsorvente foi o bagaço proveniente da espécie *Vitis Vinífera*, incluindo as variedades Chardonnay, Riesling, e Pinnot Noir. Esse material foi fornecido por uma vinícola da serra gaúcha, não tendo sofrido ação química durante a etapa de esmagamento.

Esse processo que é realizado a partir do uso de máquinas conhecidas como desengaçadeira-esmagadeira, sendo essa responsável pelo esmagamento da uva, que consiste em romper a casca para a liberação da polpa (RIBEIRO, RODRIGUES, 2007). Nessa etapa ocorre a formação de resíduo constituído de engaos (ramificações do cacho de uva) e bagaços, sendo esse último composto pelas cascas, sementes e restos de polpa que ficaram aderidos à casca. O resíduo foi recolhido no período de safra da uva (janeiro) e refrigerado para conservação das propriedades.

Após a separação do engaço do bagaço, o resíduo foi seco em estufa a $60 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Posteriormente passou pelo processo de moagem a fim de transformar a amostra em um pó. Como forma de homogeneizar as partículas obtidas, o material foi peneirado e a faixa de 48-65 mesh foi escolhida para os ensaios seguintes.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O bagaço de uva foi caracterizado pelas técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Potencial Zeta, área superficial específica (método BET) e tamanho de poro (método BJH).

As medidas de Potencial Zeta foram realizadas em um equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd) para a caracterização do bagaço de uva. Para a realização da análise, as partículas de 50 mg de bagaço de uva foram suspensas em

10 mL de água ultrapura durante 20 minutos em um aparelho de ultrassom afim de evitar a formação de aglomerados. Posteriormente, o sobrenadante foi filtrado e analisado. O equipamento foi programado para realizar 100 corridas por leitura e em triplicata e os resultados considerados a partir da média dos valores obtidos.

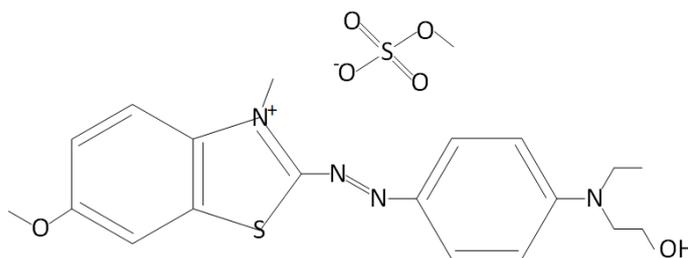
O Potencial Zeta é realizado para determinar a estabilidade da dispersão coloidal. Esse ensaio indica o grau de repulsão das partículas presente em uma solução que possuem cargas semelhantes (NGULUBE et al., 2017). De tal modo, colóides que apresentam baixo valor de potencial Zeta, tanto positivo como negativo, apresentam uma maior movimentação das partículas sob um dado campo elétrico, inibindo a sedimentação do material, sendo classificado como um potencial instável (HANAOR et al., 2012). O ponto na qual o potencial é zero, conhecido como ponto isoelétrico, ocorre quando há compensação de cargas positivas e negativas, sendo a repulsão eletrostática minimizada e as forças de Van der Waals passam a facilitar a aglomeração.

O espectro de FT-IR de uma amostra do bagaço de uva foi adquirido utilizando o espectrômetro (PerkinElmer, Spectrum Two model). Para a análise foi preparada uma pastilha de aproximadamente 1 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. O espectro foi obtido na faixa de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , em modo de transmitância, com 32 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução. A diluição a cerca de 10% de amostra foi efetuada em KBr.

3.3 ADSORBATO

O adsorbato utilizado neste trabalho foi um corante comercial têxtil, utilizado para fibras acrílicas, conhecido como Basic Blue 41 (2-[[4-Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl]azo]-6-methoxy-3-methylbenzothiazolium methyl sulfate), massa molar de $482,57\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$. CAS 12270-13-2. A estrutura molecular do corante se encontra na Figura 3.1 . Este corante apresenta pH de 3,5, densidade de $1,2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e carga catiônica. A solução estoque utilizada nos estudos de adsorção foi preparada a partir da diluição do corante em água destilada.

Figura 3.1 - Estrutura Molecular do corante Basic Blue 41. Fonte: adaptado de BASIC BLUE 41 (PUBCHEM.NCBI.NLM.NIH.GOV).



Como se observa na sua estrutura molecular, a ligação N=N caracteriza este corante como pertencente a classe dos azo-corantes.

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção do corante no bagaço foram realizados em tubos cônicos do tipo Falcon com capacidade de 15 mL. O material adsorvente permaneceu em contato com o adsorbato sob agitação em incubadora shaker (SL-223, Solab) pelo tempo e na temperatura estipulados para cada ensaio e, em seguida, a solução sobrenadante foi filtrada para a separação do bagaço de uva e analisada por espectroscopia molecular de absorção no UV-visível (Espectrofotômetro UV-Visível T80, PG Instruments Ltd) na faixa de comprimento de onda de 190 nm a 800 nm em de uma cubeta de quartzo.

A porcentagem de remoção de corante foi calculada conforme a Equação 3.1.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{\text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}}{\text{Concentração final}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Com isso, o cálculo dos fatores leva em consideração a média dos valores encontrados.

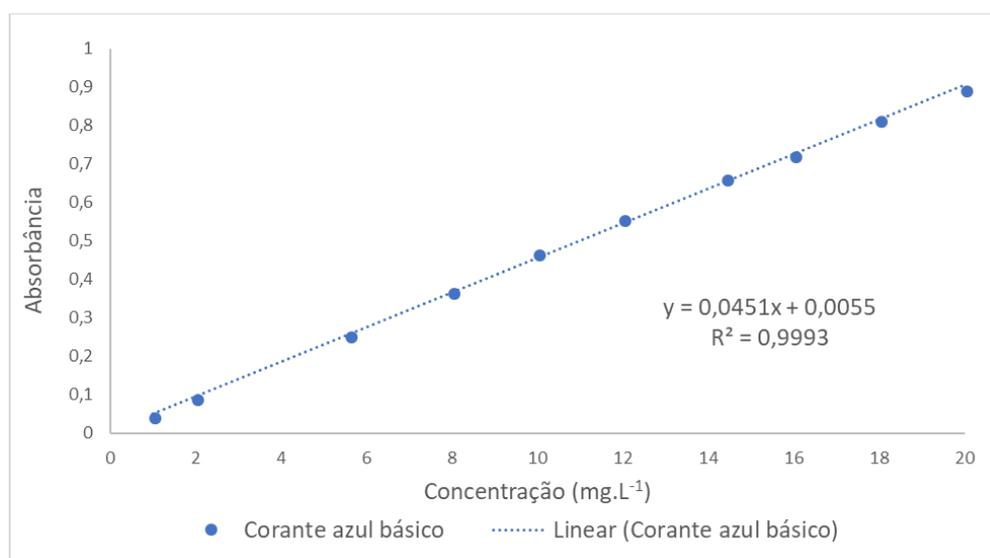
3.5 DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA SOLUÇÃO CORANTE

Para relacionar a absorbância de um composto medida em espectrofotômetro com a sua concentração é feita uma curva de calibração (PIMENTEL; NETO, 1996). As curvas de calibração são gráficos de absorbância lida no máximo comprimento de onda de cada composto no espectrofotômetro versus a concentração da solução de corante.

