



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



Biossorção de corantes catiônicos utilizando biomassa residual de microalgas

Autor: Lucas Ortencio Ferreira

Orientadora: Mariliz Gutterres Soares

Co-orientadora: Juliana Tolfo da Fontoura

Porto Alegre, janeiro de 18

Sumário

Sumário	II
Agradecimentos	IV
Resumo	V
Lista de Figuras	VI
Lista de Tabelas	VII
Lista de Abreviaturas e Siglas	VIII
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Corantes	3
2.1.1 Corantes catiônicos	4
2.2 Processos de remoção de corantes	4
2.3 Adsorção	5
2.3.1 Materiais adsorventes	5
2.3.2 Biomassa residual de microalgas	6
3 Materiais e Métodos	7
3.1 Solução e Reagentes	7
3.1.1 Rodamina B	7
3.1.2 Vermelho Safranina	7
3.2 Preparação do adsorvente e caracterização	8
3.2.1 FTIR	8
3.2.2 Potencial Zeta	8
3.2.3 BET e BJH	8
3.3 Ensaio de adsorção	8
3.3.1 Estudo do pH	8
3.3.2 Estudo da dosagem	9
3.3.3 Estudo da cinética	9
3.3.4 Estudo da isoterma	10
3.3.5 Estudos termodinâmicos	11
4 Resultados	12
4.1 Caracterização do bioadsorvente	12
4.1.1 Identificação dos grupos funcionais por FTIR	12
4.1.2 Análise em Estéreo microscópio	13
4.1.3 Determinação do Ponto de Carga Zero	14
4.1.4 Determinação da Área superficial específica (BET) e da distribuição do tamanho dos poros (BJH).	14
4.2 Efeito do pH	16
4.3 Efeito da dosagem do bioadsorvente	17
4.4 Cinética de adsorção	18
4.5 Isotermas de adsorção	21
4.6 Estudos termodinâmicos	23

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

25

6 Referências

27

Apêndice A

32

Agradecimentos

À Professora Mariliz Gutterres, pela oportunidade de fazer parte do LACOURO e de seu grupo de pesquisa como estagiário e IC durante meus últimos meses na graduação e pela orientação durante o trabalho.

À Doutora Juliana Tolfo, pela ideia do tema do trabalho e por toda a ajuda, apoio e amizade ao longo do trabalho. Aprendi muito com seus ensinamentos e dicas ao longo dos experimentos, conhecimentos e valores que certamente vou levar para a minha vida profissional.

À minha família, meus pais e meus irmãos, pelo apoio emocional, financeiro e moral ao longo da graduação e por acreditarem em mim mesmo nos momentos mais difíceis.

A todos os meus amigos que encontrei ou reencontrei na universidade, pelas conversas descontraídas, pela amizade, apoio nos momentos felizes e tristes do curso, os jogos de truco e as idas ao Speedy ou no Pastel do Uruguaio para realizar uma ótima refeição.

A todos os demais membros do LACOURO, pela amizade, apoio e ensinamentos durante esta reta final da minha graduação.

À Speedruns Brasil, pelas amizades que formei e pelo valioso entretenimento prestado na segunda metade da graduação.

Ao LACOURO e ao Departamento de Engenharia Química de UFRGS por toda a estrutura oferecida para a realização do trabalho.

Aos demais colegas do curso e familiares.

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo testar o uso da biomassa residual de microalgas (BRM) como um adsorvente alternativo na remoção de corantes catiônicos. O resíduo da microalga *Scenedesmus sp.* foi obtido após a extração de seus lipídios para a produção de biocombustível. A biomassa foi caracterizada pelas técnicas analíticas de FTIR, Potencial Zeta, BET e BJH. Os experimentos foram realizados usando soluções aquosas dos corantes Rodamina B (RB) e Vermelho Safranina (VS) e os estudos seguiram com a variação de diferentes parâmetros do processo de adsorção, como o pH (2,0 – 11,0), dosagem de adsorvente (0,005 – 0,050 g), tempo de contato (0 – 1320 min), temperatura (25 – 40 °C) e concentração de corante (200 – 1500 mg.L⁻¹). Diferentes modelos foram testados para avaliar o mecanismo cinético da adsorção, em concentrações de corante de 200 e 400 mg.L⁻¹, onde o modelo de ordem geral apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais. O modelo da isoterma de Freundlich foi o que melhor de correlacionou com os resultados de equilíbrio do processo de adsorção para ambas as temperaturas em estudo. A capacidade de remoção máxima (Q_{max}) para o corante RB foi de 102 mg.g⁻¹ para 25 °C e de 129 mg.g⁻¹ para 40 °C. Para o corante VS, a maior Q_{max} foi de 301 mg.g⁻¹ para 25 °C e de 353 mg.g⁻¹ para 40 °C. Segundo os parâmetros termodinâmicos, a adsorção de ambos os corantes pela BRM foi um processo espontâneo, endotérmico e através do fenômeno da fisissorção. Logo, a biomassa residual de microalgas mostrou ser um material promissor para uso em biossorção de corantes catiônicos em meio aquoso.

Palavras-chave: adsorção, corantes, biomassa de microalgas desengorduradas. *Scenedesmus sp.*, Vermelho Safranina, Rodamina B, biossorção.

Lista de Figuras

- Figura 1.** Estrutura química dos corantes a) Rodamina B e b) Vermelho Safranina 4
- Figura 2.** Espectro de infravermelho na região entre 4000 cm^{-1} e 700 cm^{-1} do bioissorvente antes da adsorção (BRM) e após a adsorção dos corantes Rodamina B (BRM+RB) e Vermelho Safranina (BRM+VS). 12
- Figura 3.** Microscopia eletrônica de varredura, ampliado em 2x, para o bioissorvente BRM (a) antes da adsorção (BRM) e após a adsorção dos corantes (b) Rodamina B e (b) Vermelho Safranina. 13
- Figura 4.** Curva do Potencial Zeta para o bioissorvente BRM em função do pH. 14
- Figura 5.** (a) isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poros do bioissorvente BRM. 15
- Figura 6.** Efeito do pH da solução no processo de adsorção dos corantes (a) Rodamina B e (b) Vermelho Safranina pelo bioissorvente BRM. 17
- Figura 7.** Efeito da dosagem do adsorvente de biomassa residual de microalgas para adsorção dos corantes (a) RB e (b) VS. 18
- Figura 8.** Modelos cinéticos de adsorção do corante Rodamina B pelo bioissorvente BRM nas concentrações iniciais de (a) $200,0\text{ mg.L}^{-1}$ e (b) $400,0\text{ mg.L}^{-1}$. Condições: pH inicial, 6,0; temperatura, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; massa adsorvente, 0,04 g. 19
- Figura 9.** Modelos cinéticos de adsorção do corante Vermelho Safranina pelo bioissorvente BRM nas concentrações iniciais de (a) $200,0\text{ mg.L}^{-1}$ e (b) $400,0\text{ mg.L}^{-1}$. Condições: pH inicial, 10,0; temperatura, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; massa adsorvente, 0,005 g. 20
- Figura 10.** Isotermas de adsorção do corante Rodamina B pelo bioissorvente BRM nas temperaturas de (a) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Condições: pH inicial, 6,0 e massa adsorvente, 0,04g. 21
- Figura 11.** Isotermas de adsorção do corante Vermelho Safranina pelo bioissorvente BRM nas temperaturas de (a) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Condições: pH inicial, 10,0 e massa adsorvente, 0,005 g. 22
- Figura A1.** Curva de calibração para a quantificação do corante (a) Rodamina B e (b) Vermelho Safranina em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS no comprimento de onda de 550 nm e 520 nm, respectivamente. 32

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tecnologias de tratamento para a remoção de corantes envolvendo processos físicos e/ou químicos	5
Tabela 2. Propriedades físicas e químicas do adsorvente	15
Tabela 3. Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante Rodamina B pelo bioissorvente BRM. Condições: temperatura 25 °C; pH 6,0 e massa de adsorvente 0,04 g	19
Tabela 4. Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante Vermelho Safranina pelo bioissorvente BRM. Condições: temperatura 25 °C; pH 10,0 e massa de adsorvente 0,005 g	20
Tabela 5. Parâmetros isotérmicos para a adsorção do corante Rodamina B pelo bioissorvente BRM. Condições: pH 6,0 e massa de adsorvente 0,04 g	22
Tabela 6. Parâmetros isotérmicos para a adsorção do corante Vermelho Safranina pelo bioissorvente BRM. Condições: pH inicial, 10,0 e massa adsorvente, 0,005 g	23
Tabela 7. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante Rodamina B pelo bioissorvente BRM	23
Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante Vermelho Safranina pelo bioissorvente BRM	23
Tabela 9. Comparação de diferentes adsorventes para a remoção de corantes	24

Lista de Abreviaturas e Siglas

BRM	Biomassa residual de microalgas
RB	Rodamina B
VS	Vermelho Safranina
C.I.	Colour Index
CAS	Chemical Abstract Service
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

1 Introdução

Corantes são utilizados para conferir cor nos produtos finais de diferentes indústrias, como a têxtil, do couro e do papel. O aumento do uso de corantes sintéticos ocasiona elevada geração de efluentes industriais, pois é necessário que um amplo volume de água e uma grande quantidade de corantes sejam utilizados para garantir que o produto apresente uma coloração intensa e profunda (CARDOSO *et al.*, 2012).

Quando descartado nos corpos hídricos, estes efluentes coloridos trazem grandes malefícios à vida aquática, impedindo a penetração de luz solar e, conseqüentemente, diminuindo a atividade fotossintética, afetando flora do ambiente, bem como a fauna e a vida humana, uma vez que vários desses compostos tem efeitos tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos em animais e humanos (ORTIZ-MONSALVE, 2015), sendo imperativa a remoção destas substâncias das águas residuais.

A adsorção é um dos possíveis tratamentos físico-químicos para a remoção de corantes dos efluentes, onde o adsorvato se liga na superfície do adsorvente por forças físico-químicas, como a força de Van der Waals e interações eletroquímicas. O principal adsorvente utilizado industrialmente é o carvão ativado em função da sua alta capacidade de remoção, porém seu uso é limitado para corantes catiônicos, pois a sua superfície química é positiva e ele também possui alto custo, em função das perdas na regeneração do adsorvente (KUNZ *et al.*, 2002; PICCIN, 2013).

Neste contexto, buscam-se adsorventes alternativos para realizar a remoção destes produtos químicos das águas residuais, sendo utilizado resíduos de processos agrícolas, como o uso de casca de arroz (FERREIRA, 2013) e palha de milho (HONORATO *et al.*, 2015), resíduos da indústria do couro (PICCIN *et al.*, 2016; MELLA *et al.*, 2017), biomassa de fungos (PUCHANA-ROSETO *et al.*, 2016) e biomassa de microalgas desengorduradas (CHANDRA *et al.*, 2015; FONTOURA *et al.*, 2017).

As microalgas consistem em uma interessante fonte de biocombustíveis, fertilizantes orgânicos e suplementos proteicos, pois podem ser cultivada em águas fresca, marinha ou residual, não competindo com culturas agrícolas por terras férteis. Apesar de suas vantagens, a produção de biocombustíveis gera uma grande quantidade de resíduo, na forma de biomassa. A biomassa residual de microalgas pode ser utilizada como adsorvente na remoção de metais pesados e corantes de efluentes (MAURYA *et al.*, 2014).

Em trabalhos realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) foi feito o cultivo de microalgas em efluentes de curtumes com objetivo de extrair os seus lipídios para produção de biocombustíveis, resultando na geração de uma biomassa residual de microalgas desengordurada, utilizado, com sucesso, como adsorvente do corante anionico Azul Ácido 161 (FONTOURA, 2017).

Assim, o objetivo geral deste trabalho é avaliar a utilização desta biomassa residual de microalgas (BRM) como bioadsorvente dos corantes catiônicos Rodamina B (RB) e Vermelho Safranina (VS).

Os objetivos específicos compreendem em:

- Realizar a caracterização química do bioadsorvente BRM.

