



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



ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL UTILIZANDO RESÍDUO DA VITIVINICULTURA

Autora: Shauana Griebeler

Orientadora: Prof. Dra. Mariliz Gutterres Soares

Co-orientadora: MSc. Jaqueline Benvenuti

Porto Alegre, novembro 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.

À minha família por sempre estar presente e pelo apoio em todas as minhas decisões. Em especial a minha mãe por todo incentivo e paciência.

A todos os meus amigos que estavam do meu lado nas horas boas e ruins.

RESUMO

Usados em indústria têxtil, dentre outras, os corantes são moléculas complexas que conferem cor à superfície onde são ligados. Entretanto, parte dos corantes acaba nas águas residuais das indústrias, o que causa diversos problemas ambientais. Neste contexto há diversos métodos para tratar estas águas, dentre os quais o processo de adsorção se destaca. Para tornar o processo de adsorção mais barato e sustentável, a busca por adsorventes alternativos vem sendo amplamente estudada. Dessa forma, neste trabalho foi avaliado o potencial adsorvente de engaço de uva que, por ser um resíduo da vitivinicultura é de baixo custo e sustentável. Ainda, a utilização do engaço de uva como material adsorvente traz benefícios para a fonte geradora deste resíduo, pois este se tornaria um subproduto com valor comercial. Portanto, um corante têxtil (Basic Blue 41) foi utilizado como molécula alvo para a avaliação da capacidade de adsorção do engaço de uva. Para a caracterização do engaço utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e realizou-se a medida do potencial zeta. Para o estudo da adsorção foi verificado o pH e dosagem de adsorventes ideais, além da análise do tempo de contato entre as fases, cinética de adsorção, e o estudo da isoterma de adsorção. Os ensaios de pH e de dosagem ideal foram realizados com concentração inicial de corante de 400 mg.L^{-1} . Do ensaio de pH, conclui-se que o pH ideal de adsorção é 4,9. Na verificação da dosagem ideal de adsorvente, observou-se que a partir de 4 mg.mL^{-1} o engaço remove mais de 90% do corante, e, portanto, esta dosagem foi selecionada como ideal para o processo de adsorção. Na análise do tempo de contato entre as fases, observou-se que o equilíbrio de adsorção foi atingido com 60 minutos de contato para ambas as concentrações iniciais estudadas (400 mg.L^{-1} e 800 mg.L^{-1}). No estudo da isoterma de adsorção, verificou-se que a capacidade máxima de adsorção do engaço de uva frente ao corante Basic Blue 41 foi de 550 mg.g^{-1} . Este estudo mostrou que o engaço de uva é um resíduo com alta capacidade de adsorção e, portanto, pode ser utilizado para a remoção eficiente de corantes em águas residuais.

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

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1: Publicações referentes às palavras-chave “adsorption” and “grape stalk”. Fonte: SCOPUS, 2018 (www.scopus.com).....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2.1: Etapas do mecanismo de adsorção. Fonte: A autora, adaptado do texto (PICCIN et al., 2017).....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.2: Desenvolvimento da importação de vinho brasileiro na última década. Fonte: Adaptado de (IBRAVIN; SEAPIRS; MAPA, 2017).....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 2.3: Esquema da produção vitivinícola. Fonte: A autora, adaptado do texto (BERES et al., 2017).....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 3.1: Arranjo molecular do corante Basic Blue 41. Fonte: adaptado de BASIC BLUE 41 (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov).....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3.2: Engaço da uva antes e após os processos de moagem e peneiramento. Fonte: A autora.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 3.3: Curva de calibração do corante Basic Blue 41.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4.1: Espectro de FT-IR obtido para o engaço de uva.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4.2: Percentual de remoção do corante Basic Blue 41 pelo engaço para diferentes valores de pH. Dosagem de adsorvente de 1 g.L⁻¹, tempo de contato de 4h, concentração inicial de 400 mg.L⁻¹.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 4.3: Percentual de remoção do corante Basic Blue 41 e capacidade de adsorção em função da dosagem do engaço da uva.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4.4: Capacidade de remoção do corante em função do tempo na adsorção do corante Basic Blue 41 em engaço de uva para concentrações de 400 mg.L⁻¹ e 800 mg.L⁻¹.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 4.5: Avaliação da influência da concentração inicial do corante na capacidade de adsorção.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4.6: Comparação dos dados obtidos experimentalmente com os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, para adsorção a 30°C.</i>	<i>37</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2.1: Biossorventes alternativos e seus respectivos contaminantes alvo.</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 2.2: Engaço de uva e seus usos como biossorvente.</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 3.1: Dados relativos ao corante Basic Blue 41. Fonte: BASIC BLUE 41 (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 4.1: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção a 30 °C.</i>	<i>36</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1	CORANTES	10
2.1.1	Corantes nos efluentes	10
2.1.2	Azo Corantes	11
2.2	SORÇÃO	12
2.2.1	Adsorção.....	12
2.2.2	Biossorção	14
2.3	VITIVINICULTURA	17
2.3.1	Resíduos da Vitivinicultura	18
2.3.2	Engaço	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	CORANTE	21
3.2	MATERIAL ADSORVENTE	22
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO ADSORVENTE	23
3.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	24
3.4.1	Análise da influência do pH.....	24
3.4.2	Determinação da curva de calibração para a solução corante	25
3.4.3	Análise da influência da dosagem do adsorvente	26
3.4.4	Análise do tempo de contato	26
3.4.5	Análise da isoterma	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
4.1	IDENTIFICAÇÃO DO SÓLIDO ADSORVENTE	30

4.1.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	30
4.1.2	Potencial Zeta	31
4.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	31
4.2.1	Determinação do pH ideal na adsorção	31
4.2.2	Determinação da dosagem de adsorvente.....	33
4.2.3	Estudo do tempo de contato – cinética de adsorção	34
4.2.4	Estudo das isotermas de adsorção	35
5	CONCLUSÃO	38
	REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da atividade humana e os processos de urbanização e industrialização houve um aumento da demanda por água e, conseqüentemente, da carga de poluentes no meio causando danos ao ambiente e à saúde humana (NAGPAL; KAKKAR, 2019). Atividades agrícolas, resíduos domésticos e industriais resultam em águas contaminadas com diversos poluentes como pesticidas, metais pesados, compostos orgânicos, fenóis e corantes. Estes poluentes entram na cadeia alimentar causando danos à saúde e ao bioma aquático devido à sua toxicidade (GIANNAKOUDAKIS et al., 2018).