A curva de calibração foi preparada para o corante em estudo em uma faixa de concentração que respeita a linearidade da Lei de Beer (entre 10^{-3} e 10^{-6} M), na qual é possível relacionar a absorvância diretamente com a concentração. Para isso foram preparadas soluções de corante nas concentrações de 1, 2, 7, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20 mg.L^{-1} .

As leituras foram realizadas pelo método de espectrofotometria na região do visível, a partir do uso de cubetas de quartzo. A remoção do corante foi avaliada a partir da diferença entre a concentração inicial e a concentração final após a adsorção. A equação da Lei de Beer-Lambert foi utilizada para relacionar a absorvância medida com a concentração de corante (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007). A curva de calibração se encontra na Figura 3.2.

Figura 3.2- Curva de calibração do corante



3.6 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO pH

Para esse experimento a concentração inicial de corante foi 400 mg.L^{-1} , sendo testado nos seguintes valores de pH: 1,8; 3,41; 4,30; 5,44; 7,06; 8,08; 9,74; 10,59 e 11,63. O pH foi ajustado a partir da adição de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A medição do pH foi realizada com um medidor de pH de bancada (DM-22, Digimed).

Após o ajuste das soluções ácidas e básicas de corantes, foram adicionados 8 mg do bagaço seco a 8 mL de solução para cada valor de pH definido. Adsorvente

e adsorbato permaneceram em contato sob agitação em incubadora shaker por 4 horas a 200 rpm e 30°C. A solução sobrenadante foi filtrada e analisada em espectrofotômetro para determinar a remoção de corante em cada valor de pH.

3.7 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DO ADSORVENTE

Para a determinação da massa ótima de adsorvente a ser utilizada foram avaliadas seis soluções que continham diferentes quantidades de bagaço de uva para o mesmo volume adsorbato e concentração de corante de 400 mg.L⁻¹ no pH ótimo.

As quantidades utilizadas foram de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg de adsorvente para cada mL da solução de corante. As soluções permaneceram em contato com o bagaço por 4 horas a 200 rpm e 30°C sob agitação em shaker. Posteriormente, as amostras foram filtradas e foi analisada a remoção do corante em espectrofotômetro.

3.7.1 Análise estatística

A avaliação da significância da diferença entre as porcentagens de remoção ocorreu a partir da aplicação teste de Tukey. Este foi realizado no software STATISTICA 13 (Statsoft Inc., Tulsa, EUA), sendo as diferenças estatisticamente significativas quando $p < 0,05$.

3.8 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEMPO

Para a verificação do comportamento da adsorção ao longo do tempo, foram realizados testes com soluções de concentrações de corante constante de 400 mg.L⁻¹ e de 800 mg.L⁻¹, com a dosagem de adsorvente obtidos, e pH ótimo. Ocorreu a variação do tempo de interação entre adsorvente e adsorbato até atingir o equilíbrio da adsorção. As amostras foram filtradas para a leitura em espectrofotômetro na região do visível.

3.9 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE

A isoterma de adsorção foi construída nas condições ideais de pH, da dosagem de sólido adsorvente e do tempo de contato do adsorvente com adsorbato. Sendo assim, ocorreu apenas a variação da concentração do corante na solução, variando de 25 mg.L⁻¹ a 10.800 mg.L⁻¹. A concentração do corante foi determinada a partir do

espectrofotômetro na região do visível, sendo o comprimento de onda máximo do corante equivalente a 610 nm, obtido através de varredura.

A quantidade de soluto adsorvido por mg de adsorvente foi determinada através do balanço de massa representado na Equação 3.2.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m_s} \quad (3.2)$$

Onde, q_e indica a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_i é a concentração de soluto na solução inicial (mg.L^{-1}), C_e é a concentração de soluto na solução no equilíbrio (mg.L^{-1}), m_s é a massa de adsorvente utilizado (g) e V é o volume da solução de corante (L).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização do bagaço de uva e dos testes de adsorção com o corante.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

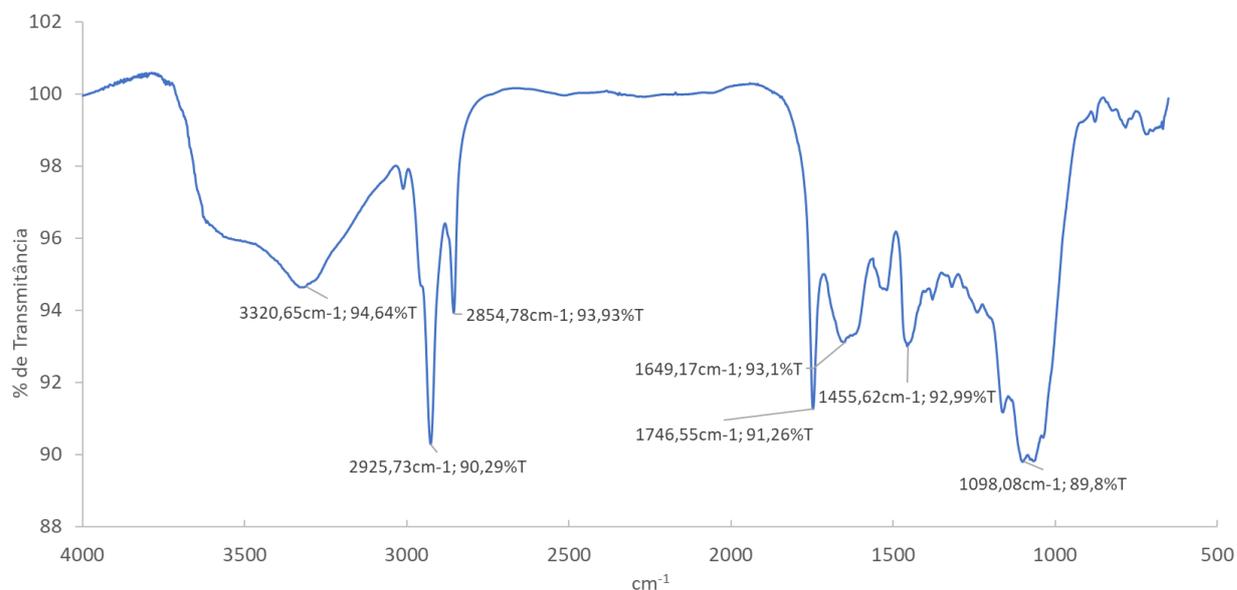
4.1.1 Potencial Zeta

Através da medida do potencial Zeta do bagaço de uva em seu pH natural, verificou-se que o mesmo apresentou um potencial Zeta de -28 ± 2 mV. Assim, o bagaço de uva possui característica aniônica, facilitando a adsorção de substâncias catiônicas por atração eletrostática.

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Por meio da técnica de FT-IR foi obtido o espectro de absorção do sólido para a identificação e/ou determinação de características estruturais presente no composto analisado, principalmente quanto aos grupos funcionais presentes na amostra. A Figura 4.1 apresenta o espectro de FT-IR do bagaço de uva.

Figura 4.1 - Espectro de FT-IR para o bagaço de uva.