- Determinar a capacidade de adsorção dos diferentes corantes pela biomassa de microalgas;
- Analisar o efeito do pH e da massa de adsorvente no processo de adsorção dos corantes;
- Avaliar o desempenho cinético, as isotermas de adsorção e os parâmetros termodinâmicos que controlam a adsorção dos corantes RB e VS pelo bioadsorvente BRM.

2 Revisão Bibliográfica

O presente capítulo aborda os tópicos importantes para a compreensão do trabalho realizado, tratando das características dos corantes, da base teórica sobre adsorção e aspectos gerais sobre microalgas e o adsorvente em estudo, a biomassa de residual de microalgas.

2.1 Corantes

Os corantes são moléculas orgânicas, podendo ser de natureza aromática ou heterocíclica. São substâncias solúveis em meio ácido, neutro ou básico, se diferenciando de pigmentos, os quais são insolúveis em água. Além disso, elas possuem uma estrutura molecular não saturada, ou seja, são eletricamente instáveis (ORTIZ-MONSALVE, 2015). Os corantes têm a capacidade de absorver os comprimentos de onda da luz visível, entre 400 e 700 nm, para conferir sua própria cor ao material sobre o qual se fixam (ALLEN, 1992).

No que diz respeito a suas aplicações, os corantes são principalmente usados como agentes colorantes, empregado em diferentes indústrias, como a têxtil, do couro, do papel, farmacêuticas e alimentícias. No entanto, estas substâncias também podem ser empregadas com outras finalidades, como conservante em alimentos animais e também como agente desinfetante em aquicultura, devido as suas propriedades antissépticas e antifúngicas (KOOH *et al.*, 2016).

As principais formas de classificação dos corantes são duas: de acordo com sua estrutura química ou de acordo com sua aplicação. A classificação pela estrutura química se dá pelo grupo funcional de maior importância, que no caso destas substâncias é o grupo responsável conferir a cor característica de cada um dos agentes de coloração, conhecido como grupo cromóforo. Os principais grupos cromóforos, em ordem de importância, são: azo, carbonila, ftalocianina, enxofre, etileno, nitro e nitroso (HUNGER, 2003). Entretanto, em função da complexidade da nomenclatura de cor com base nos grupos funcionais, a classificação via aplicação é muito mais interessante para fins industriais, cuja categorização pode ser feita em corantes ácidos, de mordente, metalizados, diretos, reativos, de cuba, dispersos e básicos (HUNGER, 2003; YAGUB *et al.*, 2014).

Estas substâncias são geralmente utilizadas diluídas em um solvente, principalmente em meio aquoso, onde a solução é posta em contato com o material a ser colorido e o corante é adsorvido (tingido) por ele. Dependendo da sua classe e do processo utilizado, a quantidade de corante não aproveitado (adsorvido) pode variar entre 5 a 50% da quantidade inicial, valor este que permanece nas águas residuais (O'NIELL *et al.*, 1999).

Os efluentes com corantes são altamente tóxicos para a vida aquática. Eles alteram a transparência da água, sendo detectáveis ao olho nu. Este efeito interfere com a penetração da luz e a solubilidade de gases na água, retardando o processo de fotossíntese e inibindo, conseqüentemente, a biota aquática (SAIKIA *et al.*, 2013), além de alguns corantes poderem causar irritação e dermatites em humanos (PAVAN, 2007).

Além disto, a presença de corantes em águas residuais também afeta o pH e aumenta outros parâmetros, como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO) e a toxicidade (ORTIZ-MONSALVE, 2015), sendo a remoção destas substâncias dos efluentes fundamental para o bem-estar das populações que habitam o meio ambiente em questão.

2.1.1 Corantes catiônicos

Corantes catiônicos, também conhecidos como corantes básicos, são substâncias utilizadas em processos de tingimento de seda, acrílico, lã e náilon. Elas apresentam uma grande variedade de estruturas químicas devido à substituição de seus anéis aromáticos (EREN *et al.*, 2007).

Este grupo de corantes depende de um íon positivo, geralmente cloridratos, que está presente no seu grupo, próximo aos átomos de nitrogênio. Sua característica catiônica é encontrada em vários tipos de corantes, como do corante azo, metano e antraquinona, sendo alguns de seus principais exemplos o Azul de Metileno, a Rodamina B e o Vermelho Safranina (EL QADA *et al.*, 2008; SALLEH *et al.*, 2011).

2.2 Processos de remoção de corantes

No que diz respeito à remoção de corantes em efluentes, podem-se empregar processos físicos, químicos ou físico-químicos, sendo que os principais processos utilizados são a coagulação/floculação, a oxidação, a ozonização, a adsorção e técnicas com membranas (ORTIZ-MONSALVE, 2015). A Tabela 1 mostra alguns destes métodos de remoção de cor em águas residuais bem como algumas de suas vantagens e desvantagens.

Tabela 1. Tecnologias de tratamento para a remoção de corantes envolvendo processos físicos e/ou químicos.

Métodos químicos e/ou físicos	Vantagens	Desvantagens
Adsorção com Carvão Ativado	Ótima remoção de grande variedade de corantes	Regeneração bastante custosa, ineficiente para certas classes de corantes
Adsorção com Adsorventes Alternativos	Processo com menor custo e de fácil aplicação para boa quantidade de corantes	Disposição e regeneração adequada do adsorvente, processo lento dependendo do adsorvente
Processos Avançados de Oxidação	Processo rápido, não gera lodo	Formação de subprodutos e alto custo energético e financeiro
Biodegradação	Atraente financeiramente, tratamento bem visto pelo público	Extremamente lento, requer manutenção e nutrição do ambiente para ser favorável a degradação
Separação por Membranas	Alta seletividade, economia de energia e remove todos os tipos de corantes	Taxa de fluxo baixa, necessidade de limpeza e troca das membranas, além de gerar lodo concentrado

Coagulação/Floculação

Baixo custo de operação

Grande geração de lodo

Fonte: adaptado de CRINI, 2006; YAGUB *et al.*, 2014.

Os processos empregados possuem algum limitante que reduz sua aplicabilidade em ambiente industrial, como a grande geração de lodo na coagulação/floculação, o preço alto nos processos envolvendo membranas e a degradação de corantes na oxidação podem gerar novos produtos tóxicos nos efluentes (EREN *et al.*, 2007).

Neste contexto, a adsorção com adsorventes alternativos é um processo bastante atrativo, pois pode ser utilizado para remover uma grande variedade de corantes, ser relativamente simples de executar e ter custo inicial baixo.

2.3 Adsorção

O termo adsorção tem sido utilizado para descrever o fenômeno de superfície onde um material, chamado de soluto ou adsorvato, é retirado de um fluido, que pode ser líquido ou gasoso, e acumulado na superfície de uma fase sólida e imiscível, chamada adsorvente (PICCIN, 2013).

Quanto à sua natureza, a adsorção pode ser separada em dois tipos: adsorção física e adsorção química. A adsorção física ocorre quando o soluto do fluido se adere à superfície do adsorvente, permanecendo em equilíbrio através de forças de Van der Waals, ou seja, sem realizar ou romper nenhuma ligação química e mantendo a estrutura do adsorvato inalterada. Na adsorção química, por outro lado, ocorre a ligação química entre o soluto e o adsorvente, dificultando a separação entre as espécies, uma vez que a adsorção química geralmente é irreversível (CIOLA, 1981; RUTHVEN, 1984; PICCIN, 2013). Logo, devido à possibilidade de regeneração do adsorvente, a adsorção física é preferível em relação à adsorção química para o tratamento de águas residuais.

Alguns fatores possuem grande influência no fenômeno da adsorção, tais como (ZANELLA, 2012; PICCIN, 2013; YAGUB *et al.*, 2014):

- Área superficial, tamanho dos poros, textura e estrutura química do adsorvente;
- Tamanho da partícula, solubilidade, massa molar e concentração inicial do adsorvato;
- Temperatura e acidez do meio;
- Tempo de contato entre as fases e total do processo.

A adsorção constitui-se em um dos métodos mais populares para o tratamento de águas contaminadas com corantes, uma vez que o processo possui baixo investimento inicial, simplicidade de projeto e operação, não toxicidade e a possibilidade de usar uma grande variedade de adsorventes alternativos, sendo usado no final do processo de tratamento para obter um alto grau de purificação (CRINI, 2006; YAGUB *et al.*, 2014).

2.3.1 Materiais adsorventes

Os adsorventes são materiais porosos e insolúveis que possuem capacidade de reter as substâncias de interesse através da ação de forças físicas, como as forças de Van der Waals. Segundo Yang (2003), o desempenho de qualquer processo de separação ou purificação é

diretamente determinado pela qualidade do adsorvente. Portanto, materiais altamente porosos que possuam grande área superficial, seletividade e baixo custo são desejados para uso em processos de adsorção.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados atualmente, devido à sua alta porosidade, área superficial e grande capacidade para remoção de corantes (MOHANTY *et al.*, 2006). Entretanto, o seu alto custo e dificuldade associada à regeneração do catalisador limitam o emprego deste adsorvente em grande escala (JU *et al.*, 2008). Assim, existe uma busca por adsorventes alternativos que possuam boa capacidade de remoção de cor, alta seletividade e baixo custo.

Os subprodutos de processos agrícolas e industriais podem se tornar adsorventes de baixo custo, uma vez que são materiais efetivos, que requerem pouco processamento e estão presentes em abundância (CRINI, 2006). Por serem materiais de baixo custo, o uso em adsorção constitui em uma alternativa interessante econômica e ambientalmente, uma vez que são geralmente descartados ou queimados arbitrariamente, resultando em perda de recursos e poluição ambiental (HILAL *et al.*, 2012).

Alguns exemplos de adsorventes alternativos para remoção de cor em águas residuais são: resíduos para produção de carvão ativado, como folha de manga em pó (KHAN *et al.*, 2011) e casca de arroz (DING *et al.*, 2014); resíduos sólidos agrícolas, como casca de banana e de laranja (ANNADURAI *et al.*, 2002) e semente de mamão (WEBER *et al.*, 2013); resíduos industriais, como cinzas voláteis (JANOS *et al.*, 2003), resíduo de couro curtido (PICCIN *et al.*, 2016), resíduo de pelo bovino (MELLA *et al.*, 2017), e; biomassas, como da planta *Spirodela polyrhiza* (WARANUSANTIGUL *et al.*, 2003), da microalga *Spirulina platensis* (CARDOSO *et al.*, 2012) e do fungo *Trametes sp.* (PUCHANA-ROSETO *et al.*, 2016).

2.3.2 Biomassa residual de microalgas

O uso de biomassa de materiais biológicos para acúmulo de poluentes em soluções aquosas é chamado de biossorção. Materiais como quitina, biomassa de fungos, leveduras, bactérias e microalgas são utilizadas pois eles possuem uma grande variedade de grupos funcionais que podem complexar os corantes (CRINI, 2006; MICHALAK *et al.*, 2013; PUCHANA-ROSETO *et al.*, 2016).

As microalgas, em particular, são reconhecidas como uma promissora fonte de biocombustíveis, pois possuem ótimo conteúdo lipídico e têm a capacidade de utilizar águas residuais como fonte de nutrientes para seu crescimento (FONTOURA *et al.*, 2017). Entretanto, o seu custo de processamento é alto e, após a extração de seus lipídios, em torno de 70% da matéria-prima vira resíduo na forma de biomassa residual de microalgas desengordurada (BRM) (CHANDRA *et al.*, 2015).

Uma possível alternativa para o uso desta biomassa residual é o uso em adsorção de corantes em meio aquoso. A parede celular da BRM contém grupos funcionais hidroxila e carboxila e outros grupos carregados que facilitam a retenção destas substâncias (CARDOSO *et al.*, 2012). Apesar de limitado, vários estudos de adsorção de corantes utilizando BRM já foram reportados, incluindo a remoção do Azul Ácido 9 (DOTTO *et al.*, 2012), Azul Ácido 161 (FONTOURA *et al.*, 2017), Azul de Metileno (MAURYA *et al.*, 2015), Verde Básico 4 (TSAI *et al.*, 2010) e Vermelho Reativo 120 (CARDOSO *et al.*, 2012).