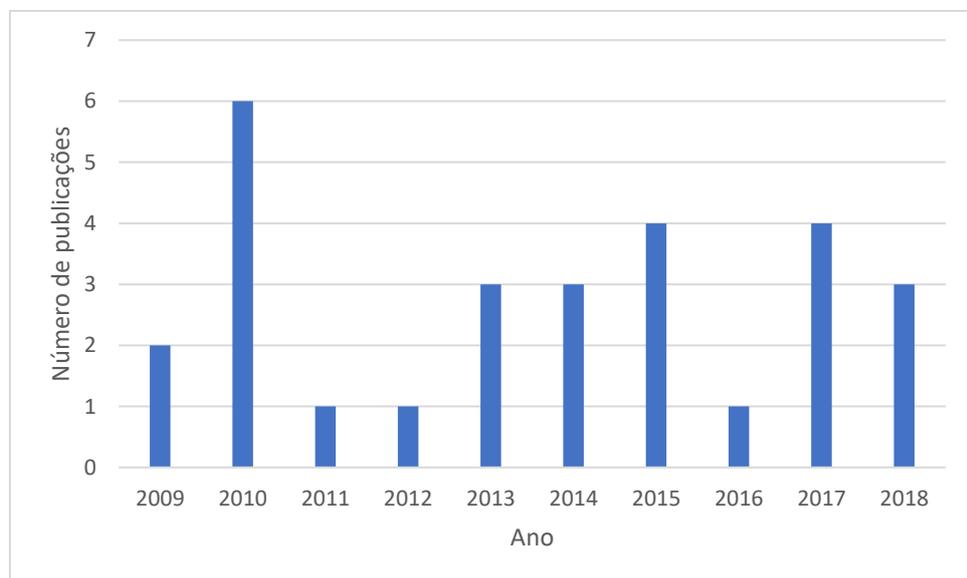
Em indústrias como a têxtil, de tintas e pigmentos, plásticos, cosméticos e de couro que geram elevados volumes de águas residuárias, há, dentre os principais contaminantes de seus efluentes, os corantes (MAHMOODI; ABDI, 2019). Os corantes são substâncias que podem ser aplicadas nas mais diversas áreas, sendo usados para colorir produtos (LÚCIA et al., 2018).

O tratamento de efluentes coloridos, como o da indústria têxtil, é importante pois os poluentes (corantes) são tóxicos e causam ainda a poluição visual das águas (JANAINA; ALMEIDA; CORSO, 2016). As águas residuais dos processos de fabricação ou aplicação de corantes constituem um problema específico no tratamento, pois os tratamentos convencionais nem sempre são eficientes na degradação dos corantes (KOPRIVANAC, 2018).

Com o intuito de remover e minimizar a contaminação por corantes, surgiram métodos físico-químicos de tratamento das águas residuárias, tais como sedimentação química, degradação fotocatalítica, filtração por membrana, processos oxidativos avançados e descoloração eletroquímica. Entretanto, a adsorção possui vantagem sobre os demais pois é de fácil operação e é eficiente (ZHANG et al., 2017b). Os materiais mais utilizados na adsorção são carvão ativado, zeólitas, sílica e argilas, porém, são materiais de custo elevado (GAO et al., 2019). Portanto, o uso de diferentes adsorventes vem sendo pesquisado. Um exemplo é a produção de carvão ativado a partir da pirólise de lodo proveniente de estação de tratamento de efluentes de curtume (PUCHANA-ROSETO et al., 2018).

Biossorção é um tipo de adsorção que utiliza como adsorventes materiais de matriz biológica, podendo ser materiais disponíveis na natureza, resíduos da indústria ou agricultura (CHOJNACKA, 2018). Indústrias como a da produção do vinho, vem buscando uma utilização para os seus resíduos, como sua conversão em combustíveis, ingredientes alimentícios e outros produtos. Estas medidas podem, além de reduzir o custo com descarte, gerar lucros como no caso da formação de um produto a partir dos resíduos (TEIXEIRA et al., 2018). Observando a Figura 1.1 constata-se que o engaço da uva ainda é pouco estudado como adsorvente.

Figura 1.1: Publicações referentes às palavras-chave “adsorption” and “grape stalk”. Fonte: SCOPUS, 2018 (www.scopus.com)



Portanto, para o presente estudo, utilizou-se como sólido adsorvente o engaço da uva, um dos resíduos da vitivinicultura, que se apresenta como um material alternativo que pode ser melhor aproveitado. Neste trabalho, o engaço de uva foi avaliado quanto à sua capacidade de adsorção e eficiência de remoção de um corante têxtil (*Basic Blue 41*) em solução aquosa.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo se encontra a revisão da literatura dos assuntos abordados neste trabalho - a problemática dos corantes em efluentes, o tratamento destes efluentes e a técnica de adsorção como alternativa para o tratamento.

2.1 CORANTES

Os corantes são moléculas complexas que possuem cor e se ligam a um substrato conferindo cor a ele (YAGUB et al., 2014). Estas substâncias podem ser aplicadas nas mais diversas áreas, sendo usados para colorir produtos têxteis, produtos da indústria de alimentos, couro, plástico e papel (LÚCIA et al., 2018).

Os corantes naturais são oriundos de fontes como plantas, insetos, animais e minerais e não sofrem ação de processo químico (KANDISA; SAIBABA KV, 2016). Os corantes sintéticos surgiram devido à crescente demanda das indústrias em função do desenvolvimento econômico e hoje ocupam quase a totalidade do consumo de corante (NGULUBE et al., 2017).

2.1.1 Corantes nos efluentes

Ao longo dos anos os corantes vem sendo cada vez mais utilizados nas indústrias cosmética, de tintas, de couro, farmacêutica e, especialmente, na têxtil. Atualmente são produzidos 1,6 milhões de toneladas de corantes por ano sendo que há mais de 100.000 diferentes tipos de corantes. A grande preocupação é que a poluição por corantes cresce rapidamente, pois 15% do que é produzido acaba nos cursos d'água por falta de tratamento eficaz para sua remoção (PUCHANA-ROSETO et al., 2017; TAN et al., 2015).

Na indústria têxtil há um elevado consumo de água e, conseqüentemente, é gerado um elevado volume de águas residuais com coloração (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2019). Nesta indústria cerca de 40% do corante utilizado no processo de tingimento acaba sobrando nas águas residuais (BEHLOUL et al., 2018).