No espectro de FT-IR para o bagaço verifica-se a existência de uma banda em $3320,65 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser associada a vibrações de ligações de O-H, como as existentes em grupos fenólicos (MONTEIRO, 2014). As bandas $2925,73 \text{ cm}^{-1}$ e

2854,78 cm^{-1} sugerem a presença de compostos alifáticos, sendo atribuído às vibrações de alongamento (DENG; LI; FU, 2010). O pico observado em 1746,55 cm^{-1} indica a ligação C=O de ácidos carboxílicos e ésteres correspondentes (BOSKOVIC; SCEPANOVIC; GRUDIC, 2015). A banda em 1649,17 cm^{-1} pode ser atribuída às ligações C-C de alongamento do anel aromático da lignina, e alongamento do grupo CO, correspondendo a carboxila de aldeídos e cetonas proveniente da lignina (FARINELLA et al., 2008). Este pico também pode indicar a deformação do OH da molécula de água. O pico referente a 1455,62 cm^{-1} indica a presença de OH presente em fenóis (NAYAK et al., 2016). A estrutura da lignina pode ser confirmada pelo C-O na faixa de 1098,08 cm^{-1} (FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007).

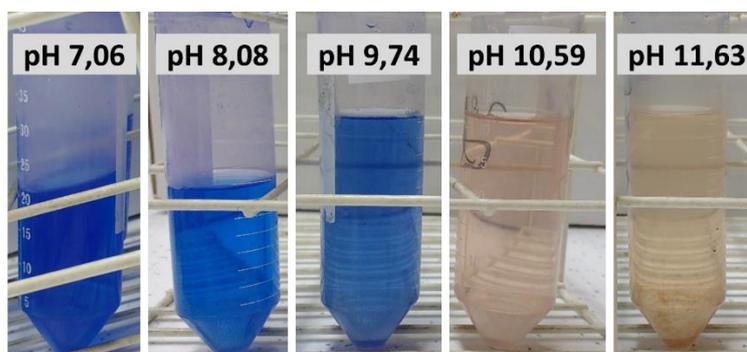
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.2.1 Determinação do pH ideal na adsorção

O pH pode afetar o processo de adsorção uma vez que o íon hidrogênio e o íon hidroxila são adsorvidos fortemente, prejudicando a adsorção de outros íons presentes na solução. A mudança de pH acarreta na dissociação de grupos funcionais nos sítios de superfície ativa do adsorvente (MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006).

Experimentos preliminares da adsorção do corante a partir do uso de bagaço de uva foram realizados nos seguintes valores de pH: 1,8; 3,41; 4,3; 5,44; 7,06; 8,08; 9,74; 10,59 e 11,63. Porém, durante o preparo das soluções de corante nos diferentes valores de pH, notou-se uma variação na coloração conforme ocorria o aumento da basicidade da solução, como pode ser observado na Figura 4.2.

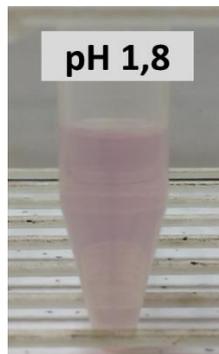
Figura 4.2 - Soluções do corante em diferentes valores de pH.



A mudança na cor da solução ocorreu para valores de pH acima de 8,08, sendo que a partir da solução de pH 10,59, ocorreu o depósito do corante e a mudança na coloração. Com esses indicativos, acredita-se que ocorra a degradação do corante e precipitação com o aumento do valor de pH.

Também foi observado que, o adsorvente quando em meio ácido, apresenta um sobrenadante com coloração rosada, como mostra a Figura 4.3.

Figura 4.3 - Coloração apresentada pelo bagaço de uva em solução de pH 1,8.

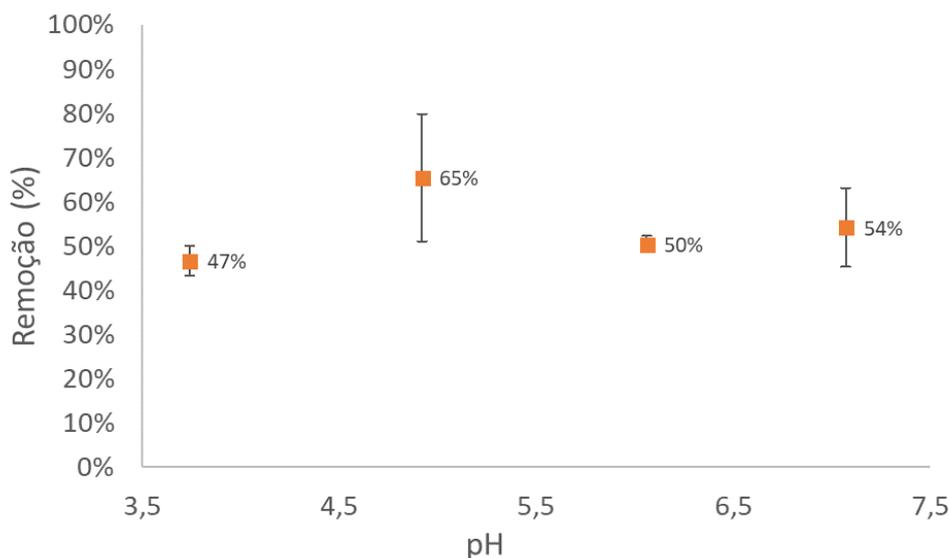


De acordo com estudos encontrados na literatura, em meio ácido, na faixa de pH 1 a 3, ocorre a protonação da estrutura do cátion *flavilium* que compõe a molécula antocianina (BORDIGNON JR et al., 2009). Com isso, em soluções ácidas a antocianina apresenta coloração avermelhada (LOPES et al., 2007).

Desta maneira, optou-se pela realização de novos testes de pH em uma faixa mais estreita, variando de valores 4 a 7 para a realização de testes de adsorção com o objetivo de evitar a degradação do corante e a interferência de componentes do bagaço. Os resultados do experimento no qual foram testados quatro valores de pH: 3,74; 4,92; 6,06 e 7,05, estão apresentados na Figura 4.4.

De acordo com a Figura 4.4, os sistemas de adsorção apresentaram remoção superior a 45%, sendo o menor valor no pH 3,74. Também se verifica que o ponto de maior percentual de remoção do corante foi em pH 4,92, o que apresentou uma remoção de 65%.

Figura 4.4 - Percentual de remoção do corante Azul Básico ($C_i = 400 \text{ mg.L}^{-1}$) pelo bagaço de uva ($C_{\text{adsorvente}} = 1 \text{ g.L}^{-1}$) em função do pH.