3 Materiais e Métodos

Todos os procedimentos experimentais descritos neste trabalho foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1 Solução e Reagentes

Os corantes usados como adsorvatos foram a Rodamina B (RB) e o Vermelho Safranina (VS), ambos fabricados pela Sigma Aldrich. As soluções estoque ($2,00 \text{ g.L}^{-1}$) de RB e VS foram preparadas dissolvendo o corante em água destilada. As soluções utilizadas no estudo foram diluídas a partir destas soluções até a concentração desejada, utilizando soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio de concentração $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ para o ajuste de seu pH.

3.1.1 Rodamina B

A Rodamina B (RB; C.I. 45170; CAS número 81-88-9; fórmula química $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$; peso molecular = $479,01 \text{ g mol}^{-1}$) é um corante catiônico muito utilizado na indústria têxtil e do papel, cuja estrutura química é mostrada na Figura 1a. É uma substância carcinogênica e que pode causar irritação na pele e nos olhos, além de irritação gastrointestinal caso ingerido. Logo, é vital a remoção deste corante dos efluentes (KHAN *et al.*, 2011).

3.1.2 Vermelho Safranina

O Vermelho Safranina (VS; CAS número 477-73-6; fórmula química $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4$; peso molecular = $350,85 \text{ g mol}^{-1}$), também conhecido como Vermelho Básico 02 e apresentado na Figura 1b, é um corante catiônico utilizado na indústria farmacêutica, têxtil e alimentícia como flavorizante ou agente colorante. Por se tratar de um corante catiônico, é uma substância tóxica e carcinogênica, sendo essencial sua remoção dos efluentes industriais (BAYAZIT, 2014; YUSUF *et al.*, 2015).

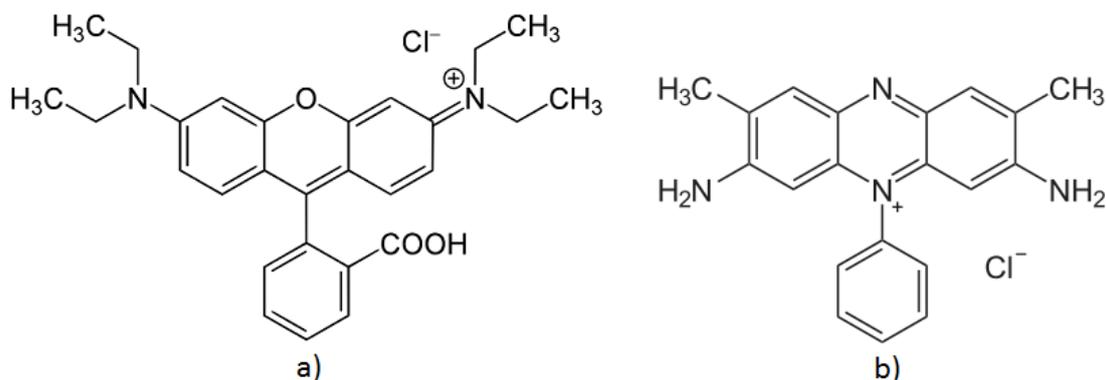


Figura 1. Estrutura química dos corantes a) Rodamina B e b) Vermelho Safranina.

3.2 Preparação do adsorvente e caracterização

O adsorvente empregado neste estudo foi a biomassa residual da microalga (BRM) de *Scenedesmus sp.* após extração dos lipídios. A microalga foi cultivada em fotobiorreatores de 3 L contendo efluente de curtume bruto da etapa de ribeira, por 20 dias. Ao final do cultivo a biomassa foi recuperada via centrifugação e liofilizada (FONTOURA, 2017).

Os lipídios foram extraídos utilizando os solventes orgânicos Clorofórmio:Metanol:Água (2:2:1,8 v/v) de acordo com metodologia descrita por Bligh e Dyer (1969). Após a extração, a biomassa foi lavada com água destilada, centrifugada, seca em estufa por 12 horas em temperatura de 80 °C e então a biomassa seca foi macerada para obter um bioadsorvente homogêneo para os experimentos deste trabalho.

3.2.1 FTIR

O bioadsorvente (antes e após o processo de adsorção) foi caracterizado por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹ com 16 varreduras cumulativas usando um espectrômetro da marca Varian, modelo 640-IR.

A morfologia da superfície da biomassa foi observada por microscopia utilizando um estereomicroscópio (Olympus SZX16).

3.2.2 Potencial Zeta

O potencial zeta da BRM foi medida com o equipamento Zetasizer NANO-Z (Malvern Instruments Limited, UK) equipado com um laser Hélio-Neônio (633 nm) enquanto que a intensidade de luz dispersa foi medida em um ângulo de dispersão de 173°. As partículas foram suspensas em água ultrapura com uma concentração de 1 mg.mL⁻¹ em um banho com ultrassom por 10 minutos. O experimento foi feito em triplicata em cada ponto e o pH da titulação potenciométrica foi ajustado com solução de HCl de 0,25 molar e soluções de NaOH de 0,25 até 0,01 M. O programa utilizado calculou o valor do potencial zeta usando a aproximação de Smoluchowski (HUNTER, 1981).

3.2.3 BET e BJH

A área superficial específica do bioadsorvente foi determinada pelo método multiponto Brunauer, Emmett e Teller (BET) e a distribuição do tamanho dos poros foi obtida usando o método Barret, Joyner e Halenda (BJH). Gás nitrogênio (N₂) foi utilizado para a caracterização e sua isoterma de adsorção-dessorção foi medida na temperatura de 77 K (-196 °C) e uma pressão relativa (P/Po⁻¹) variando de 0 até 0,99 usando um analisador de adsorção (Gemini 2375 Micrometer).

3.3 Ensaio de adsorção

3.3.1 Estudo do pH

Os estudos do efeito do pH foram realizados adicionando 20 mg de adsorvente em frascos Falcon de 15 mL junto com 10 mL da solução de corante (100 mg.L⁻¹) com pH variando de 2 a 11. Os tubos foram agitados por 24 horas em um agitador shaker operando com temperatura de 25 °C e 250 rpm.

Para separar a biomassa da solução aquosa, as suspensões os frascos foram filtradas. A concentração da solução filtrada foi mensurada utilizando um espectrofotômetro T80 + UV/Vis (PG Instruments). Uma varedura foi realizada para determinar o comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) de máxima absorvância de cada corante, sendo 550 nm para a Rodamina B e 520 nm para o Vermelho Safranina. As equações (1) e (2) mostram, respectivamente, como a capacidade de adsorção e a porcentagem de corante removido foram calculadas:

$$q = \frac{(C_o - C_f).V}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{removal} = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \cdot 100 \quad (2)$$

onde q é a quantidade de corante adsorvida pelo adsorvente (mg.g^{-1}), C_o é a concentração de corante inicial posta em contato com o adsorvente (mg.L^{-1}), C_f é a concentração de corante depois do procedimento de adsorção (mg.L^{-1}), V é o volume da solução de corante (L) posto em contato com o adsorvente e m é a massa (g) de adsorvente.

Após verificação do pH ótimo de adsorção do corante pela BRM, este valor foi utilizado para construir as curvas de calibração dos mesmos, descritos no Apêndice A, e realizar os demais experimentos.

3.3.2 Estudo da dosagem

Para a análise do efeito da dosagem, diferentes quantidades de BRM (de 0,005 até 0,05 g) foram adicionadas em 10 mL de solução de corante com concentração de 100 mg.L^{-1} , no pH ótimo encontrado previamente, em frascos Falcons nas mesmas condições descritas anteriormente.

3.3.3 Estudo da cinética

A influência do tempo de contato na adsorção dos corantes em fase aquosa foi investigada utilizando o pH e a quantidade de adsorvente ótima para cada corante verificada nas seções 3.3.1 e 3.3.2, respectivamente. Nestes ensaios foram utilizadas soluções de concentração 200 e 400 mg.L^{-1} com tempos de contato que variam de 5 até 1320 minutos (15 pontos).

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem geral, visto, respectivamente, nas equações (3) – (5), foram usados para explicar os estudos sobre a cinética da adsorção.

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

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_s(q_e) \cdot t + 1]} \quad (4)$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/(n-1)}} \quad (5)$$

onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}), q_t é a quantia de adsorvato adsorvido em um tempo t (mg.g^{-1}), k_f é o constante de taxa da reação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), k_s é a constante de taxa de reação de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), k_N é a constante de taxa da reação de ordem geral ($\text{h}^{-1}(\text{g.mg}^{-1})^n$) e n é a ordem da reação de adsorção com relação a concentração efetiva da adsorção dos sítios disponíveis na superfície do adsorvente.

3.3.4 Estudo da isoterma

Para o estudo da isoterma de adsorção, preparou-se 10 mL de soluções dos corantes com diferentes concentrações iniciais variando de 25 até 1500 mg.L^{-1} no pH e dosagem de adsorvente fixados anteriormente. Os modelos de equilíbrio testados foram os modelos de Langmuir e o de Freundlich, descritos nas equações (6) e (7), respectivamente.

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

onde Q_{\max} é a capacidade de adsorção máxima do adsorvente para a isoterma de Langmuir (mg.g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1}), C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mg.L^{-1}), K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich ($\text{mg.g}^{-1}(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n_F}$) e n^F é o expoente adimensional da equação de Freundlich.

A avaliação estatística dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da adsorção foi feita ajustando os dados dos estudos cinéticos e de equilíbrio usando métodos não lineares no software Microcal Origin 9.0. A determinação do coeficiente (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) e o desvio padrão (SD) foram utilizados para avaliar a eficácia dos modelos testados. SD é a diferença entre as quantias de corante adsorvido teórico e experimental e as formulas de R^2 , R^2_{adj} e SD são descritas pelas equações (8) – (10), respectivamente.

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2 - \sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{model}})^2}{\sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2} \right) \quad (8)$$

$$R^2_{\text{adj}} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p} \right) \quad (9)$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{model}})^2} \quad (10)$$

onde $q_{i,\text{model}}$ é ao valor de q predito pelo modelo ajustado e $q_{i,\text{exp}}$ é o valor de q medido experimentalmente, $\bar{q}_{i,\text{exp}}$ é a média de q medida experimentalmente, n é o número de experimentos realizados e p é o número de parâmetros do modelo ajustado.

3.3.5 Estudos termodinâmicos

A determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção é um fator muito importante, pois permite identificar as características da adsorção tais como espontaneidade, se o processo é exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorvato. Outras informações importantes a partir destes parâmetros são relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química (ZUIM, 2010).

Para determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção dos corantes RB e VS pelo biossorvente BRM, as experiências de adsorção foram conduzidas nas temperaturas de 25 e 40 °C. Assim, as variações da Energia Livre de Gibbs (ΔG° , kJ.mol⁻¹), da Entalpia (ΔH° , kJ.mol⁻¹) e da Entropia (ΔS° , J.mol⁻¹.K⁻¹) foram determinadas a partir das Equações 11, 12 e 13.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = -RTL\ln(K) \quad (12)$$

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (13)$$

onde R é a constante universal dos gases (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹), T é a temperatura absoluta (Kelvin) e K representa as constantes de adsorção de equilíbrio da isoterma ajustada (K). Os valores de ΔH° e ΔS° foram calculados a partir da linearização do gráfico plotado a partir dos parâmetros Ln (K) versus 1/T.

4 Resultados

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos nos ensaios de adsorção dos corantes Rodamina B e Vermelho Safranina utilizando a biomassa residual de microalgas como adsorvente, bem como a caracterização deste bioadsorvente.

4.1 Caracterização do bioadsorvente

4.1.1 Identificação dos grupos funcionais por FTIR

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma importante análise que permite a identificação de grupos funcionais presentes na estrutura de substâncias. Neste estudo esta análise foi utilizada para verificar quais compostos presentes na superfície do bioadsorvente BRM, foram responsáveis pela adsorção dos corantes RB e VS.

Na Figura 2 estão apresentados os espectros de adsorção na região do infravermelho da biomassa residual da microalga *Scenedesmus* sp. antes do processo de adsorção (BRM) e após a adsorção dos corantes Rodamina B (BRM+RB) e Vermelho Safranina (BRM+VS).