Além dos problemas tradicionais dos efluentes (demanda química e bioquímica de oxigênio, sólidos suspensos, compostos tóxicos, etc.) as águas residuais desta indústria possuem a cor que é o primeiro parâmetro atestado

visualmente e que causa certa repulsa (LÚCIA et al., 2018). O tratamento e disposição inadequados destes efluentes causam problemas ambientais como a redução da penetração da luz solar nos cursos d'água, o que reduz a atividade fotossintética dos organismos aquáticos, diminuindo a quantidade de oxigênio dissolvido e, conseqüentemente, a qualidade da água, causando danos ao bioma aquático. Também há danos causados à flora e fauna marinha por componentes tóxicos presentes nos corantes (PICCIN et al., 2017).

Somado aos danos causados à fauna e à flora tem-se os riscos contra a saúde humana, pois há corantes que são mutagênicos e têm potencial cancerígeno. A intoxicação por corantes leva a irritações na pele, dermatite, cegueira, vômito, gastrite, hipertensão, edema da face, pescoço, língua, laringe e faringe (SURTI, 2018).

2.1.2 Azo Corantes

Os corantes orgânicos do grupo azo possuem grande importância devido à sua aplicação em diversas indústrias, tais como indústria de papel, alimento, de couro, plástico e têxtil, sendo que sua produção corresponde de 60% a 70% da produção total de corantes. Dentre todas as indústrias, a têxtil apresenta maior consumo deste tipo de corante sendo que parte do corante aplicado no processo de tingimento é perdido devido à má fixação (JANAINA; ALMEIDA; CORSO, 2016; MALIK; ZAIN; ALI, 2018).

Sua aplicação na indústria têxtil se deve às suas matizes brilhantes, propriedades de solidez e facilidade de aplicação, sendo utilizados para coloração de celulose, lã e viscosa (MALIK; ZAIN; ALI, 2018). Os azo corantes possuem a vantagem de serem estáveis; entretanto, no processo de descarga, há desvantagem devido à sua forte coloração e toxicidade (ABDELSAMAD et al., 2018).

Os azo-corantes são compostos por dois componentes básicos: uma estrutura aromática contendo anéis de benzeno, naftaleno ou antraceno; e o grupo azo ($-N=N-$) (SARMA; SENGUPTA; BHATTACHARYYA, 2018). Os azo-corantes sintéticos são produzidos a partir da conexão de um componente diazônio com uma amina aromática ou fenol. Devido à presença de aminas aromáticas, estes compostos possuem potencial carcinogênico, e, ainda, possuem a desvantagem de

apresentarem toxicidade, sendo nocivos ao meio ambiente (ÇIÇEK et al., 2019; HAN et al., 2018).

A complexidade das moléculas de corantes os torna estáveis à biodegradação, à luz, ao calor e a agentes oxidantes, tornando-os de difícil remoção (MOHEBALI; BASTANI; SHAYESTEH, 2019). Para reduzir a poluição por corantes nas águas residuais são aplicadas técnicas como troca iônica, filtração, coagulação – floculação, tratamento eletroquímico, processos oxidativos avançados e adsorção (MOLLA et al., 2019). A maioria destes métodos possui desvantagens como custo elevado, ineficiência no tratamento e geração de lodos (BEHLOUL et al., 2018).

Já o processo de adsorção possui vantagens sobre os demais, pois exige menor investimento inicial, tem maior simplicidade de projeto e operação, consome menos energia e possui maior eficiência, gerando um efluente com menor toxicidade e contaminação (PICCIN et al., 2016). Outra vantagem do processo de adsorção é sua atuação em substâncias orgânicas, tanto solúveis quanto insolúveis, sem gerar subprodutos prejudiciais (MOHEBALI; BASTANI; SHAYESTEH, 2019).

2.2 SORÇÃO

O termo “sorção” está relacionado tanto à adsorção quanto à absorção e se refere a um sistema no qual o sorvente e o sorbato interagem formando uma interface sorvente - sorbato. A adsorção é o tipo de sorção mais usada nos tratamentos tradicionais de águas residuais (FOMINA; GADD, 2014).

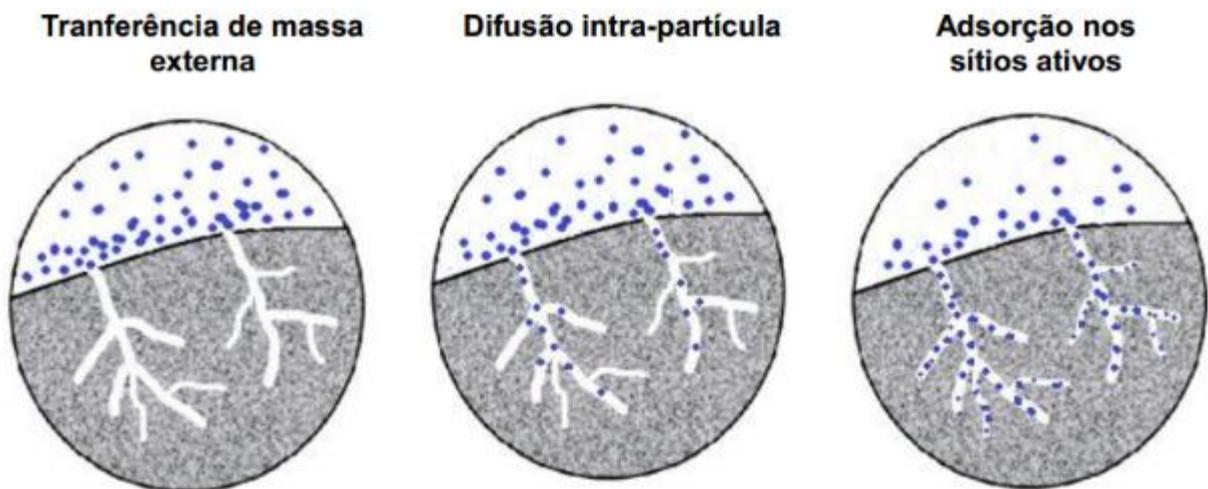
2.2.1 Adsorção

Adsorção é um processo utilizado para remoção de poluentes, dentre eles os corantes, de forma a minimizar os danos ao meio aquático onde o efluente é depositado. O processo ocorre pela transferência do poluente do efluente para uma fase sólida (MELLA; GUTTERRES, 2017).