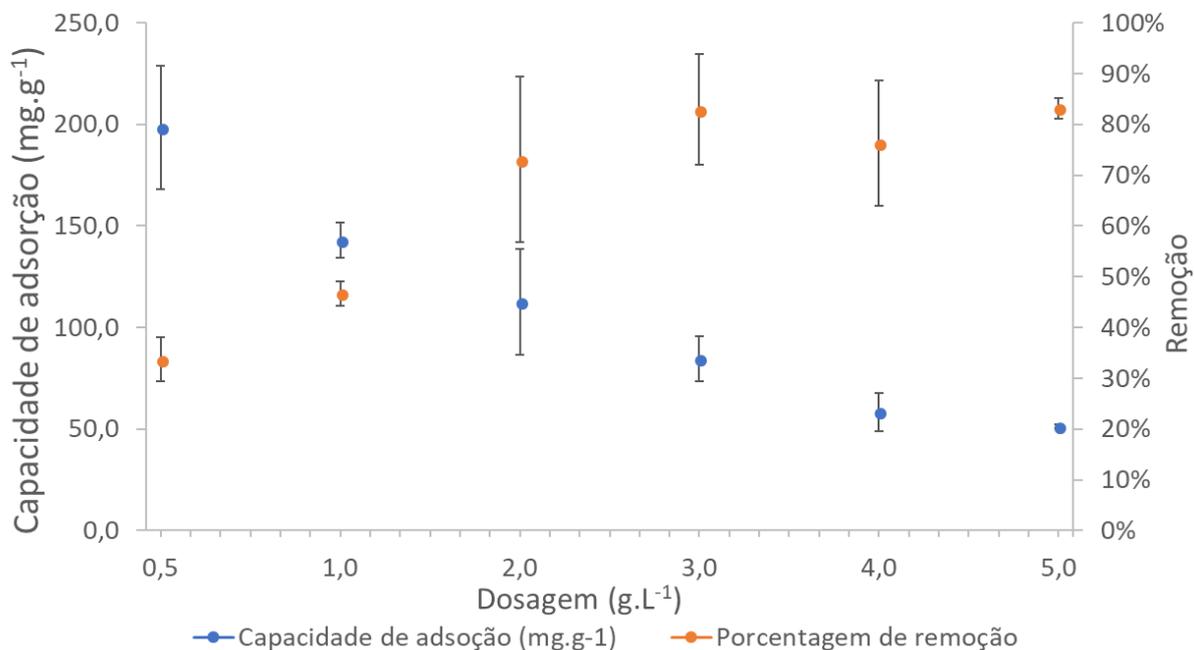


Desta maneira, pôde-se estabelecer o valor de pH 4,92 como ponto ótimo para adsorção do corante a partir do uso do bagaço de uva. Em comparação a outros trabalhos que analisaram a influência do pH na adsorção deste corante a partir do uso de outros adsorventes foi possível avaliar uma variação do valor de pH definido como ótimo. Para a adsorção do corante Azul Básico a partir do uso do caroço de azeitonas (BOUMAZA et al., 2015), o valor considerado ótimo foi o pH 8, na qual o fraco rendimento para soluções ácidas é explicado a partir do excesso de íons H^+ que competem com os grupos funcionais dos corantes pelos sítios de adsorção. Nesse trabalho também foi possível observar que com o aumento do pH para valores acima do considerado ótimo ocorre uma diminuição na porcentagem de adsorção do corante.

4.2.2 Determinação da dosagem de adsorvente

Este tipo de análise é fundamental para a otimização da quantidade de material adsorvente, evitando gastos desnecessários. Para a determinação da dosagem de bagaço de uva mais adequada para o presente estudo foram analisadas diferentes dosagens de adsorvente a fim de verificar o maior percentual de remoção de corante, com concentração inicial de 400 mg.L^{-1} . Também foi possível analisar a capacidade de adsorção (mg de soluto adsorvido por g de adsorvente). Os resultados da análise encontram-se na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Porcentagem de remoção e capacidade de adsorção do corante ($C_i = 400 \text{ mg.L}^{-1}$) em bagaço de uva em pH 5.



De acordo com a Figura 4.5 verifica-se a tendência geral de aumento do percentual de remoção com o aumento da dosagem do bagaço. O aumento na porcentagem pode ser atribuído ao acréscimo do número de sítios ativos disponíveis para adsorção. É possível perceber que os pontos de maior remoção do corante ocorreram nos ensaios de dosagem de 3 g.L^{-1} e 5 g.L^{-1} de adsorvente, que atingiram 83% de remoção.

Como forma de analisar os resultados obtidos de forma estatística foi aplicado o Teste de Tukey. O método consiste em comparar todos os possíveis pares de médias na qual se baseia a mínima diferença significativa (COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS - TESTE DE TUKEY, 2017). Os resultados adquiridos encontram-se na Tabela 4.1.

A partir dos resultados estatísticos adquiridos pelo Teste de Tukey, é possível observar que não há uma diferença estatística entre os valores de 2 g.L^{-1} , 3 g.L^{-1} , 4 g.L^{-1} e 5 g.L^{-1} , uma vez que a letra *a* se repete ao longo das concentrações analisadas. Ou seja, é possível constatar que não houve diferença na porcentagem de remoção com o aumento da dosagem do bagaço a partir de 2 g.L^{-1} .

Tabela 4.1 - Resultados da análise estatística a partir do Teste de Tukey para a análise da concentração de adsorvente.

Concentração (g.L ⁻¹)	Remoção (%)*
2	73 ±16a
3	83 ±11a
4	76 ±12a
5	83 ±2a

*Letras distintas na coluna indicam diferença estatística pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

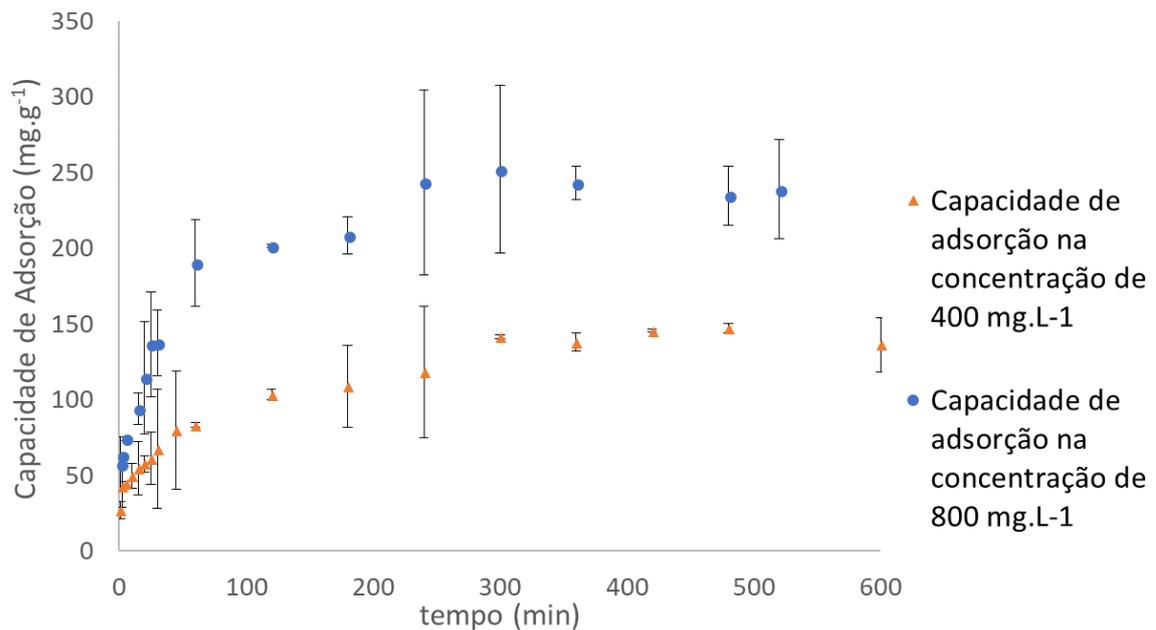
Avaliando a Figura 4.5, é possível observar a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da dosagem de bagaço, já que são grandezas inversamente proporcionais. Isso ocorre devido a proporção entre a quantidade de sítios ativos no bagaço e o corante presente na solução ser elevada. Já quando a dosagem de adsorvente é baixa, a capacidade de adsorção é maior, porém, ocorre rapidamente a saturação dos sítios ativos na superfície do adsorvente, resultando em uma baixa eficiência de remoção (SEKHAR et al., 2003).