O espectro da biomassa antes da adsorção (BRM) apresentou uma longa banda de absorção entre 3100 e 3700 cm^{-1} , correspondendo à vibração do grupo hidroxila (-OH) da glicose, ao grupo amina (-NH) e ao alongamento de grupos carboxílicos (-COOH). Os picos em 2926 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} estão associados ao alongamento simétrico e assimétrico de grupos dos grupos CH_3 e CH_2 . Os picos em 1648 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} e 1455 cm^{-1} fazem referência ao alongamento de grupos carboxila. Por fim, a banda em 1225 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} pode representar uma banda de grupos amina e grupos SO_3 . Estes grupos funcionais podem ser associados com a presença de polissacarídeos e proteínas na parede celular da microalga (DOTTO *et al.*, 2012; FONTOURA *et al.*, 2017).

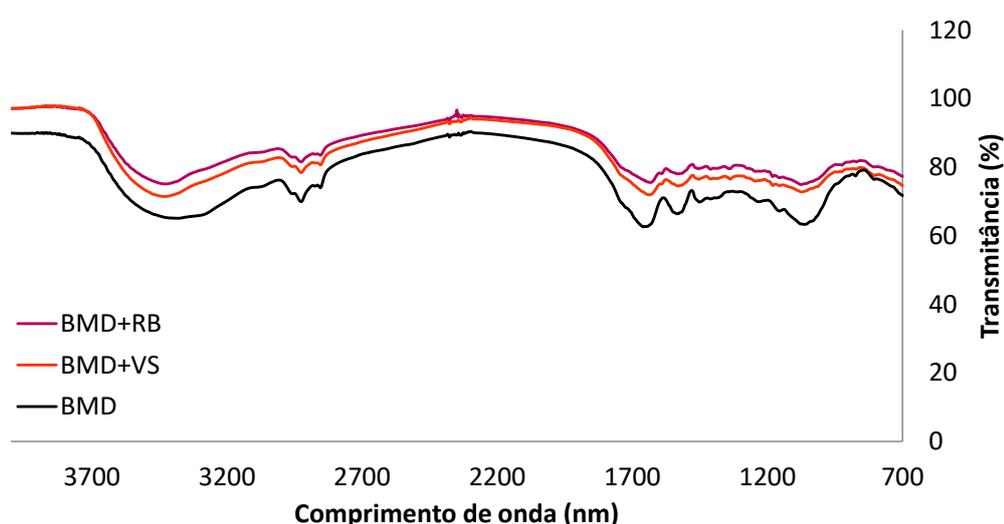


Figura 2. Espectro de infravermelho na região entre 4000 cm^{-1} e 700 cm^{-1} do bioadsorvente antes da adsorção (BRM) e após a adsorção dos corantes Rodamina B (BRM+RB) e Vermelho Safranina (BRM+VS).

Para o FTIR da biomassa após a adsorção dos corantes RB (BRM+RB) e VS (BRM+VS), nota-se que não houve um deslocamento nos principais picos, porém houve uma redução na sua intensidade, indicando que os grupos funcionais presentes na parede celular da

biomassa interagiram com os corantes promovendo a remoção destes das soluções aquosas.

4.1.2 Análise em Estéreo microscópio

A Figura 3 refere-se a microscopia por estéreo microscópio para análise da morfologia da superfície da BRM. A Figura 3a apresenta a morfologia da biomassa antes da adsorção, enquanto as Figuras 3b e 3c ilustram o adsorvente após a adsorção dos corantes Rodamina B e Vermelho Safranina, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura, ampliado em 2x, para o biossorvente BRM (a) antes da adsorção (BRM) e após a adsorção dos corantes (b) Rodamina B e (c) Vermelho Safranina.

Após a adsorção de corantes observa-se, nas Figuras 3b e 3c, que a superfície está mais homogênea, com um aumento nítido de tamanho e ainda a presença de coloração, em especial para a Rodamina B, indicando que houve uma biossorção densa e homogênea entre a BRM e os corantes.

A partir da Figura 3a é possível observar que o biossorvente apresenta uma textura irregular e rugosa, sinalizando boas propriedades para a fixação de corantes (MAURYA *et al.*, 2014). A morfologia da superfície possivelmente está associada aos solventes que

podem ter causado o aparecimento das rugosidades e cavidades durante a quebra da parede celular no procedimento de extração lipídica.

4.1.3 Determinação do Ponto de Carga Zero

O Ponto de Carga Zero é um importante indicador para verificar a sensibilidade do adsorvente frente ao pH, podendo ser utilizado qualitativamente para analisar o balanço de cargas elétricas na superfície do mesmo.

A Figura 4 apresenta a curva do potencial Zeta em função do pH para o adsorvente BRM, onde se pode observar que o bioadsorvente apresenta 3 pontos isoelétricos: 4,3; 6,7 e 8,2. Até pH 4,3 e entre o pH 6,7 e 8,2 a superfície da BRM possui um balanço de cargas positivo, enquanto que entre o pH 4,3 e 6,7 e acima do pH 8,2 ela é negativamente carregada.

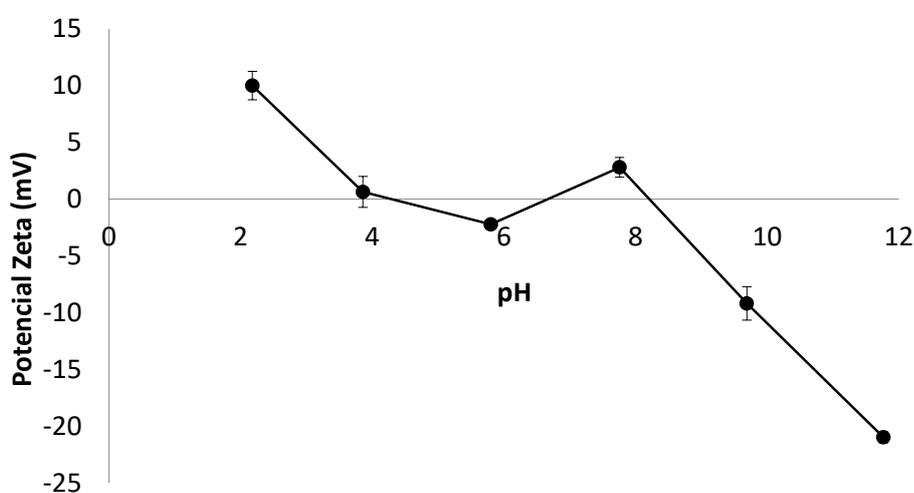


Figura 4. Curva do Potencial Zeta para o bioadsorvente BRM em função do pH.

Os corantes em estudo são catiônicos, o que significa que eles, em função da carga positiva em sua estrutura, terão maior afinidade com o adsorvente quando este apresentar um Potencial Zeta negativo, ou seja, no pH entre 4,3 e 6,7 e acima de 8,2.

4.1.4 Determinação da Área superficial específica (BET) e da distribuição do tamanho dos poros (BJH).

A Figura 5a mostra a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para a BRM na temperatura de 77,4 K que, segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), apresenta um comportamento tipo IV, característica dos sólidos com mesoporos. O tipo de histerese identificado para a substância foi a H3, o que indica que o adsorvente não tem uma adsorção limitante em pressões relativas (P/P_0) altas e também possui um arranjo de partículas na forma de placas, o que gera poros tipo fenda (SING *et al.*, 1985). A Figura 5b exibe o modelo de distribuição de tamanho de poros para a BRM, que ficou na faixa de 30 Å até 450 Å. Este resultado confirma a presença de mesoporos na estrutura, corroborando com os resultados obtidos na Figura 5a.

Os valores da área superficial, do volume total de poros e do diâmetro médio dos poros da BRM estão apresentados na Tabela 2. Estes resultados foram determinados pelos métodos BET e BJH.

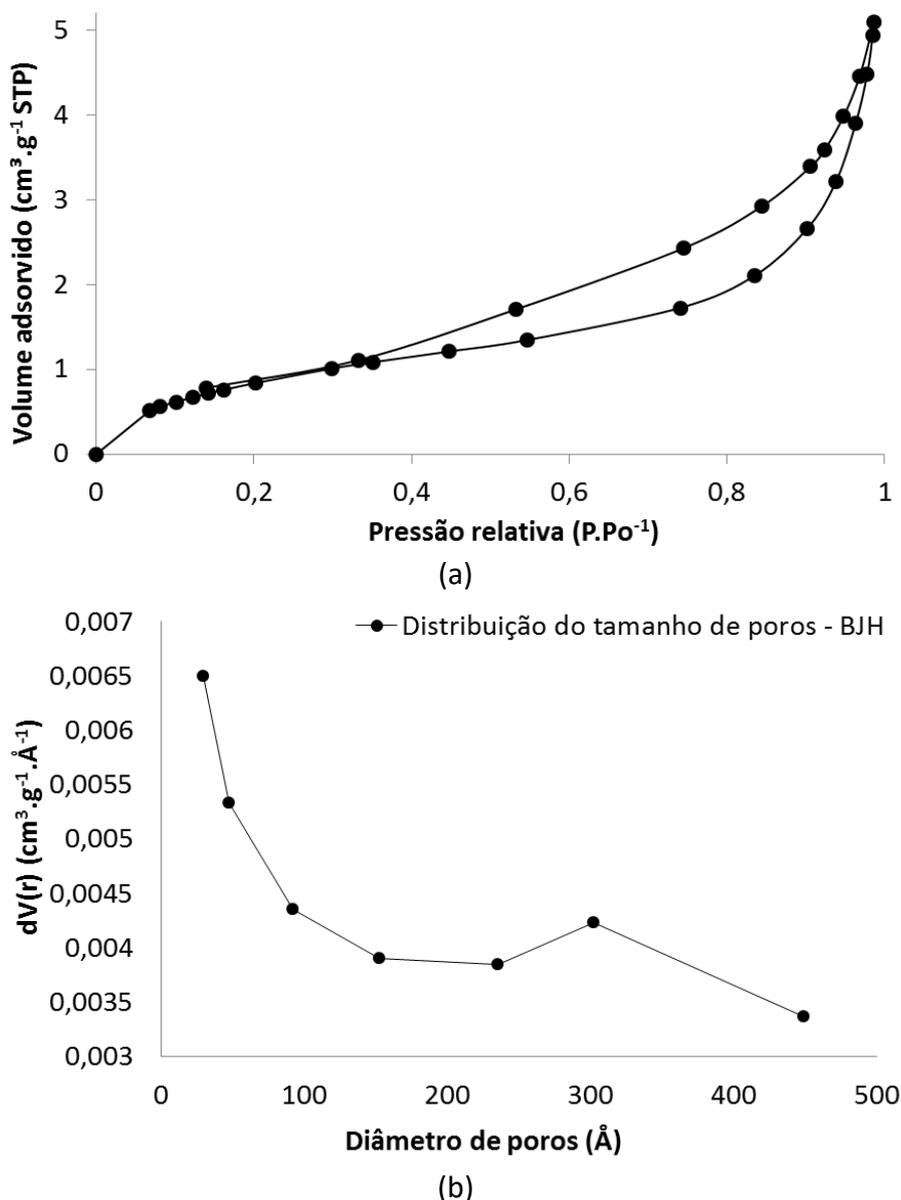


Figura 5. (a) isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poros do biossorvente BRM

A área superfície de $3,47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ encontrada para o biossorvente de *Scenedesmus sp.* é superior à encontrada por Maurya (2014) de $1,46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, utilizando biomassa residual da microalga *Microspora sp.*, por Puchana-Rosero (2016), de $1,29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ utilizando biomassa do fungo *Trametes sp.*, por Tsai (2010), de $0,333 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ utilizando biomassa da alga *Chlorella* e semelhante à encontrada por Cardoso (2012) de $3,51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a microalga intacta *Spirulina platensis*. O volume de poros totais de $8,02 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ foi maior que o encontrado em todos os estudos citados. O diâmetro médio dos poros, entretanto, foi inferior ao valor de $224,6 \text{ Å}$ reportado por Maurya (2014).