A adsorção se dá devido às forças atrativas na superfície do adsorvente que são equilibradas pela adsorção das moléculas presentes na fase líquida (GOMES; PICCIN; GUTTERRES, 2016). O fenômeno se dá pela adsorção seletiva na qual há interações específicas da superfície de um adsorvente pelo contaminante (CRINI et al., 2018). A transferência de massa ocorre, em sistemas de adsorção sólido-líquido,

pela transferência de massa externa (do meio até a partícula adsorvente) seguida de difusão intra-partícula (através dos poros e/ou pela superfície do adsorvente) e adsorção nos sítios ativos do sólido como mostra a Figura 2.1 (PICCIN et al., 2017).

Figura 2.1: Etapas do mecanismo de adsorção. Fonte: A autora, adaptado do texto (PICCIN et al., 2017)



Há três tipos de adsorção: física, química e biológica. A adsorção química, também conhecida por quimissorção, se dá pela ligação química entre as moléculas e / ou íons e a superfície do adsorvente, na qual ocorre a formação de monocamada. Por estar associada à troca de elétrons, este processo, geralmente, é irreversível. Já a adsorção física ou fisissorção é caracterizada pela ligação fraca entre o adsorbato e o adsorvente, ocorrendo a formação de multicamada de adsorbato na superfície do adsorvente. Por se valer de ligações fracas do tipo van der Waals, são mais fáceis de romper tornando o processo passível à reversão. A adsorção biológica ou biossorção será descrita adiante (STAN et al., 2017; YAGUB et al., 2014).

Com relação aos fatores que influenciam no processo de adsorção, estes devem ser analisados e estudados para que possam ser otimizados, obtendo-se um maior desempenho no processo. Dentre os fatores relevantes, tem-se: a interação adsorvente-adsorbato, material adsorvente (área superficial, porosidade, tamanho de partícula e química de superfície), características da molécula do corante, pH, temperatura e tempo de contato (MEZOHEGYI et al., 2012).

Com relação aos materiais utilizados como adsorventes, o carvão ativado, devido à sua alta área superficial ($500\text{--}2000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), alta porosidade e capacidade de adsorção, é o material mais utilizado atualmente. Entretanto, devido ao seu processo produtivo e à necessidade de altas pressões no processo de regeneração, seu uso se torna caro (PICCIN et al., 2017; TAN et al., 2015). Estas desvantagens estimularam pesquisas por materiais alternativos, de fonte renovável, e que possuam um menor custo e alta eficiência na remoção de corantes (DA FONTOURA et al., 2017; TAN et al., 2015). Materiais com base em subprodutos industriais, resíduos agrícolas, flora aquática e recursos naturais têm sido investigados. Como exemplo podemos citar biomassa de resíduos de algas, estrume de galinha, eucalipto, sabugo de milho, serragem de milho, argila, etc (PATIL et al., 2019).

Especificamente falando em remoção de azo-corantes, surgiram materiais de custo reduzido, tais como turfa, quitina, sílica, escória, cascas de noz, cinzas volantes, farelo de couro e lodos de estação de tratamento de efluentes (DARWISH; RASHAD; AL-AOH, 2019; GOMES; PICCIN; GUTTERRES, 2016; PUCHANA-ROSETO et al., 2018). Nos últimos anos, os biossorventes vêm apresentando destaque, pois possuem baixo custo e alta eficiência e ainda são ambientalmente apropriados (LIU, 2018).

2.2.2 Biossorção

No início dos estudos com biossorção houve um particular interesse pela remoção de metais, e, com o passar do tempo, a aplicação destes biomateriais se expandiu e hoje é avaliada sua aplicação a praticamente todos os tipos de substâncias orgânicas. Espera-se que biossorção, que possui o prefixo “bio”, esteja relacionada a uma forma biológica; entretanto, o termo está ligado à remoção de substâncias por material biológico, podendo tanto biomassa viva quanto células e tecidos mortos serem utilizados como biossorventes. (FOMINA; GADD, 2014).

De forma geral, os biossorventes tem sido usados para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, corantes, metais pesados, tratamento de águas residuais com pesticida, dentre outros (TEMESGEN; GABBIYE; SAHU, 2018). Microorganismos, algas e materiais vegetais são passíveis de uso nesse processo e, devido à vasta gama de adsorventes, a biossorção ganha particular atenção nas

pesquisas recentes (MOROSANU et al., 2019). Alguns estudos nessa área podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 2.1: Biossorventes alternativos e seus respectivos contaminantes alvo.

Biossorvente	Contaminante alvo	Referência
Biomassa de fungos	Acid Blue 161	PUCHANA-ROSETO et al., 2017
Casca de banana	Vermelho Reativo	TEMESGEN; GABBIYE; SAHU, 2018
Microalga: <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Rodamina B	LÚCIA et al., 2018
Bacteria: <i>Rhodobacter capsulatus</i>	Ouro	FENG; YU; WANG, 2007
Resíduo da produção de suco de laranja	Zinco	BEL et al., 2010
Carapaça de caranguejo	Estrôncio	RAE et al., 2019
Casca de batata espécie <i>Solanum tuberosum</i>	Corante Verde Esmeralda	REHMAN; FAROOQ; MAHMUD, 2019
Substratos à base de celulose	Azul de Metileno	SEBEIA et al., 2019
Resíduo da planta <i>Ajuga Pseudo-Iva</i>	Violeta de Metila	BEHLOUL et al., 2018

Os mecanismos de biossorção eram classificados com relação à presença ou ausência de metabolismo no processo. Atualmente os processos que envolvem metabolismo são chamados de bioacumulação e os processos que não dependem do metabolismo correspondem à biossorção (BILAL; RASHEED; EDUARDO, 2018). A biossorção é uma propriedade que certas biomassas têm de adsorver em sua estrutura uma espécie que está contida em uma fase líquida. De forma geral, biossorção é um processo físico - químico espontâneo, e a quantidade a ser adsorvida depende do equilíbrio cinético e da composição e estrutura do sorvente (SHARMA; SAXENA; GAUR, 2014).

Este processo pode incluir diversos mecanismos como: interações eletrostáticas, forças de van der Waals, ligação de Hidrogênio e ligações químicas – iônicas e covalentes (CRINI et al., 2018). Dentre estes mecanismos, a ligação com troca iônica é considerada a principal forma de associação, a qual ocorre através dos diversos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa (BILAL; RASHEED; EDUARDO, 2018).