Desta maneira, a partir da análise estatística de comparação das dosagens de adsorvente em função da porcentagem de remoção pôde-se definir a dosagem de 2,0 g.L⁻¹ de adsorvente como ponto ótimo para adsorção do corante a partir do uso do bagaço de uva, resultando em uma economia na quantidade de material adsorvente.

4.2.3 Cinética de adsorção

Este tipo de análise é crucial para aplicação eficiente do adsorvente. Os dados obtidos experimentalmente da adsorção advieram das concentrações de 400 mg.L⁻¹ e 800 mg.L⁻¹ de corante em bagaço de uva a 2 g.L⁻¹. Os dados adquiridos encontram-se na Figura 4.6.

Figura 4.6 - Capacidade de remoção do corante em função do tempo na adsorção em bagaço de uva para concentrações de 400 mg.L⁻¹ e 800 mg.L⁻¹, com dosagem do adsorvente de 2 g.L⁻¹.

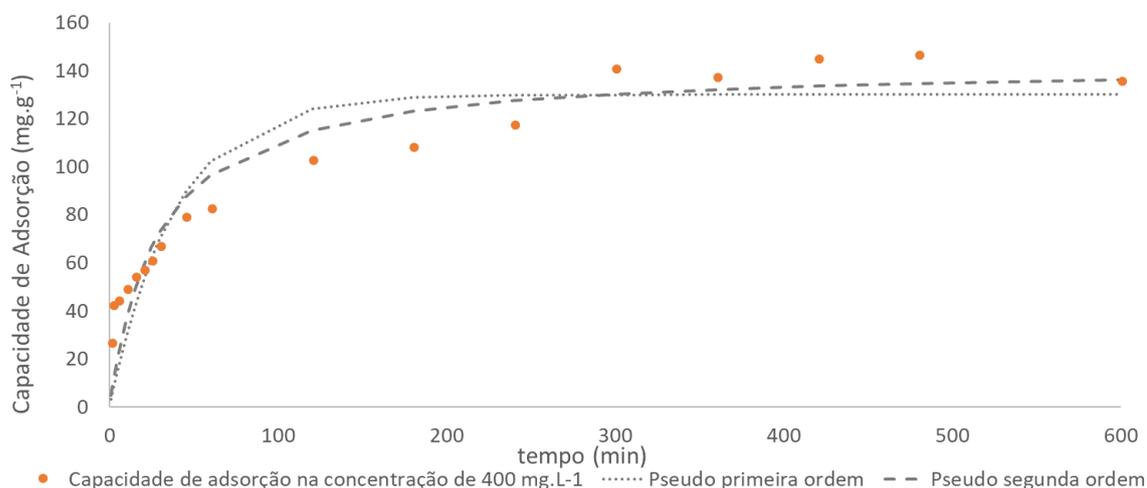


A partir da Figura 4.6 dos dados experimentais realizados para duas concentrações de corante, é possível observar que ambas apresentam o mesmo comportamento, com um aumento na capacidade de adsorção nos tempos iniciais. O equilíbrio é atingido em 300 minutos para a concentração de 400 mg.L⁻¹ e em 240 minutos para a concentração de 800 mg.L⁻¹, chegando a capacidade de adsorção de 141,3 mg.g⁻¹ e de 243,4 mg.g⁻¹ respectivamente. A solução de 800 mg.L⁻¹ apresentou valores maiores de q_e quando comparado com a solução de menor concentração. Isso ocorre devido ao fato de ter sido empregada a dosagem 2 g.L⁻¹ de bagaço para ambas as concentrações, uma vez que em concentrações mais baixas há uma menor disponibilidade de corantes para as moléculas serem adsorvidas. Fato que condiz com a equação, na qual a capacidade é diretamente proporcional a concentração inicial de corante e inversamente proporcional a massa de adsorvente.

Com o objetivo de caracterizar o mecanismo e a cinética de adsorção do corante têxtil a partir do uso do bagaço de uva, foram empregados dois modelos cinéticos: a cinética de pseudo primeira ordem (Equação 2.2) e a de pseudo segunda ordem (Equação 2.5). As equações foram aplicadas nos resultados coletados nas duas concentrações. Os dados adquiridos experimentalmente, juntamente com as curvas teóricas do ajuste para os dois modelos, encontram-se na Figura 4.7 para a

solução de concentração de 400 mg.L⁻¹. Os dados comparativos referentes à concentração de 800 mg.L⁻¹, encontram-se na Figura 4.8.

Figura 4.7 - Capacidade de adsorção pelo tempo na adsorção de corante (pH 5) em bagaço de uva e ajuste dos modelos cinéticos de Pseudo primeira ordem e de Pseudo segunda ordem, para a concentração de 400 mg.L⁻¹ e dosagem de 2g.L⁻¹ de bagaço.



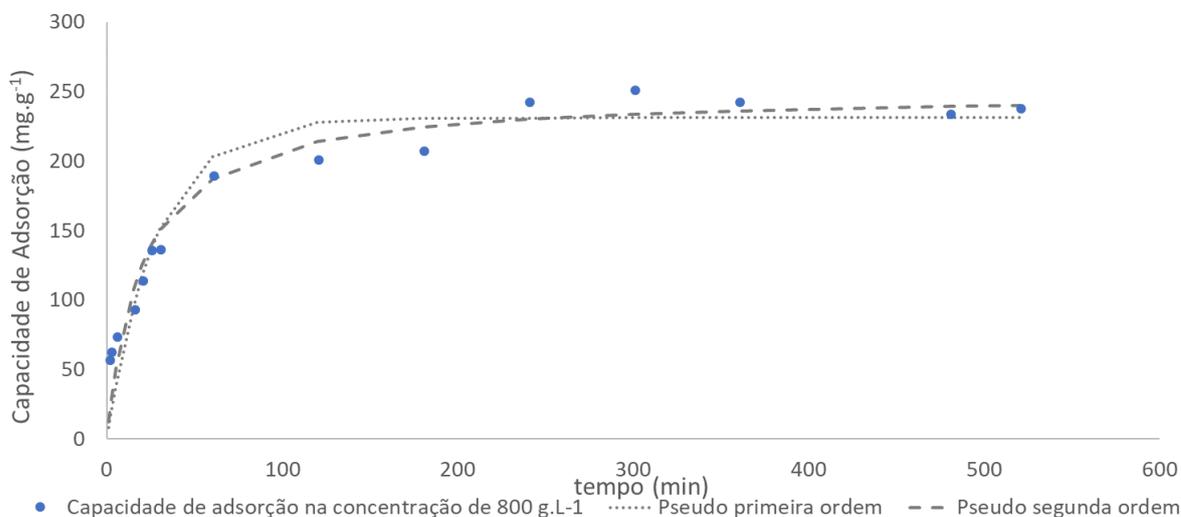
Pela Figura 4.7, é possível observar uma leve semelhança entre os valores experimentais e os modelos ajustados. Para uma melhor comparação, a Tabela 4.2 apresenta os parâmetros cinéticos e os coeficientes de determinação (R²) dos modelos aplicados.

Tabela 4.2 - Parâmetros dos ajustes dos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem aos dados experimentais para a concentração de 400 mg.L⁻¹.