Tabela 2. Propriedades físicas e químicas do adsorvente

Adsorvente	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (Å)
BRM	3,47	$8,02 \times 10^{-3}$	66,3

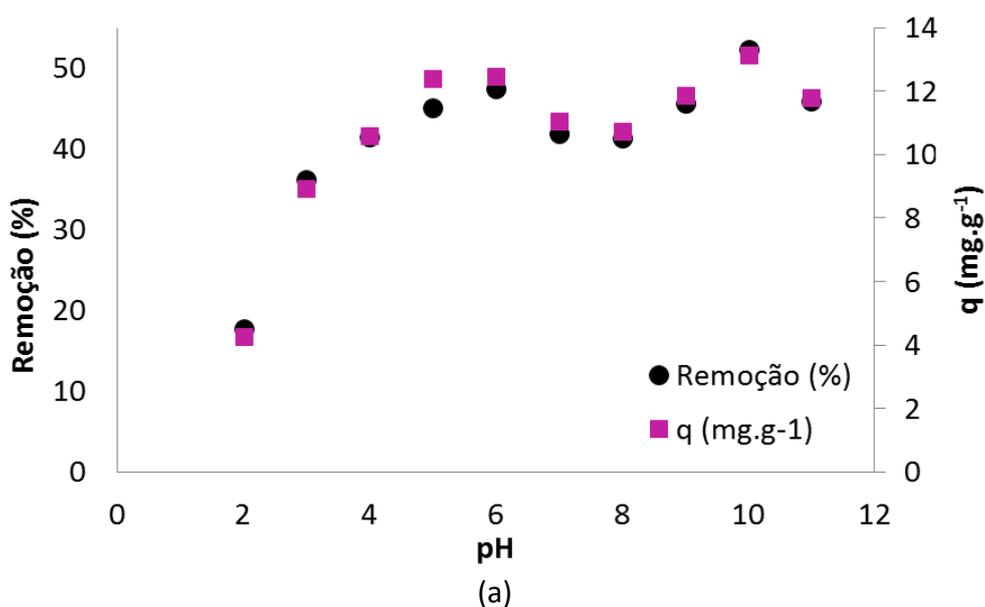
4.2 Efeito do pH

Como discutido anteriormente, o pH de uma solução afeta a carga superficial do adsorvente, mas também afeta o grau de ionização das impurezas contidas nela. Assim, uma variação de pH pode causar mudanças na cinética da reação e nas características de equilíbrio, sendo importante que ele seja o primeiro parâmetro a ser estudado e otimizado (CARDOSO *et al.*, 2012).

Os resultados do efeito do pH na adsorção dos corantes estão apresentados na Figura 6, onde foi inferida a porcentagem de remoção e a capacidade de remoção dos corantes Rodamina B (Fig. 6a) e Vermelho Safranina (Fig. 6b) pelo biossorvente BRM em função do pH, que variou de 2 até 11. Os ensaios foram feitos com 10 mL de solução, 0,02g de biomassa, 24 horas de tempo de residência e 100 mg L⁻¹ de concentração de corante.

Para o corante RB nota-se que houve a presença de dois picos de remoção similares, 47,5% e 52,3% para pH 6,0 e 10,0, respectivamente, o que pode ser explicado pelos resultados dos estudos de Ponto de Carga Zero, onde têm-se duas regiões com Potencial Zeta negativo que coincidem com os valores de pH de maior remoção. Por serem praticamente equivalentes, o pH 6,0 foi escolhido como fixo nos demais estudos da Rodamina B.

Os resultados do Vermelho Safranina também apresentaram dois picos de remoção, porém o pico em pH 10,0, de 90,7% de remoção de VS, foi muito maior que os 37,5% em pH 7,0. A capacidade de remoção de corante em pH 10,0 também foi a maior encontrada na análise, 12,25 mg.g⁻¹. Logo, o pH 10,0 foi utilizado para os estudos seguintes do corante VS.



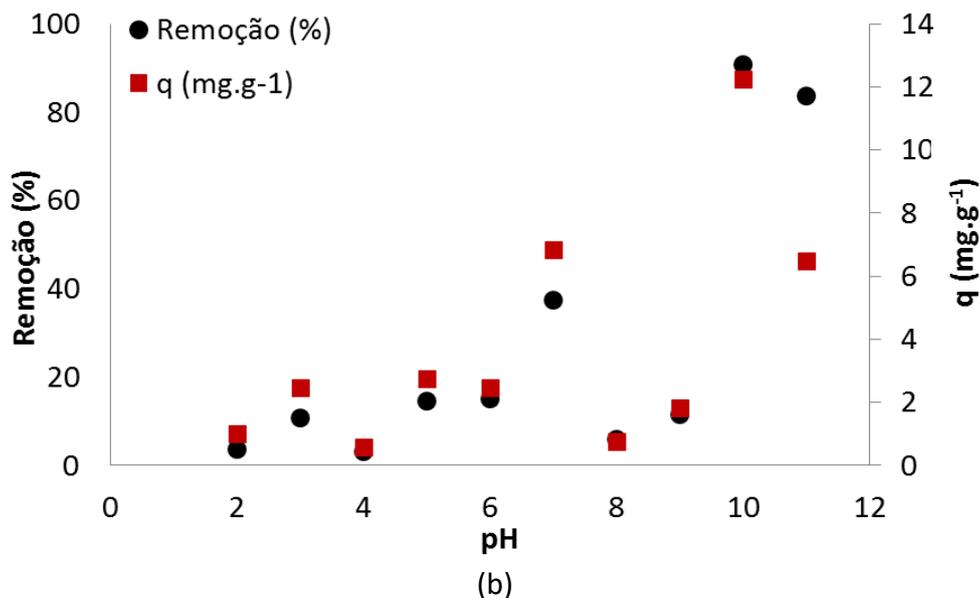


Figura 6. Efeito do pH da solução no processo de adsorção dos corantes (a) Rodamina B e (b) Vermelho Safranina pelo bioissorvente BRM.

4.3 Efeito da dosagem do bioissorvente

A quantidade de sólido adsorvente está diretamente relacionada à área superficial total, ou seja, a quantidade de sítios ativos disponíveis para os corantes se ligarem. Por isso, foi realizado um estudo para determinar a mínima quantidade de adsorvente para obter o máximo de remoção de corante, variando de 0,005 g até 0,05 g do bioissorvente.

A Figura 7 apresenta os resultados referentes a este estudo, verificando a quantidade de corante adsorvida pelo adsorvente e a porcentagem de remoção do corante RB (Fig. 7a) e VS (Fig. 7b) em função da quantidade de massa de biomassa.

O aumento da dosagem de bioissorvente para a Rodamina B resultou em um aumento da porcentagem de remoção de corante, chegando a 76% de remoção para a massa de 0,05 g e quantidade de corante adsorvido (q) de 7,4 mg.g⁻¹. Porém, como a quantidade de remoção foi similar para a dosagem de 0,04 g de BRM, com remoção de 69% e q de 8,5 mg g⁻¹, optou-se por usar a massa de 0,04 g para as futuras análises.

O Vermelho Safranina apresentou o resultado oposto ao do corante RB, com redução do percentual de remoção com o aumento da dosagem de adsorvente. Este fato pode ser associado a uma possível turbidez em função da grande quantidade de massa utilizada. A dosagem de 0,005g do bioissorvente obteve o melhor percentual de remoção e a máxima capacidade de remoção de 99% e 68 mg.g⁻¹, respectivamente, sendo assim esta a dosagem selecionada para os experimentos de cinética e isoterma de adsorção.

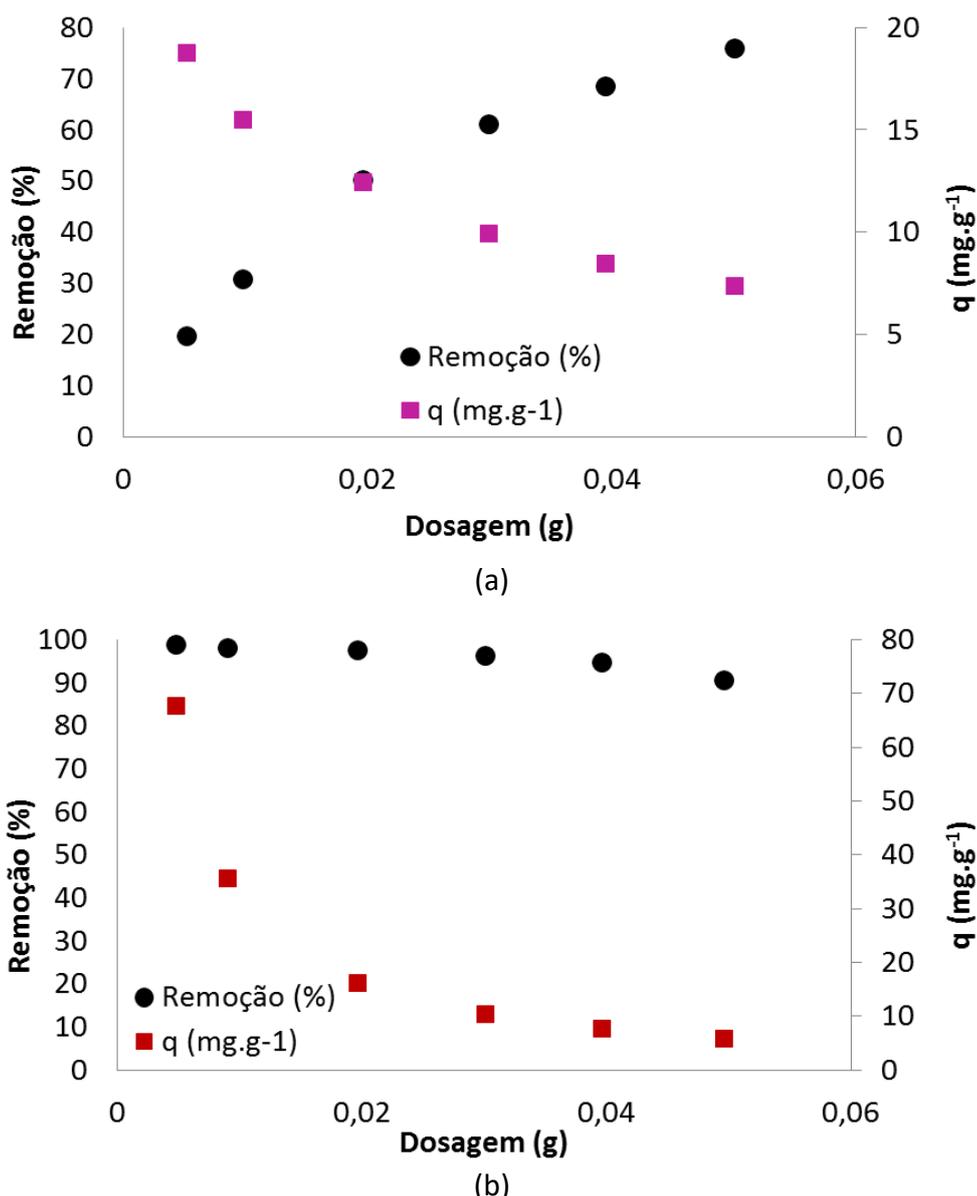


Figura 7. Efeito da dosagem do adsorvente de biomassa residual de microalgas para adsorção dos corantes (a) RB e (b) VS.

4.4 Cinética de adsorção

Os estudos da cinética da adsorção são importantes, pois descrevem a velocidade na qual o adsorvato é retido na superfície do material adsorvente, ou seja, o quanto de impurezas foi retirado da solução em um determinado tempo (KEHL, 2015). Os experimentos de adsorção foram realizados para duas concentrações de corantes diferentes, 200 mg.L⁻¹ e 400 mg.L⁻¹, e nas condições de dosagem e pH otimizadas anteriormente, avaliando três modelos cinéticos: Pseudo-primeira ordem (Eq. 3), Pseudo-segunda ordem (Eq. 4) e Ordem geral (Eq. 5).

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos para os experimentos cinéticos do corante RB, enquanto a Tabela 3 mostra os parâmetros cinéticos. O parâmetro utilizado para verificar a qualidade do ajuste dos modelos em relação aos dados experimentais foi o desvio padrão (SD).