Comparado aos outros adsorventes, os biossorventes possuem a vantagem de serem abundantes e econômicos. E comparando com os demais biossorventes a utilização de resíduos da agricultura possui o benefício da reciclagem tanto do sólido como o efluente no controle da poluição (TEMESGEN; GABBIYE; SAHU, 2018). Se compararmos a biomassa seca com a viva observamos vantagens como: a menor necessidade de cuidado na armazenagem; o fato de não ser afetada por toxicidade do efluente; possuir maior capacidade de adsorção, e não haver necessidade de nutrientes para o crescimento da biomassa. Ainda possui a vantagem de ser barata, pois pode ser matéria reaproveitada, baixando os custos tanto do processo de adsorção quanto da fonte que não arcará com o descarte desse material (MOREIRA et al., 2019; UROŠEVIC; PEŠOVSKI, 2018).

Com as diversas opções de materiais que são utilizados como biossorventes a escolha do material deve levar em consideração fatores como: disponibilidade, não toxicidade, alta capacidade de remoção, possibilidade de regeneração / reutilização (BILAL; RASHEED; EDUARDO, 2018). E para seu uso industrialmente a biomassa ainda deve apresentar boa relação custo-benefício podendo ser: resíduos industriais, organismos disponíveis em grande quantidade na natureza e organismos facilmente cultiváveis (FOMINA; GADD, 2014).

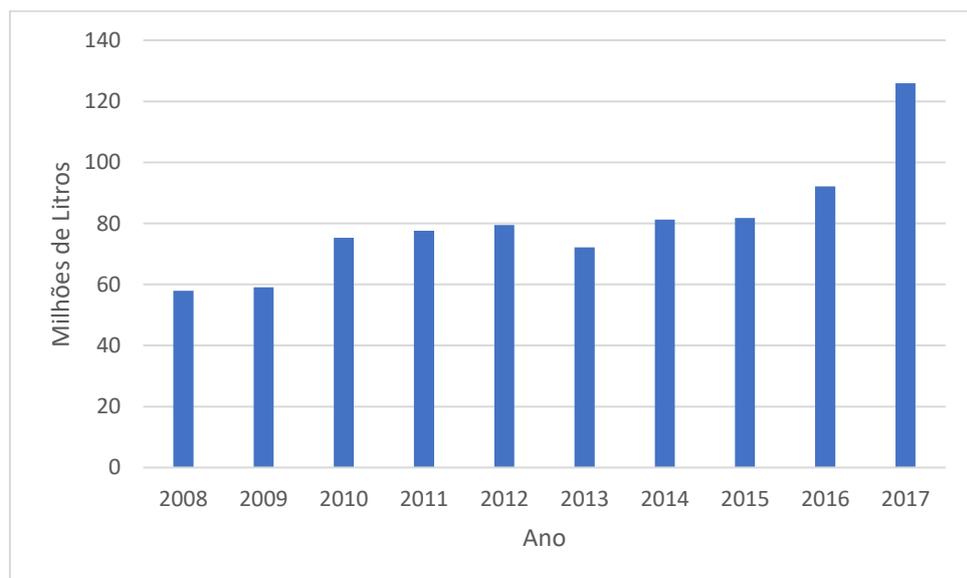
Para a biossorção de corantes, diversos materiais como resíduos biológicos e agrícolas vêm ganhando interesse nas pesquisas (REHMAN; FAROOQ; MAHMUD, 2019). Especificamente na remoção de corantes nos efluentes da indústria têxtil têm sido empregados materiais como: cascas de laranja, de arroz, de amendoim, de banana, de feijão, concha de mexilhão, quiabo, abacate e melancia (TEMESGEN; GABBIYE; SAHU, 2018).

2.3 VITIVINICULTURA

Desde o período neolítico, 8000 anos atrás, quando se iniciou a produção agrícola, até os dias atuais o homem produz vinho e este se tornou parte integrante da cultura, religião e sociedade. Com o passar do tempo a produção de vinho passou de artesanal a industrial e, devido a este crescimento deve-se atentar aos impactos causados por esse processo (ZHANG et al., 2017a).

A produção de uvas é uma das mais importantes atividades agrícolas do mundo, sendo que 80% do que é produzido é utilizado na vitivinicultura (MOHDMAIDIN; ORUNA-CONCHA; JAUREGI, 2019). No Brasil, atualmente, são destinados à vitivinicultura 79,1 mil hectares e sua exportação vem crescendo, como pode ser observado na Figura 2.2 (IBRAVIN; SEAPIRS; MAPA, 2017).

Figura 2.2: Desenvolvimento da exportação de vinho brasileiro na última década. Fonte: Adaptado de (IBRAVIN; SEAPIRS; MAPA, 2017).



No entanto, a produção do vinho está ligada à geração de resíduos, e, para minimizar os danos causados ao meio ambiente, a indústria do vinho busca alternativas para um melhor aproveitamento destes resíduos (ALCARAZ; ANA; GARC, 2018). Tendo conhecimento de onde estes resíduos são gerados e das possibilidades de emprego alternativo destes, é possível gerenciar adequadamente estes rejeitos reutilizando quando possível e criando subprodutos (BERES et al., 2017).

2.3.1 Resíduos da Vitivinicultura

A uva está entre as frutas convencionais mais valorizadas, podendo ser consumida crua, utilizada em culinária e na produção de bebidas. Sua produção apresenta destaque sendo produzidas, mundialmente, mais de 50 milhões de toneladas por ano; sendo grande parte destinada para a produção de vinho (BERES et al., 2017). Estima-se que a cada 100 kg de uva produzida, 25 kg viram resíduo sendo que 70% deste resíduo é casca, 12% engaço e 18% sementes (QUEREJETA et al., 2018).

Na Figura 2.3 pode-se observar as etapas da produção vitivinícola e a origem dos rejeitos desta. Vale salientar que o rejeito apontado corresponde ao bagaço e engaço da uva e que o processo de maturação existe para produção de alguns vinhos.

Figura 2.3: Esquema da produção vitivinícola. Fonte: A autora, adaptado do texto (BERES et al., 2017)



A utilização destes resíduos diretamente como fertilizante aparentemente é uma alternativa, porém isto não é possível pois os rejeitos possuem baixo pH e grande quantidade de matéria orgânica, podendo ser tóxicos se aplicados a lavouras úmidas, o que causa um descontentamento por parte dos órgãos de gestão ambiental (MOHDMAIDIN; ORUNA-CONCHA; JAUREGI, 2019). Ainda, por sua composição, estes rejeitos tornam o ambiente propício ao desenvolvimento de bactérias e à emissão de gases (QUEREJETA et al., 2018).