Modelo de pseudo primeira ordem			Modelo de pseudo segunda ordem		
q_1 (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	q_1 (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²
130,1	0,0257	0,9518	142,7	0,0002	0,9795

A partir da comparação dos modelos com os dados experimentais, é possível observar que o modelo de pseudo segunda ordem representou melhor os dados referentes a concentração de 400 mg.L⁻¹ de corante. Além de expressar o coeficiente de determinação mais próximo de 1, obteve também o valor mais próximo de concentração de moléculas de adsorbato no adsorvente (142,7 mg.g⁻¹) do obtido experimentalmente (141,3 mg.g⁻¹).

Figura 4.8 - Capacidade de adsorção pelo tempo na adsorção de corante (pH 5) em bagaço de uva e ajuste dos modelos cinéticos de Pseudo primeira ordem e de Pseudo segunda ordem, para a concentração de 800 mg.L⁻¹ e dosagem de 2 g.L⁻¹ de bagaço.



Pela Figura 4.8, é possível observar uma maior semelhança entre os valores experimentais e os modelos ajustados do que os obtidos para as soluções de 400 mg.L⁻¹. Para uma melhor comparação, a Tabela 4.3 apresenta os parâmetros cinéticos e os coeficientes de determinação (R^2) dos modelos aplicados.

Tabela 4.3 - Parâmetros dos ajustes dos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem aos dados experimentais para a concentração de 400 mg.L⁻¹.

Modelo de pseudo primeira ordem			Modelo de pseudo segunda ordem		
q_1 (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_1 (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
231,0	0,03517	0,9535	249,1	0,0002	0,9802

A partir da comparação dos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem com os dados experimentais, é possível observar que o melhor ajuste dos dados referente a concentração de 800 mg.L⁻¹ de corante ocorreu para segundo modelo. Além de expressar um maior coeficiente de determinação, obteve-se também o valor mais próximo de concentração de moléculas de adsorbato no adsorvente (249,154 mg.g⁻¹) do obtido experimentalmente (243,07 mg.g⁻¹).

Em um estudo utilizando bagaço de uva como adsorvente de metais pesados (NAYAK et al., 2016), os autores constataram que o ambos os modelos cinéticos, de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, apresentaram o coeficiente de determinação elevado. Porém, o modelo de pseudo primeira ordem apresenta uma capacidade de adsorção mais próxima da obtida experimentalmente, evidenciando

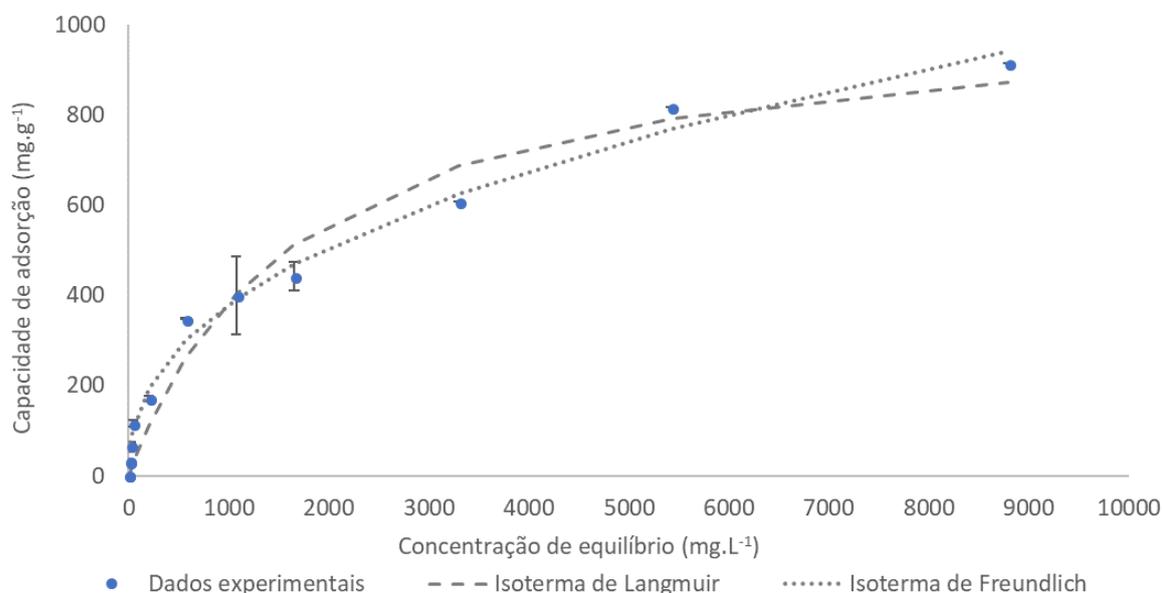
uma melhor aplicabilidade deste modelo para descrever a cinética de adsorção dos metais estudados.

4.2.4 Estudo das isotermas de adsorção

As isotermas são críticas para a otimização do mecanismo de adsorção, fornecendo uma estimativa da quantidade de soluto que é adsorvido pelo adsorvente. Os experimentos foram realizados em diferentes concentrações de corante, utilizando o valor de pH 5, que foi definido como um valor ótimo, e da dosagem do bagaço como sendo de 2 g.L^{-1} . A temperatura definida foi de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, com um tempo de contato de 10 horas, superior ao tempo encontrado para atingir o equilíbrio, de forma a garantir que este fosse atingido em concentrações altas do corante.

Com o objetivo de caracterizar os dados obtidos experimentalmente, foram utilizados dois métodos não-lineares: Langmuir e Freundlich. Para fins de comparação, as isotermas ajustadas usando os modelos mencionados estão representadas na Figura 4.9, juntamente com a isoterma obtida experimentalmente.

Figura 4.9 - Isoterma de adsorção do corante em bagaço de uva e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5, tempo de 10 horas e dosagem de adsorvente de 2 g.L^{-1} .



Analisando as isotermas apresentadas na Figura 4.9, é possível observar que a quantidade adsorvida não apresentou um patamar e, com isso, a quantidade adsorvida continua crescente com o aumento da concentração de equilíbrio. Característica que pode ser associada a isoterma de Freundlich, uma vez que esta é

utilizada para sistemas com superfície heterogênea, na qual ocorre adsorção em multicamadas (DOTTO et al., 2011). Para uma melhor comparação, a Tabela 4.4 apresenta os parâmetros obtidos e os coeficientes de determinação (R^2) dos modelos aplicados.

Tabela 4.4 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção a 30 °C.

Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	b (L.min ⁻¹)	R^2	n	k_f (L.min ⁻¹)	R^2
1041,561	0,001	0,971	2,395	21,255	0,993

Pela análise dos dados apresentados na Tabela 4.4, é possível observar que o modelo de Freundlich apresentou um maior coeficiente de determinação em comparação ao modelo de Langmuir. Além disso, é possível observar que a constante n tem como resultado um valor maior que 1, o que indica uma sorção favorável (CHOWDHURY et al., 2011). É possível verificar também que o coeficiente de determinação apresentou um resultado superior quando comparado ao valor da isoterma de Langmuir.