O modelo cinético de ordem geral foi o que apresentou os melhores resultados para a Rodamina B, com os maiores coeficientes de ajuste linear (R^2_{adj}), 0,8511 e 0,8905 para as

concentrações de 200 e 400 mg.L⁻¹, respectivamente, sendo este o melhor modelo pra representar a adsorção do corante RB pela biomassa residual de microalgas. Além disso, é possível observar na Figura 8a e 8b que a porcentagem de remoção da Rodamina B aumentou com o tempo e que após 420 minutos a adsorção atingiu o equilíbrio para ambas as concentrações analisadas, obtendo um q_e máximo de 90 mg.g⁻¹ para a concentração de 400 mg.L⁻¹.

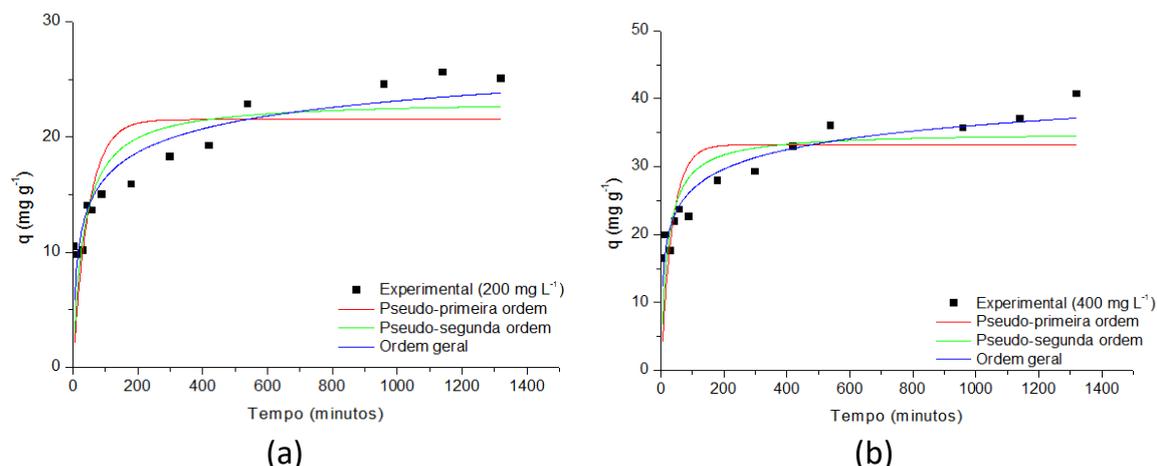


Figura 8. Modelos cinéticos de adsorção do corante Rodamina B pelo biossorbente BRM nas concentrações iniciais de (a) 200,0 mg.L⁻¹ e (b) 400,0 mg.L⁻¹. Condições: pH inicial, 6,0; temperatura, 25 °C; massa adsorvente, 0,04 g.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante Rodamina B pelo biossorbente BRM. Condições: temperatura 25 °C; pH 6,0 e massa de adsorvente 0,04 g.

	Concentração (mg.L ⁻¹)	
	200	400
<i>Pseudo Primeira Ordem</i>		
k_f (min ⁻¹)	0,0209	0,0276
q_e (mg.g ⁻¹)	21,4969	33,2501
R^2_{adj}	0,5091	0,4079
SD (mg.g ⁻¹)	4,0629	6,2143
<i>Pseudo Segunda Ordem</i>		
k_s (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0013	0,00137
q_e (mg.g ⁻¹)	23,2042	35,0375
R^2_{adj}	0,6893	0,6495
SD (mg.g ⁻¹)	3,2321	4,7813
<i>Ordem Geral</i>		
k_N (h ⁻¹ .(g.mg ⁻¹) ⁿ)	5,91 x10 ⁻¹³	9,24x10 ⁻³⁰
q_e (mg.g ⁻¹)	42,2054	90,5143
N	8,6099	15,3325
R^2_{adj}	0,8511	0,8905
SD (mg.g ⁻¹)	2,2379	2,6723

A Figura 9 e a Tabela 4 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos e a os parâmetros cinéticos do corante VS nas condições otimizadas de pH e dosagem, analisando as concentrações de 200 mg.L⁻¹ (Figura 9a) e 400 mg.L⁻¹ (Figura 9b).

O Vermelho Safranina também teve a cinética de ordem geral como o melhor modelo para ajustar os resultados experimentais, com os menores valores de SD e os melhores coeficientes de ajuste linear (R²) encontrados. O tempo de equilíbrio encontrado para as concentrações de 200 mg.L⁻¹ e 400 mg.L⁻¹ foram, respectivamente, 300 minutos e 420 minutos.

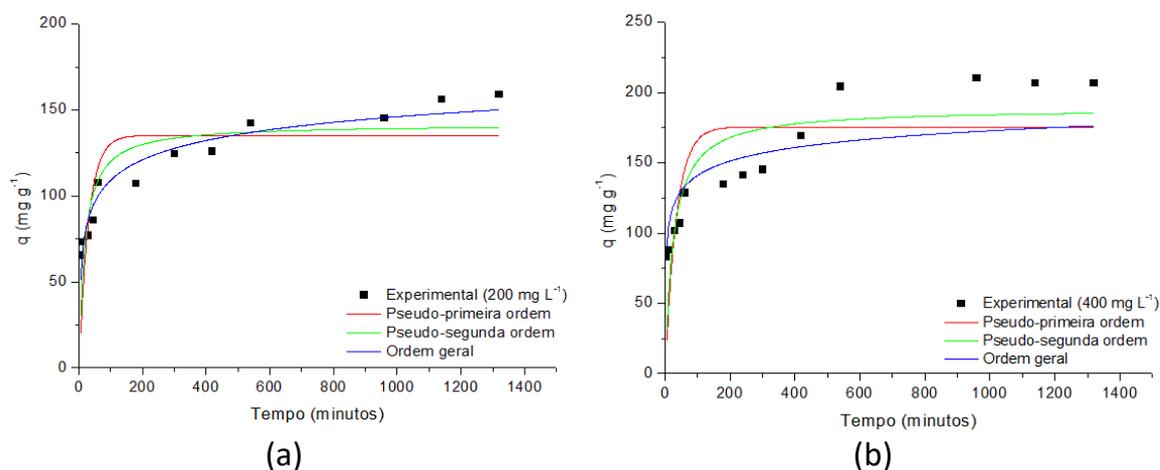


Figura 9. Modelos cinéticos de adsorção do corante Vermelho Safranina pelo biossorvente BRM nas concentrações iniciais de (a) 200,0 mg.L⁻¹ e (b) 400,0 mg.L⁻¹. Condições: pH inicial, 10,0; temperatura, 25 °C; massa adsorvente, 0,005 g.

Tabela 4. Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante Vermelho Safranina pelo biossorvente BRM. Condições: temperatura 25 °C; pH 10,0 e massa de adsorvente 0,005 g.

	Concentração (mg.L ⁻¹)	
	200	400
Pseudo Primeira Ordem		
k _f (min ⁻¹)	0,0332	0,0294
q _e (mg.g ⁻¹)	135,1878	175,5746
R ² _{adj}	0,5419	0,4876
SD (mg.g ⁻¹)	22,4321	33,7367
Pseudo Segunda Ordem		
k _s (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	3,92 x10 ⁻⁴	2,15x10 ⁻⁴
q _e (mg.g ⁻¹)	141,6019	188,6812
R ² _{adj}	0,7262	0,6683
SD (mg.g ⁻¹)	17,34367	27,1444
Ordem Geral		
k _N (h ⁻¹ .(g.mg ⁻¹) ⁿ⁻¹)	8,61x10 ⁻³⁰	4,2643x10 ⁻³³
q _e (mg.g ⁻¹)	309,5958	334,2731
N	12,2985	13,8008
R ² _{adj}	0,9164	0,6864
SD (mg.g ⁻¹)	9,5802	26,3949

Como os dados de ambos os corantes são melhores ajustados para a Cinética de Ordem Geral, isso indica que a etapa limitante do processo seja a adsorção das partículas de corante na superfície do solvente, representado pelo alto tempo de contato necessário para atingir o tempo de equilíbrio nos experimentos.

4.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção fornecem a quantidade de massa de certo contaminante adsorvido por unidade de massa de sólido (Ruthven, 1984), expressando a quantidade de substância adsorvida em um processo pela quantidade de adsorvente utilizada (q_e em mg.g^{-1}) em função da concentração de adsorvato (C_e em mg.L^{-1}) na solução no equilíbrio.

O estudo da isoterma de adsorção testou os modelos da isoterma de Langmuir e a de Freundlich. O modelo de Langmuir assume que as superfícies são homogêneas e que a adsorção ocorre em uma monocamada, descrita pela Equação (6), enquanto Freundlich, Equação (7), é um modelo empírico que descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e assume a adsorção em multicamadas (LANGMUIR, 1918; FREUNDLICH, 1926).

A Figura 10 apresenta as isotermas de adsorção para o corante RB pela biomassa residual de microalgas em duas temperaturas, 25 °C (Figura 10a) e 40 °C (Figura 10b), utilizando as condições ótimas discutidas anteriormente. Na Tabela 5 é possível observar os parâmetros isotérmicos para a mesma adsorção. Levando apenas o efeito da temperatura, o seu aumento causou um aumento na capacidade de remoção do corante RB, cujo Q_{\max} foi de 102 mg.g^{-1} e 129 mg.g^{-1} para a temperatura de 25 °C e 40 °C, respectivamente.

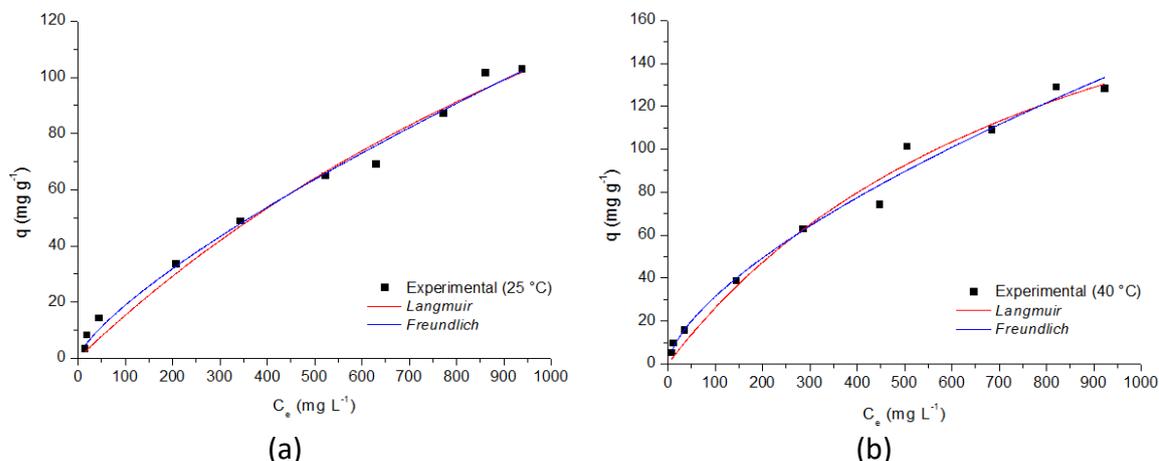


Figura 10. Isotermas de adsorção do corante Rodamina B pelo biossorvente BRM nas temperaturas de (a) 25 °C e (b) 40 °C. Condições: pH inicial, 6,0 e massa adsorvente, 0,04g.

Ambos os modelos testados apresentaram boa correlação para a adsorção da Rodamina B, pois os coeficientes de correlação linear (R^2) ficaram próximos a 1. Entretanto, o modelo de Freundlich apresentou desvio padrão (SD) menor que o de Langmuir em ambas as temperaturas, o que significa que o q_e calculado foi mais próximo dos valores obtidos experimentalmente, sendo este o modelo escolhido para a adsorção do corante RB pelo biossorvente BRM.

Tabela 5. Parâmetros isotérmicos para a adsorção do corante Rodamina B pelo biossorvente BRM. Condições: pH 6,0 e massa de adsorvente 0,04 g.