Para o bagaço há a opção de valorizá-lo através do processo de destilação, entretanto este tipo de mercadoria não apresenta perspectivas de mercado atualmente, e ainda há o resíduo final desta revalorização, que deve ser descartado. Outro uso para o bagaço é sua utilização em ração animal o que exigiria processos de tratamento (QUEREJETA et al., 2018).

Alternativamente a estes destinos, os resíduos, por serem considerados boa fonte de compostos fenólicos e dietéticos, podem ser aplicados na produção de materiais de alto valor agregado, como aditivos na indústria de alimentos atuando como antioxidante e antimicrobiano (MATTOS; TONON, 2016). Outra possível solução para este problema é o reaproveitamento destes resíduos como produto ou subproduto (MOHDMAIDIN; ORUNA-CONCHA; JAUREGI, 2019). Há a possibilidade de aproveitá-los transformando-os em produtos químicos de valor como combustíveis ou transformá-los em suportes para catalisadores ou em sólidos adsorventes.

2.3.2 Engaço

O engaço da uva é o esqueleto do cacho de uva, sendo constituído de tecidos lignificados com alto teor de fibras como lignina, celulose e hemicelulose (DEIANA et al., 2009). O engaço é um dos principais resíduos da produção vitivinícola, em torno de 4 kg de engaço são gerados por litro de vinho produzido (EVTUGUIN; SILVA, 2014).

O destino comum para este tipo de resíduo é incineração e aterro, o que onera sua fonte geradora; dessa forma se busca outra utilização para o engaço (GEÇIBESLER; TOPRAK, 2017). O uso do engaço vem atraindo atenção não apenas para seu uso na agricultura, mas para a formação de novos produtos (PUJOL et al., 2013).

Devido à sua constituição lignocelulósica, o engaço da uva vem sendo estudado como bioissorvente, utilizado tanto *in natura* como quimicamente modificado (ABDOLALI et al., 2014). Na Tabela 2 pode-se observar estudos nos quais engaço da uva é utilizado como bioissorvente.

Tabela 2.2: Engaço de uva e seus usos como bioissorvente.

Engaço	Contaminante alvo	Referência
Encapsulado com alginato de cálcio	Cromo (IV)	FIOL et al., 2015
<i>In natura</i>	Cobre (II)	FLORIDO et al., 2010
<i>In natura</i>	Níquel (II)	VALDERRAMA et al., 2010
<i>In natura</i>	Uranio (VI)	SYMEOPOULOS, 2015
<i>In natura</i> ; modificado com ácido fosfórico; na forma de carvão ativado	Cafeína	PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017
<i>In natura</i>	Chumbo (II) e Cadmio (II)	MIRALLES; CASAS; FLORIDO, 2010
<i>In natura</i>	Paracetamol	VILLAESCUSA et al., 2011
<i>In natura</i> ; modificado com ácido hidroclorídrico	Corante: Azure A	GEÇIBESLER; TOPRAK, 2017

Além dos estudos da Tabela 2, o engaço tem sido utilizado como fonte de celulose e hemicelulose; antioxidante natural (extração de compostos fenólicos); açúcares fermentáveis para a produção de biocombustíveis; e ainda é fonte de carbono para a obtenção de carvão ativado (PUJOL et al., 2013). Dessa forma, seu uso como subproduto acarreta em benefício econômico e ambiental para a fonte geradora desse resíduo (EGÜÉS et al., 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios experimentais deste trabalho foram executados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os materiais utilizados, bem como as metodologias que foram aplicadas no decorrer dos experimentos, serão exibidos neste capítulo.

3.1 CORANTE

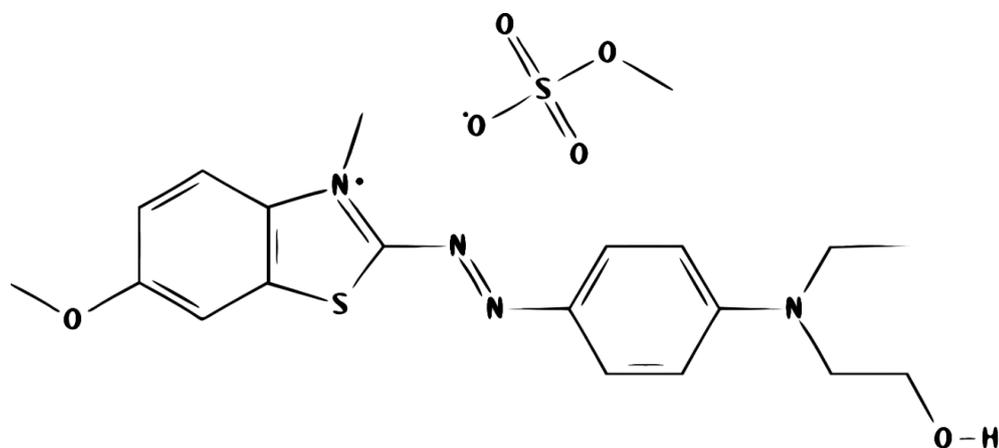
O corante têxtil utilizado para realização deste trabalho foi o Basic Blue 41 (BB41), cujas informações se encontram na Tabela 3. O corante foi diluído em água destilada para os ensaios de adsorção.

Tabela 3.1: Dados relativos ao corante Basic Blue 41. Fonte: BASIC BLUE 41 (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)

Nome	2-[N-etil-4-[(6-metoxi-3-metil-1,3-benzotiazol-3-ium-2-il) diazenil] anilino] etanol;metil sulfato
Massa molar	482,57 g.mol ⁻¹
Fórmula molecular	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₆ S ₂
pH	3,5
Densidade	1,2 g.cm ⁻³
Carga	Catiônica

O arranjo molecular do corante BB41 está representado na Figura 3.1, na qual observamos que, por possuir ligações duplas entre nitrogênios adjacentes, este corante pertence ao grupo dos azo-corantes.

Figura 3.1: Arranjo molecular do corante Basic Blue 41. Fonte: adaptado de BASIC BLUE 41 (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)



3.2 MATERIAL ADSORVENTE

Foi utilizado como material adsorvente o engaço da uva, que foi fornecido por uma vinícola localizada na cidade de Bento Gonçalves, no Estado do Rio Grande do Sul. Ele é composto das espécies Tannat, Cabernet Sauvignon, Pinot Noir e Riesling.