Em comparação a outros trabalhos que analisaram a capacidade de adsorção a partir do uso de diferentes resíduos como adsorvente do corante azul básico, foi possível avaliar o grau de eficácia de adsorção a partir do uso de bagaço de uva. Em estudos realizados a partir do uso da pupa do bicho da seda como adsorvente do corante sintético azul básico (NOROOZI et al., 2007), foi obtido uma capacidade de adsorção máxima de 555 mg.g⁻¹. Com base no uso de resíduos de milho, a capacidade foi de 75 mg.g⁻¹ (JIMÉNEZ; GONZÁLEZ; CID, 2005). Usando turfas como adsorvente (LIVERSIDGE et al., 1997), a capacidade de adsorção adquirida foi de 363 mg.g⁻¹. Sendo possível observar a superioridade na adsorção do bagaço de uva uma vez que este apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 1041,547 mg.g⁻¹.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram avaliadas as melhores condições do processo de adsorção de um corante têxtil azul básico em bagaço de uva. Os resultados adquiridos experimentalmente evidenciaram uma boa capacidade de adsorção do corante, tornando um processo viável para a remoção de cor de efluentes de tingimento.

Os estudos para a otimização do processo iniciaram com os ensaios de pH. Os resultados obtidos demonstraram que o melhor índice de remoção ocorreu em faixa ácida no valor de pH 5, na qual ocorreu uma remoção de 65%. Na avaliação da dosagem de material adsorvente, observou-se que as dosagens usadas apresentaram porcentagens de remoção semelhantes. Como forma de comparação dos resultados obtidos, foi aplicado o Teste de Tukey com o objetivo de verificar a diferença entre os valores. Com isso, concluiu-se que não há uma diferença estatística entre as quantidades usadas de adsorvente, optando-se pela dosagem de 2 g.L^{-1} como forma de economizar no uso de material adsorvente.

No estudo da cinética de adsorção, verificou-se que o modelo de pseudo segunda ordem se ajustou adequadamente aos dados experimentais, para as concentrações de corante de 400 mg.L^{-1} e 800 mg.L^{-1} . O equilíbrio foi atingido em 300 minutos para a solução de menor concentração, enquanto que para a solução de maior concentração o equilíbrio foi atingido em torno de 240 minutos.

Na análise das isoterma de adsorção, foi possível constatar que os dados experimentais seguiram o modelo de Freundlich. Ainda, o parâmetro n do modelo apresentou valor maior que 1, indicando o uma sorção favorável do corante a partir do uso de bagaço de uva como adsorvente. Além disso, quando comparado com outros materiais para a adsorção do corante têxtil, o bagaço de uva apresenta uma capacidade máxima superior de adsorção de $1041,547 \text{ mg.g}^{-1}$.

A partir deste trabalho, pode-se concluir que o bagaço de uva, um resíduo da agroindústria, se mostrou um possível adsorvente alternativo para remoção do corante têxtil em soluções aquosas. Desta maneira, foi possível verificar os parâmetros de adsorção adequados para o uso de bagaço de uva, aumentando seu ciclo de vida e auxiliando na remoção de cor de efluentes de tingimento.

REFERÊNCIAS

ABIT. **Perfil do Setor**. 2017. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 30 mar. 2018.

ALMEIDA, Érica Janaina Rodrigues De; DILARRI, Guilherme; CORSO, Carlos Renato. **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes** Projeto Qualidade da Água - Conexão Água Rio Claro - SP, 2016.

ANTUNES, Márjore et al. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 114–121, 2012.

AREND, Luiz Guilherme. **Reciclagem de polipropileno pós-consumo para a produção de Material Adsorvente**. 2008. Universidade de Santa Cruz do Sul, 2008.

Basic Blue 41 (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov). Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Basic_blue_41#section=3D-Conformer>. Acesso em: 20 maio. 2018.

BITTON, Gabriel. **Wastewater Microbiology**. 3ª edição ed. Florida.

BORDIGNON JR, Celso Luiz et al. Influência do pH da solução extrativa no teor de antocianinas em frutos de morango Influence of the extraction solution pH on the content of anthocyanins in strawberry fruits. v. 29, n. 1, p. 183–188, 2009.

BOSKOVIC, Ivana; SCEPANOVIC, Jelena; GRUDIC, Vasilinka. REMOVAL OF CADMIUM (II) FROM AQUEOUS SOLUTION USING FERMENTED GRAPE. v. 21, n. 2, p. 285–293, 2015.

BOUMAZA, Salim et al. **Removal of dyes by an integrated process coupling adsorption and photocatalysis in batch mode**. v. 41

CERVANTES, Thiago N. M.; ZAIA, Dimas A. M.; SANTANA, Henrique De. Estudo da Fotocatálise Heterogênea sobre Ti/TiO₂ na Descoloração de Corantes Sintéticos. **Química Nova**, v. 9, n. November 2014, p. 2423–2428, 2008.

CHOWDHURY, Shamik et al. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 159–168, 2011.

COELHO, Gustavo Ferreira et al. Uso De Técnicas De Adsorção Utilizando Resíduos Agroindustriais Na Remoção De Contaminantes Em Águas. **Journal of Agronomic Sciences**, n. 3, p. 291–317, 2014.

COLERATO, Maria. **A Moda NÃO É a segunda indústria que mais polui o Meio Ambiente**. 2017. Disponível em: <<https://www.modifica.com.br/moda-segunda-industria-poluente-sustentabilidade/#.WykUgadKhQI>>. Acesso em: 18 jun. 2018.

DALLAGO, Rogério Marcos; SMANIOTTO, Alessandra; OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves De. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433–437, 2005.

DE ARAÚJO, Nayonara Karolynne Costa. **Estudo da eficiência dos adsorventes Al₂O₃ e Fe/Al₂O₃ para remoção de BTX presente em água contaminada com gasolina**. 2016. Universidade Federal do Rio grande do Norte, 2016.

DEMIRAL, Ilknur; AYAN, Emine Asli. Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 4, p. 3946–3951, 2011.

DENG, Xiang-hong; LI, Shu-duan; FU, Hui. Inhibition by Jasminum nudiflorum Lindl . leaves extract of the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid solution. p. 1641–1649, 2010.

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

ECYCLE, Equipe. **No Title**. 2014. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/component/content/article/63-meio-ambiente/2004-corantes-roupas-azo-corantes-tingimento-camisetas-o-que-sao-ligacao-azoico.html>>. Acesso em: 16 maio. 2018.

EL-KHAIARY, Mohammad I. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 1, p. 73–87, 2008.

ELBANNA, Khaled; MOHAMED, Osama; KHIDER, Manal. ScienceDirect evidence for the adverse effects of food azo dyes on rats. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 25, n. 3, p. 667–680, 2017.

FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 10, p. 1940–1946, 2007.

FARINELLA, N. V et al. Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. [s. l.], v. 154, p. 1007–1012, 2008.

FERNANDES, Roseli. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2005.

FERREIRA, Fernanda Teixeira. **Adsorção do corante Amarelo Tartrazina utilizando Carvão Ativado e Casca de Arroz**. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 54–60, 2009.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, p. 2–10, 2014.

GALLON, Isaias et al. Destino e Análise do Uso Alternativo do Resíduo Bagaço de Uva na Cadeia do Agronegócio. **Simpósio internacional de inovação em cadeias produtivas do agrone**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2014.

GEÇIBESLER, İbrahim Halil; TOPRAK, Mahmut. Azure A Removal from Aqueous System Using Natural and Modified (Grape Stalk and Pomegranate Peel) Adsorbents. **Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A - Physical Sciences**, v. 87, n. 2, p. 171–179, 2017.

GOMES, C. S.; PICCIN, J. S.; GUTTERRES, M. Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 98–106, 2015.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HUBER, Ana Cláudia Kalil; KOHN, Rosete Aparecida G.; MORSELLI, Tânia Beatriz. Utilização de Resíduos de Vinícolas para Vermicompostagem e Produção de Mudanças de Alface. **Revista Científica Rural**, v. 18, n. 1, p. 108–117, 2016.