Parâmetros isotérmicos	Temperatura	
	25 °C	40 °C
Langmuir		
Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	311,6631	254,0136
K_L (L.mg ⁻¹)	$5,17 \times 10^{-4}$	0,0015
R^2_{adj}	0,9835	0,9817
SD (mg.g ⁻¹)	4,8306	6,5495
Freundlich		
K_F (mg.g ⁻¹ .(mg.L ⁻¹) ^{-1/n_F})	0,5880	1,5687
n_F	1,3266	1,5363
R^2_{adj}	0,9907	0,9855
SD (mg.g ⁻¹)	3,6358	5,8285

A Figura 11 apresenta, respectivamente, a isoterma de adsorção do corante VS pela biomassa residual de microalgas nas temperaturas de 25 °C (11a) e 40 °C (11b), utilizando as condições ótimas de pH e dosagem descritas anteriormente. Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros isotérmicos para a adsorção realizada.

Similar aos resultados encontrados para o corante RB, o modelo de Freundlich foi o que apresentou o melhor resultado para o ajuste dos dados experimentais, tendo R^2 maior, 0,9867 e 0,9396 para as temperaturas de 25 °C e 40 °C, respectivamente, e um SD menor que Langmuir. Além disso, houve um aumento na capacidade de remoção máxima do Vermelho Safranina com o aumento da temperatura, de 301 mg.g⁻¹ para 25 °C e 353 mg.g⁻¹ para 40 °C.

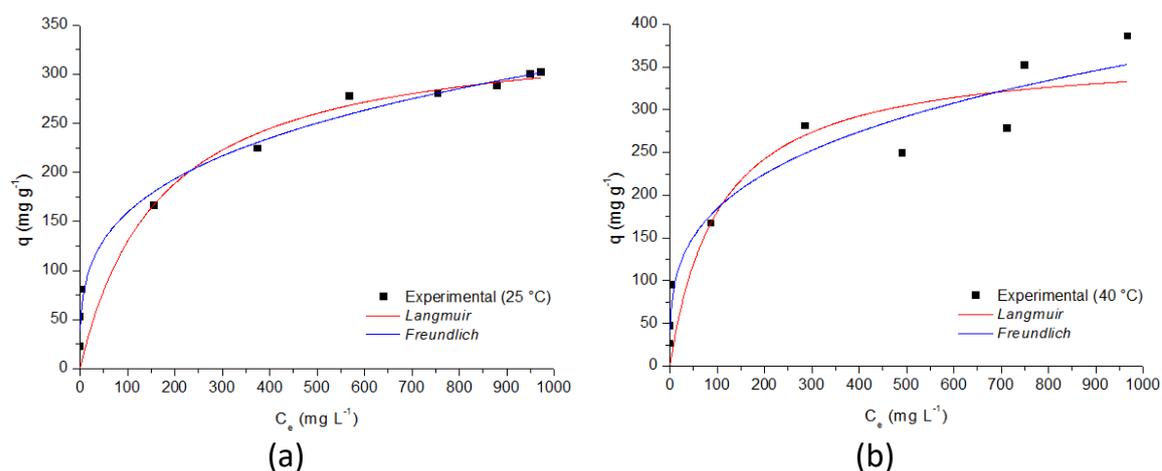


Figura 11. Isotermas de adsorção do corante Vermelho Safranina pelo biossorvente BRM nas temperaturas de (a) 25 °C e (b) 40 °C. Condições: pH inicial, 10,0 e massa adsorvente, 0,005 g.

Tabela 6. Parâmetros isotérmicos para a adsorção do corante Vermelho Safranina pelo bioissorvente BRM. Condições: pH 10,0 e massa de adsorvente 0,005 g

Parâmetros isotérmicos	Temperatura	
	25 °C	40 °C
Langmuir		
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	347,9	368,9
K_L (L.mg ⁻¹)	0,0059	0,0096
R^2_{adj}	0,9097	0,8504
SD (mg.g ⁻¹)	33,2024	50,7297
Freundlich		
K_F (mg.g ⁻¹ .(mg.L ⁻¹) ^{-1/n_F})	43,6308	49,3345
n_F	3,5579	3,4934
R^2_{adj}	0,9867	0,9396
SD (mg.g ⁻¹)	12,7216	32,2344

4.6 Estudos termodinâmicos

Os resultados referentes aos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção dos corantes catiônicos pelo Bioissorvente BRM estão presentes nas Tabelas 7 e 8 para os corantes RB e VS, respectivamente.

O valor negativo da diferença da energia livre de Gibbs (ΔG°) indica a viabilidade e a espontaneidade do processo de adsorção para ambos os corantes estudados nas duas temperaturas analisadas, de 25 °C e 40 °C. O valor positivo da variação de entalpia (ΔH°) indica que a adsorção é um processo endotérmico.

Tabela 7. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante Rodamina B pelo bioissorvente BRM

Parâmetros termodinâmicos	Temperatura	
	25 °C	40 °C
ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	-1,32	-1,17
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)		50,78
ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)		165,91

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante Vermelho Safranina pelo bioissorvente BRM

Parâmetros termodinâmicos	Temperatura	
	25 °C	40 °C
ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	-9,36	-10,15
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)		6,36
ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)		52,72

O valor de ΔH° também pode indicar qual o tipo de interação que ocorre na adsorção em função de sua magnitude. A variação de entalpia para a Rodamina B foi de 50,78 kJ.mol⁻¹, o que indica que ocorreu o fenômeno de fisorção com interações eletroestáticas, uma vez que este valor ficou entre 20 < ΔH° < 80 kJ.mol⁻¹. Para o Vermelho Safranina a variação de

entalpia foi de 6, 36 kJ.mol⁻¹, o que indica que somente a fisiorção sem interações eletrostáticas foi observada.

O valor positivo de ΔS° para ambos os corantes confirma a presença de moléculas de corante na superfície da biomassa, além de sugerir um aumento irregular de corante na interface entre o bioissorvente e a solução durante a adsorção.

A Tabela 9 apresenta a comparação de diferentes adsorventes para a remoção de corantes. O desempenho de remoção dos corantes RB e VS pelo bioissorvente BRM foi muito melhor que varios outros adsorventes na literatura, mostrando que sua utilização como adsorvente no processo de adsorção dos corantes catiônicos Rodamina B e Vermelho Safranina pode ser uma viavel e interessante aplicação para este resíduo.

Tabela 9. Comparação de diferentes adsorventes para a remoção de corantes.

Adsorvente	Corante	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	Fonte
Residuo da semente de <i>A. Molluscana</i>	Rodamina B	117	POSTAI <i>et al.</i> , 2016
Folha de manga em pó	Rodamina B	3,31	KHAN <i>et al.</i> , 2011
Argila de Montmorillonita de sódio	Rodamina B	42,19	SELVAM <i>et al.</i> , 2008
Casca de banana	Rodamina B	13,2	ANNADURAI <i>et al.</i> , 2002
Carvão ativado derivado de sucata de pneus	Rodamina B	307,2	LI <i>et al.</i> , 2010
Biomassa Residual de Microalgas	Rodamina B	129	Este estudo.
Argila natural de Kaolinita	Vermelho Safranina	16,23	ADEBOWALE <i>et al.</i> , 2014
Carvão Ativado	Vermelho Safranina	131,58	GOKTURK <i>et al.</i> , 2008
Casca de Abacaxi	Vermelho Safranina	26,08	YUSUF <i>et al.</i> , 2015
Casca de Arroz	Vermelho Safranina	838	MCKAY <i>et al.</i> , 1999
Carvão Betuminoso	Vermelho Safranina	120	MCKAY <i>et al.</i> , 1999
Biomassa Residual de Microalgas	Vermelho Safranina	353	Este estudo.
Palha de milho	Azul de Metileno	102,8	HONORATO <i>et al.</i> , 2015
Biomassa de microalga <i>Spirulina platensis</i>	Vermelho Reativo 120	482,2	CARDOSO <i>et al.</i> , 2012
Resíduo de cabelo bovino	Azul ácido 161	104,78	MELLA <i>et al.</i> , 2017
Biomassa de microalgas desengorduradas	Azul ácido 161	83,2	FONTOURA <i>et al.</i> , 2017
Semente de <i>Phoenix dactylifera</i>	Vermelho Congo	61,72	PATHANIA <i>et al.</i> , 2016

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram avaliadas as melhores condições no processo de adsorção dos corantes catiônicos Rodamina B e Vermelho Safranina, utilizando como adsorvente a biomassa residual de microalgas desengordurada. Os resultados experimentais mostraram que o biossorvente possui uma ótima capacidade de remoção dos corantes estudados.

A caracterização do adsorvente mostrou que a biomassa residual de microalgas, após extração de lipídios, tem uma superfície rugosa, mesoporosa com possíveis poros em formato de fenda. Ela também apresenta vários grupos funcionais, como o grupo carboxila e hidroxila, que auxiliam na fixação dos corantes, características desejáveis em processos de adsorção.

A análise do ponto de carga zero mostrou que o biossorvente apresentou duas regiões de pH onde o Potencial Zeta era negativo: de 4,3 até 6,7 e acima de 8,2. Esses valores se confirmaram durante o estudo do efeito do pH na adsorção, uma vez que o melhor valor de pH para a remoção da Rodamina B foi 6,0 com remoção de 47,5%, e o do Vermelho Safranina foi 10,0 com remoção de 90,7%.

No estudo da dosagem de adsorvente, a remoção dos corantes teve comportamentos opostos. Para a Rodamina B houve um aumento na remoção com o aumento da massa de adsorvente, sendo que o valor escolhido para as demais análises foi de 0,04 g, que resultou em uma remoção de 69%. O aumento da massa do Vermelho Safranina ocasionou numa redução na remoção do corante, possivelmente pelo grande aumento de sólidos particulados na solução. Este fato levou à escolha da massa de 0,005 g para o corante VS, que resultou em um percentual de remoção excelente de 99%.

Com relação ao estudo da cinética de adsorção, verificou-se que o modelo Cinético de Ordem Geral foi o que melhor se ajustou ao processo de biossorção dos corantes estudados, apresentando um coeficiente de ajuste linear de 0,8905 e 0,9164 para os corantes Rodamina B e Vermelho Safranina, respectivamente.

O modelo da isoterma de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para ambos os corantes, obtendo valores de R^2 de 0,9905 e 0,9867 para o corante RB e VS, respectivamente.

Os estudos termodinâmicos mostraram que o processo é espontâneo e endotérmico, com um aumento irregular de corante na interface entre o adsorvente e a solução. Como ambos os corantes foram mais bem ajustados pela isoterma de Freundlich e pelo modelo cinético de Ordem Geral, isso leva a acreditar que a mecânica de adsorção ocorra de maneira não uniforme e em múltiplas camadas, sendo sua etapa limitante a de adsorção na superfície do adsorvente, evidenciado pelo longo tempo encontrado para atingir a adsorção de equilíbrio para ambos os corantes.

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se:

- Testar a eficiência de remoção em efluentes industriais, condição na qual a adsorção dos corantes compete com a adsorção de outros íons, bem como realizar a caracterização do efluente in natura e pós-tratamento quanto aos sólidos totais, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, cor, turbidez, pH, entre outros, visando uma possível aplicação industrial;

- Avaliar as isotermas de equilíbrio em outras temperaturas para verificar a temperatura ótima de adsorção dos corantes Rodamina B e Vermelho Safranina pela biomassa residual de microalgas;
- Estudar a modificação do adsorvente a fim de buscar resultados melhores para a adsorção dos corantes estudados;
- Estudar formas de reaproveitamento/regeneração ou disposição dos sólidos adsorventes estudados.

6 Referências

ADEBOWALE, K.; OLU-OWOLABI, B.; CHIGBUNDU, E. Removal of Safranin-O from Aqueous Solution by Adsorption on to Kaolinite Clay. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, v. 4, p. 89-104, 2014.

ALLEN, N. Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 67, p. 385-386, 1992.

ANNADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J.F. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 92, p. 263-274, 2002.

BAYAZIT, S.S. Investigation of Safranin O adsorption on superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION) and multi-wall carbon nanotube/SPION composites. *Desalination and Water Treatment*, v. 52, p. 6966–6975, 2014.

BLIGH, E.; DYER, W. A rapid method of total lipid extraction and purification, *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, v. 37, p. 911-917, 1959.