Durante o processo de produção do vinho não há alterações químicas no engaço da uva (BERES et al., 2017). A fim de preservar as propriedades do material, proveniente da safra da uva de janeiro, o mesmo permaneceu congelado até a realização dos experimentos.

Para a execução dos experimentos, o engaço foi seco em estufa a $60 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Após o material foi moído e peneirado, sendo a faixa de 48-65 mesh a escolhida para os ensaios posteriores. O material utilizado pode ser observado na Figura 3.2 que mostra o material antes e depois de passar pelos processos de moagem e peneiramento.

Figura 3.2: Engaço da uva antes e após os processos de moagem e peneiramento. Fonte: A autora.



3.3 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO ADSORVENTE

Utilizou-se as técnicas de Potencial Zeta e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) para a caracterização do engaço da uva. Os equipamentos utilizados foram:

- Potencial Zeta: equipamento Zetasizer Nano ZS – Malvern Instruments Ltd
- FT-IR: espectrômetro PerkinElmer, modelo Frontier

O potencial Zeta é utilizado para identificar as propriedades eletrocinéticas da superfície (YAGUB et al., 2014). O pH no qual o potencial Zeta é igual a zero é conhecido como ponto de carga zero e é utilizado como parâmetro para identificar a carga da superfície do material (DA FONTOURA et al., 2017). A medida de potencial Zeta é efetuada colocando-se o material suspenso em um meio líquido e aplicando um potencial elétrico no mesmo. A carga das partículas é analisada observando a migração destas em direção a um dos eletrodos (GARCÍA, 2018).

Para a realização das medidas de Potencial Zeta, para evitar a formação de aglomerados, o material (50 mg de engaço de uva) foi suspenso em 10 mL de água ultrapura durante 20 minutos em um ultrassom. Após transcorrido este período realizou-se a filtração do sobrenadante e este foi analisado. Os resultados foram considerados a partir da média dos valores obtidos.

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para a identificação dos grupos funcionais presentes na

superfície da biomassa adsorvente. Na realização da análise de FT-IR, o espectro foi obtido em modo de transmitância na faixa de 4000 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹, com 32 varreduras e 1 cm⁻¹ de resolução, com pastilhas de KBr na proporção de 1:100.

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para os ensaios de adsorção os seguintes equipamentos foram utilizados na realização deste trabalho:

- Espectrofotômetro (UV-Visível T80, PG Instruments Ltd);
- Incubadora Shaker (MA 832, Marconi);
- Balança analítica (Edutec N.S.A00 1145, Astralcientífica);
- Medidor de pH (DM-22, Digimed).

Os ensaios de adsorção foram executados em tubos de ensaio de 10 mL com tampa e o material foi mantido em agitação em incubadora shaker. Cada ensaio teve seu tempo de contato e a temperatura foi mantida em 30°C. Após transcorrido o tempo, pré-determinado para cada experimento, todas as soluções foram filtradas e analisadas por espectroscopia molecular de absorção no UV-visível (610 nm – comprimento de onda de máxima absorbância do corante utilizado), utilizando uma cubeta de quartzo. Todos os ensaios foram efetuados em triplicata e os cálculos realizados com a média dos valores encontrados.

Para todos os ensaios, a porcentagem de remoção de corante foi calculada segundo a Equação (1).

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (1)$$

Onde R é a porcentagem de remoção, C_i é a concentração inicial (mg.L⁻¹) e C_f é a concentração final (mg.L⁻¹).

3.4.1 Análise da influência do pH

Para determinar o pH ideal para a remoção do corante foi efetuado um estudo no qual foi utilizada uma solução de corante a 400 mg.L⁻¹, e foram preparadas diversas soluções de corante cada uma em um determinado pH. O ajuste de pH das

soluções foi realizado pela adição de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Foram estudados os seguintes valores de pH: 2; 3; 4; 5; 7; 8; 10; 11 e 12, e sua mensuração foi efetuada com um medidor de pH de bancada.

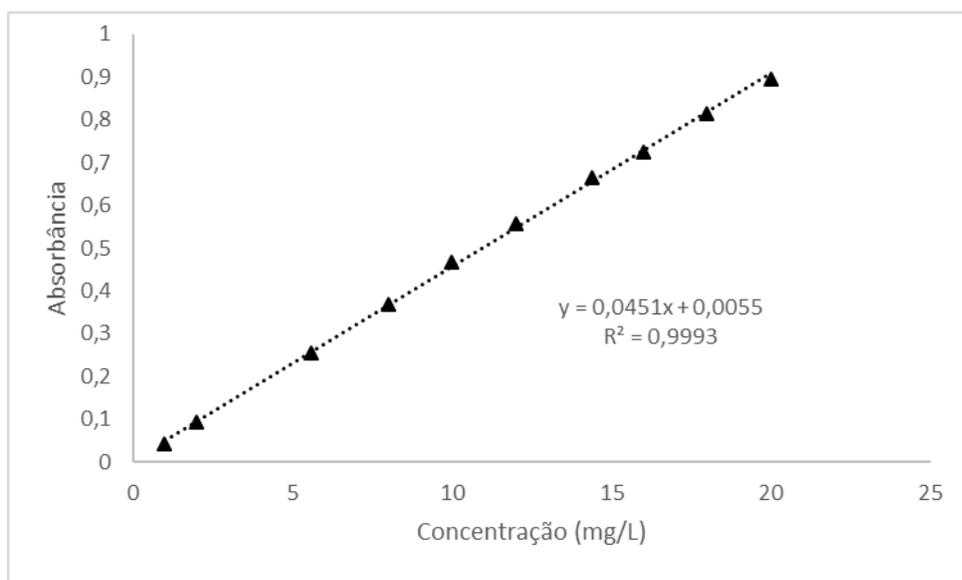
Em cada tubo foi adicionado 8 mg de engajo e 6 mL de solução de corante para os valores de pH estipulados. O sistema foi mantido em contato sob agitação em incubadora shaker a 200 rpm, 30°C por um período de 4 horas. Transcorrido este tempo, a solução foi filtrada e analisada por espectrofotometria na região do visível.

3.4.2 Determinação da curva de calibração para a solução corante

A Lei de Beer mostra uma relação linear entre absorvância e concentração do componente de interesse (AHMAD; HUSSAIN; OOI, 2014). Para obter uma curva que siga a Lei de Beer são preparadas soluções padrões com o analito em concentrações conhecidas e feita a leitura da absorvância. Com os valores obtidos é plotado o gráfico da absorvância versus concentração obtendo a curva de calibração (DANIEL; VIJAYAN; SIVASAMY, 2015; KARUNANAYAKE et al., 2016).