IBRAVIN; SEAPI-RS; MAPA. **CADASTRO VINÍCOLA Elaboração de Vinhos e Derivados no Rio Grande do Sul -2006 a 2017**.

JIMÉNEZ, M. M. Dávila; GONZÁLEZ, M. P. Elizalde; CID, A. A. Peláez. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 254, n. 1–3, p. 107–114, 2005.

KUMAR, K. Vasanth; SIVANESAN, S. Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, n. 1–3, p. 198–201, 2005.

KUNZ, Airton et al. a values are also described. Keywords: ozonization system; laboratory scale; K. v. 22, n. Adc 0808, p. 425–428, 1999.

KUNZ, Airton et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

KYZAS, George Z.; FU, Jie; MATIS, Kostas A. The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters. p. 5131–5158, 2013.

LIMA, Ari Clecius Alves De. **ADSORÇÃO DE ÂNIONS PRESENTE EM EFLUENTE USANDO PÓ DA CASCA DE COCO VERDE MODIFICADO**. 2009. UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, 2009.

LIVERSIDGE, R. M. et al. Removal of Basic Blue 41 dye from aqueous solution by linseed cake. **Process Biochemistry**, v. 32, n. 6, p. 473–477, 1997.

LOPES, Toni Jefferson et al. ANTOCIANINAS : UMA BREVE REVISÃO DAS CARACTERÍSTICAS. p. 291–297, 2007.

MAGOSSI, M. S.; DO CARMO, D. R. **Síntese e caracterização da Sílica Gel**

organofuncionalizada com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT). Cuiabá.

MALL, Indra D.; SRIVASTAVA, Vimal C.; AGARWAL, Nitin K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash - Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 3, p. 210–223, 2006.

MELLA, B. et al. Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 137–145, 2017.

MELLO, Loiva Maria Ribeiro De. **Panorama da produção de uvas e vinhos no Brasil.** 2017. Disponível em: <<http://www.revistacampoenegocios.com.br/panorama-da-producao-de-uvas-e-vinhos-no-brasil/>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

MONTEIRO, Mariana Vieira Casanova. **Avaliação da estabilidade do extrato de bagaço de uva para aplicação como inibidor de corrosão.** 2014. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

MOREIRA, Danna Rodrigues. **DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES NATURAIS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA DANNA.** 2010. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010.

MOREIRA, Sarah de Abreu. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ DEPARTAMENTO, 2008.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira Do et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

NAYAK, A. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Development of a green and sustainable clean up system from grape pomace for heavy metal remediation. **Biochemical Pharmacology**, v. 4, n. 4, p. 4342–4353, 2016.

NETO, Henrique Martins. **Tratamento de efluentes nas indústrias têxteis.**

NGULUBE, Tholiso et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals : A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35–57, 2017.

NOROOZI, B. et al. Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 167–174, 2007.

NOURI, Loubna et al. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 1, p. 115–125, 2007.

ODY, Daniel Augusto. **Remoção de corantes têxteis de efluentes por adsorção com carvão ativado.** 2014. UFRGS, 2014.

ORTIZ-MONSALVE, Santiago et al. Biodecolourisation and biodegradation of leather dyes by a native isolate of *Trametes villosa*. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 437–451, 2017.

PEREIRA, F. A. V et al. **Avaliação de adsorventes comerciais para a remoção de compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel comercial** COBEQ 2014, , 2013.

PETRONI, Sérgio Luis Graciano. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. 2004. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2004.

PICCIN, Jeferson S. et al. Mass transfer models for the adsorption of Acid Red 357 and Acid Black 210 by tannery solid wastes. **Adsorption Science & Technology**, v. 35, p. 300–3016, 2017.

PIMENTEL, Maria Fernanda; NETO, Benício de Barros. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 268–277, 1996.

PORTINHO, Rodrigo. **Aproveitamento Do Engaço Da Uva Para Remoção De Cafeína Por Adsorção**. 2016. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2016.

PUCHANA-ROSETO, M. J. et al. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 504, 2016. a.

PUCHANA-ROSETO, Mayerly Johana et al. Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, 2016. b.

RIBAS, Marielen C. et al. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. v. 248, p. 315–326, 2014.

RIBEIRO, Daniela; RODRIGUES, Catarina. **Vinho Tinto**. Embrapa In ed. Brasília.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. **Chemical engineering plant design**. 2002. Bath Press, Bath, 2002.

RODRIGUES, Antonio; DEMARCHI, Carla Albertina; CAMPOS, Mayara. Journal of Environmental Chemical Engineering Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan – Fe (III) -crosslinked : Batch and fixed-bed studies. v. 1, p. 1350–1358, 2013.

SANHUEZA, Rosa Maria Valdebenito; SÔNEGO, Olavo Roberto. **Descrição e Recomendações de Manejo da Fusariose da Videira (*Fusarium oxysporum* f. sp. *herbemontis*)** Bento Gonçalves Centro Nacional de Pesquisa de Uva e Vinho - CNPUV, , 1993.

SCHAFFER, Naihana. **Caracterização De Resíduos Vitivinícolas E Compostos Orgânicos Comerciais Da Serra Gaúcha**. 2015. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL FACULDADE, 2015.

SCOPUS. **Search (www.scopus.com)**. 2018. Disponível em: <<https://www.scopus.com>>. Acesso em: 19 jun. 2018.

SEKHAR, K. Chandra et al. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. v. 7516, n. January, 2003.

SILVA, Ariane Torquato Da. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de Pinus elliottii como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. 2013. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO, 2013.

SILVA, Naiana Pommerening Da. **Utilização de diferentes materiais como adsorventes na remoção de nitrogênio amoniacal**. 2015. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA, 2015.

SINGH, Pradeep Kumar; SINGH, Ram Lakan. Bio-removal of Azo Dyes : A Review Harmful Effect of Azo Dyes Biological Methods of Decolorization and. **Internacional Journal of Applied Sciences and Biotechnology (IJASBT)**, v. 5, p. 108–126, 2017.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6° edição ed. Belmont. v. 53

SOARES, Fernanda Santiago chaves. **Caracterização e Aplicação de Zwólitas Naturais**. 2010. Universidade Federal de São Carlos, 2010.

SOARES, Jose Luciano. **Remoção De Corantes Têxteis Por Adsorção Em Carvão Mineral Ativado Com Alto Teor De Cinzas**. 1998. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 1998.

SODRÉ, Fernando Fabríz; LENZI, Ervim; DA COSTA, Antonio Carlos Saraiva. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Quimica Nova**, v. 24, n. 3, p. 324–330, 2001.

SPADOTTO, Cláudio A.; RIBEIRO, Wagner C. **Gestão De Resíduos Na Agricultura**. 1. ed. Botucatu: Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestais, 2006.

UEDA, Ana Cláudia. **Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos**. 2006. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

UNESP/REDEFOR. Poluentes Orgânicos Recalcitrantes ou Persistentes. In: UNESP/REDEFOR (Ed.). p. 1–20.

WENDLER, Daiana Fiorentin. **Sistema de gestão ambiental aplicado a uma vinícola : um estudo de caso**. 2009. Universidade Federal de Santa Maria, 2009.

YANG, Ralph T. **Adsorbents - Fundamentals and Applications**. New Jersey.