CARDOSO N.F.; LIMA, E.C.; ROYER, B.M.; BACH, V.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.; CALVETE, T. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents, *Journal of Hazardous Materials*, v. 241, p. 146-153, 2012.

CHANDRA, T.S.; MUDLIAR, S.N.; VIDYASHANKAR, S.; MUKHERJI, S.; SARADA, R.; KRISHNAMURTHI, K.; CHAUHAN, V.S. Defatted algal biomass as a non-conventional low-cost adsorbent: Surface characterization and methylene blue adsorption characteristics, *Bioresource Technology*, v. 184, p. 395–404, 2015.

CIOLA, R. Fundamentos da catalise. São Paulo: Ed. Universidade de São Paulo: 377 p. 1981.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, v. 97 (9), p. 1061-1085, 2006.

DING, L. Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 446, p. 1–7, 2014.

DOTTO, G.L.; ESQUERDO, V.M.; VIEIRA, M.L.G.; PINTO, L.A.A. Optimization and kinetic analysis of food dyes biosorption by *Spirulina platensis*. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, v. 91 (1), p. 234-241, 2012.

EL QADA, E.N.; ALLEN, S.J.; WALKER, G.M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, v. 135, p. 174–184, 2008.

EREN, E.; AFSIN, B. E. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces. *Dyes and Pigments*, v. 73, p. 162–167, 2007.

FERREIRA, F.T. Adsorção do corante Amarelo Tartrazina utilizando Carvão Ativado e Casca de Arroz. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 43p., 2013.

FONTOURA, J.T.; ROLIM, G.S.; MELLA, B.; FARENZENA, M.; GUTTERRES, M. Deffated microalgal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye from tannery effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 5076–5084, 2017.

FONTOURA, J.T. Crescimento de microalgas em efluente de curtume: remoção de nutrientes, viabilidade de produção de biocombustíveis e utilização da biomassa residual. Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS, 197p., Porto Alegre, 2017.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 57, p. 385-471, 1926.

GOKTURK, S.; KALU, S. Removal of Selected Organic Compounds in Aqueous Solution by Activated Carbon. *Journal of Environmental Sciences and Technology*, v. 1, p. 111-123, 2008.

HILAL, N. M.; AHMED, I. A.; BADR, E. E. Removal of acid dye (AR37) by adsorption onto potatoes and egg husk: A comparative study. *Journal of American Science*, v.8, p. 341-348, 2012.

HONORATO, A. C. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 19, p. 705–710, 2015.

HUNGER, K. Industrial dyes: chemistry, properties, applications. Weinheim: Wiley-Vch, 685p, 2003.

HUNTER, R.J. Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications, Academic Press, London; New York, 1981.

JAIN, A.K.; GUPTA, V.K.; BHATNAGAR, A.; SUHA, S. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of Hazardous Material*. v. 101, p. 31–42, 2003.

JANOS, P.; BUCHTOVA, H.; RYZNAROVA, M. P. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research*, v. 37, p. 4938–4944, 2003.

JU, D.J. Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 7971–7975, 2008.

KEHL, C.C.P.L. Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 43p, 2015.

KHAN, T.A.; SHARMA, S.; ALI, I. Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid activated mango (*Mangifera indica*) leaf powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences*, v.3, p. 286-297, 2011.

KOOH, M.R.R.; DAHRI, M.K.; LIM, L.B.L. The removal of rhodamine B dye from aqueous solution using *Casuarina equisetifolia* needles as adsorbent. *Cogent Environmental Science*, v. 2, p. 1–14, 2016.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v.25, p.78-82, 2002.

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

LI, L.; SHUANGXI, L.; TAN, Z., Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22, p. 1273-1280, 2010.

MCKAY, G.; PORTER, J.F.; PRASAD, G.R. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water Air Soil Pollutt*, v. 114, p. 423–438, 1999.

MAURYA, R.K.; GHOSH, T.; PALIWAL, C.; SHRIVASTAV, A.C.K.; PANCHA, I.; GHOSH, A.; MISHRA, S. Biosorption of methylene blue by de-oiled algal biomass: equilibrium, kinetics and artificial neural network modelling, *PLoS one*, v. 10, p. 1-13, 2014.

MELLA, B.; PUCHANA-ROSETO, M.J.; COSTA, D.E.S.; GUTTERRES, M. 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.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 170(6), p. 1389-1416, 2013.

MOHANTY, K.; NAIDU, J. T.; MEIKAP, B. C.; BISWAS, M. N. Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from Rice Husk. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.45, p.5165-5171, 2006.

O'NEILL, F.; HAWKEES, R.; HAWKES, D.L.; LOURENCO, N.D.; PINHEIRO, H.M.; WOUTER, D. Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a Review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 74, 1999.

ORTIZ-MONSALVE, S. Estudos de descoloração de corantes para couro pelo isolado nativo *Trametes villosa* SC10. Dissertação de Mestrado (Eng. Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2015.

PATHANIA, D.; SHARMA, A.; SIDDIQI, Z.M. Removal of congo red dye from aqueous system using *Phoenix dactylifera* seeds. *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, p. 359–367, 2016.

PAVAN, F. A.; GUSHIKEM, Y.; MAZZOCATO, A. S.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels. *Dyes and Pigments*, v. 72, p. 256-266, 2007.

PICCIN, J.S. Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes. Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS, 175p., Porto Alegre, 2013.

PICCIN, J.S.; GOMES, C.S.; MELLA, B.; GUTTERRES, M. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 1061–1067, 2016.

POSTAI, D.L.; DEMARCHI, C.A.; ZANATTA, F.; MELO, D.C.C.; RODRIGUES, C.A. Adsorption of rhodamine B and methyleneblue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal*, v. 55, p. 1713-1723, 2016.

PUCHANA-ROSETO, M.J.; LIMA, E.C.; ORTIZ-MONSALVE, S.; MELLA, B.; DA COSTA, D.; POLL, E., GUTTERRES, M. Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution, *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 4200-4209, 2016.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York, 1984.

SAIKIA, J.; SIKDAR, Y.; SAHA, B.; DAS, G. Malachite nanoparticle: A potent surface for the adsorption of xanthene dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, p. 1166-1173, 2013.

SALLEH, M. A. M.; MAHMAOUND, D. K; KARIM, W. A. W. A; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, v. 280, p. 1-13, 2011.

SELVAM, P.P.; PREETHI, S.; BASAKARALINGAM, P.; THINAKARAN, N.; SIVASAMY, A.; SIVANESAN, S. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 39-44, 2008.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, J.; ROUQUEROL, R.A.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.

TSAI, W. T.; CHEN, H. R. Removal of malachite green from aqueous solution using low-cost chlorella-based biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 844- -44, 2010.

UDDIN, M.T.; RUKANUZZAMAN, M.; KHAN, M.M.R.; ISLAM, M.A. Removal of methylene blue by tea waste, *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 53-60, 2009.

WARANUSANTIGUL, P.; POKETHITIYOOK, P.; KRUATRACHUE, M.; UPATHAM, E.S. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environmental Pollution*, v. 125, p. 385-392, 2003.

WEBER, C.T.; FOLETTTO, E.L.; MEILI, L. Removal of tannery dye from aqueous solution using papaya seed as an efficient natural biosorbent. *Water Air Soil Pollut*, v. 224, p. 1427–1438, 2013.

YAGUB, M.T.; SEN, T.K.; AFROZE, S.; ANG, H.M. Dye and its Removal from aqueous solution by Adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172–184, 2014.

YANG, R.T. ADSORBENTS: Fundamentals and applications. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken: 410p. 2003.

YUSUF, M.; ELFGHI, F. M.; MALLAK, S. K. Kinetic studies of Safranin-O removal from Aqueous Solutions using Pineapple Peels. *Iranica Journal of Energy & Environment*, v. 6, p. 173–180, 2015.

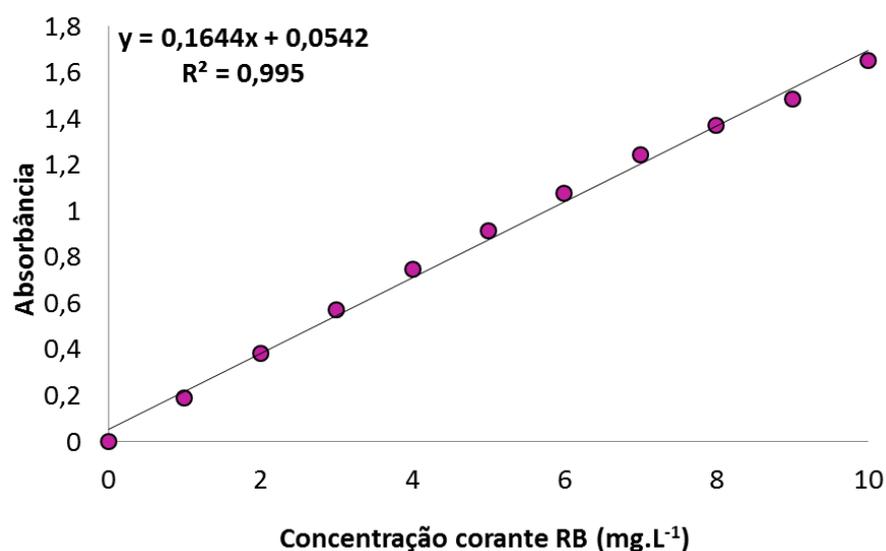
ZANELLA, O. Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl_2 : Estudos de Ciclos de Sorção/Regeneração. Dissertação de Mestrados. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 149p., 2012.

ZUIM, D.R. Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 154p., 2010.

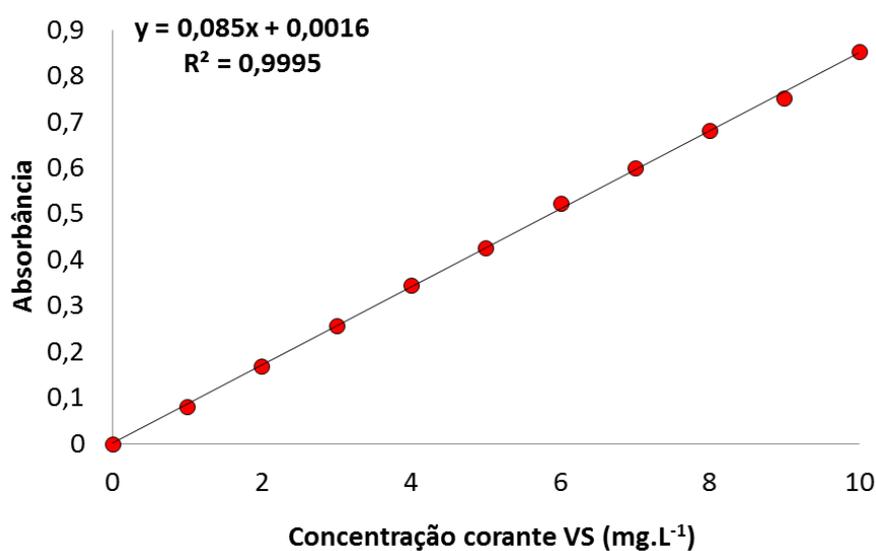
Apêndice A

Para a construção da curva analítica utilizada para quantificar as concentrações dos corantes Rodamina B e Vermelho Safranina nos ensaios de adsorção, foram preparados padrões por meio de diluições sucessivas de uma solução mãe (concentração de 100 mg.L^{-1}), variando a concentração dos corantes a faixa de $0 - 10 \text{ mg.L}^{-1}$. Todas as soluções (solução mãe e água destilada utilizada nas diluições) estavam no pH previamente otimizado de 6 e 10 para os corantes RB e VS, respectivamente.

A Figura A1 apresenta as curvas de calibração, a equação gerada e o R^2 , a partir da relação entre a concentração do corante (eixo X) e a Absorbância (eixo Y), obtida por espectrometria UV-VIS, para os corantes Rodamina B (Fig A1a) e Vermelho Safranina (Fig A1b).



(a)



(b)

Figura A1. Curva de calibração para a quantificação do corante (a) Rodamina B e (b) Vermelho Safranina em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS no comprimento de onda de 550 nm e 520 nm, respectivamente.