No desenvolvimento da curva de calibração para o corante estudado foram preparadas soluções nas concentrações 1, 2, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20 mg.L^{-1} , no pH ótimo, obtido no estudo anterior; e posteriormente foram analisadas por espectrofotometria na região do visível. Desta forma foi obtida a curva de calibração identificada na Figura 3.3.

Figura 3.3: Curva de calibração do corante Basic Blue 41



A curva de calibração é utilizada nos métodos posteriores para a conversão dos valores de absorbância (obtidos pela técnica de espectrofotometria) para valores de concentração de corante. Os valores de absorbância utilizados são os referentes aos valores de 610 nm – comprimento de onda de máxima absorbância do corante utilizado neste trabalho.

3.4.3 Análise da influência da dosagem do adsorvente

A dosagem ótima do adsorvente foi determinada pela análise de soluções com diferentes quantidades de engaço de uva para um mesmo volume de corante na concentração de 400 mg.L⁻¹ no pH ideal. Nesta análise as quantidades de adsorvente utilizadas foram: 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5 mg.mL⁻¹ da solução do corante. As soluções mantiveram-se em contato com o engaço por 4 horas, com agitação de 200 rpm e 30°C. Em seguida foram filtradas e analisadas por espectrofotometria na região do visível.

3.4.4 Análise do tempo de contato

Esta análise tem por objetivo avaliar quanto tempo o sistema de adsorção leva para atingir a capacidade máxima de adsorção. Este ensaio foi realizado utilizando soluções nas quais a concentração de corante se manteve constante variando apenas o tempo de contato adsorvente – adsorbato. Os ensaios foram realizados com os valores de dosagem de adsorvente e pH da solução de corante ideais, encontrados nos experimentos anteriores, até se observar o equilíbrio de

adsorção. A análise foi realizada em duas concentrações de corante (400 mg.L⁻¹ e 800 mg.L⁻¹) para verificar o comportamento em soluções concentradas. Posteriormente as soluções foram filtradas e examinadas pelo método de espectrofotometria na região do visível.

A Equação (2) foi utilizada para os cálculos de capacidade de adsorção ao longo do tempo.

$$q_t = \frac{(C_i - C_f)}{m_s} * V \quad (2)$$

Onde q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg.g⁻¹), C_i é a concentração inicial de corante (mg.L⁻¹), C_f é a concentração de corante no tempo t (mg.L⁻¹), m_s é a massa de adsorvente utilizado (g) e V é o volume da solução (L).

3.4.5 Análise da isoterma

Partindo do pH ideal, da dosagem ótima de adsorvente e do tempo de contato para atingir o equilíbrio da adsorção, observados nos experimentos anteriores, foi construída a isoterma de adsorção. Com o objetivo de investigar as interações entre as moléculas do corante e a superfície do adsorvente comparou-se a isoterma obtida com isotermas de modelos matemáticos.

Para tanto, foram preparadas 13 soluções com concentrações variando de 25 mg.L⁻¹ a 10.800 mg.L⁻¹. Após transcorrido o tempo de equilíbrio, as soluções foram filtradas e analisadas por espectrofotometria na região do visível. Para investigar a capacidade de adsorção – quanto corante o sólido adsorvente conseguiu adsorver – a equação (3) foi utilizada.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m_s} * V \quad (3)$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹), C_i é a concentração inicial de corante (mg.L⁻¹), C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mg.L⁻¹), m_s é a massa de adsorvente utilizado (g) e V é o volume da solução (L).

Estando a concentração de adsorbato em equilíbrio dinâmico com a superfície adsorvente, é importante ter modelos matemáticos que descrevam este equilíbrio. As isotermas de Langmuir e Freundlich são os modelos matemáticos mais comuns aplicados em estudos de adsorção com corante (NGULUBE et al., 2017).

No modelo de Langmuir assume-se adsorção em monocamada, número finito de sítios ativos e que não há interações entre as moléculas de adsorbato (STAN et al., 2017). O modelo da isoterma de Langmuir é dado pela equação (ABDOLALI et al., 2014):

$$q_e = \frac{q_m * K_L * c_e}{1 + K_L * c_e} \quad (4)$$

A equação linear do modelo de Langmuir é descrita pela equação:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L * q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (5)$$

Para determinar as características da isoterma de Langmuir é definido um parâmetro (R_L), conforme a equação:

$$R_L = \frac{1}{1 + q_m * K_L} \quad (6)$$

Onde, K_L é a constante de Langmuir para energia de adsorção, em ($L.mg^{-1}$); q_m é a capacidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$); q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio ($mg.g^{-1}$); e c_e é a concentração de equilíbrio do corante ($mg.L^{-1}$). Se $R_L > 1$, a isoterma de adsorção é desfavorável; se $R_L = 1$, a isoterma é linear; se $0 < R_L < 1$, a isoterma é favorável; e, se $R_L = 0$ a isoterma é irreversível (STAN et al., 2017).

Já o modelo de Freundlich é uma equação empírica, a qual pode ser aplicada tanto à monocamada (quimissorção) quanto à multicamada (fisissorção). Este modelo considera que a superfície é heterogênea (STAN et al., 2017). O modelo da isoterma de Freundlich é dado pela equação (ABDOLALI et al., 2014):

$$q_e = K_F * c_e^{1/n}$$

(7)

A equação linearizada do modelo de Freundlich é:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} * \log(c_e) \quad (8)$$

Onde, K_F é a capacidade de adsorção do adsorvente, $\frac{1}{n}$ é a intensidade de adsorção a qual é relativa a distribuição de energia e heterogeneidade dos sítios adsorventes. O parâmetro n é utilizado para determinar o tipo de adsorção. Se $n = 1$, a adsorção é linear; se $n < 1$ a adsorção é química; e, se $n > 1$ a adsorção é um processo físico (STAN et al., 2017).

Os parâmetros de ambas as isotermas foram estimados utilizando modelo não linear de mínimos quadrados, o qual foi implementado em matlab utilizando a função "*fmincon*". Para a verificação do modelo foi verificado o coeficiente de determinação (R^2) e analisado visualmente o ajuste dos dados comparando os valores preditos pelo modelo com os dados obtidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados encontrados nos experimentos serão expostos neste capítulo assim como as discussões referentes aos testes.

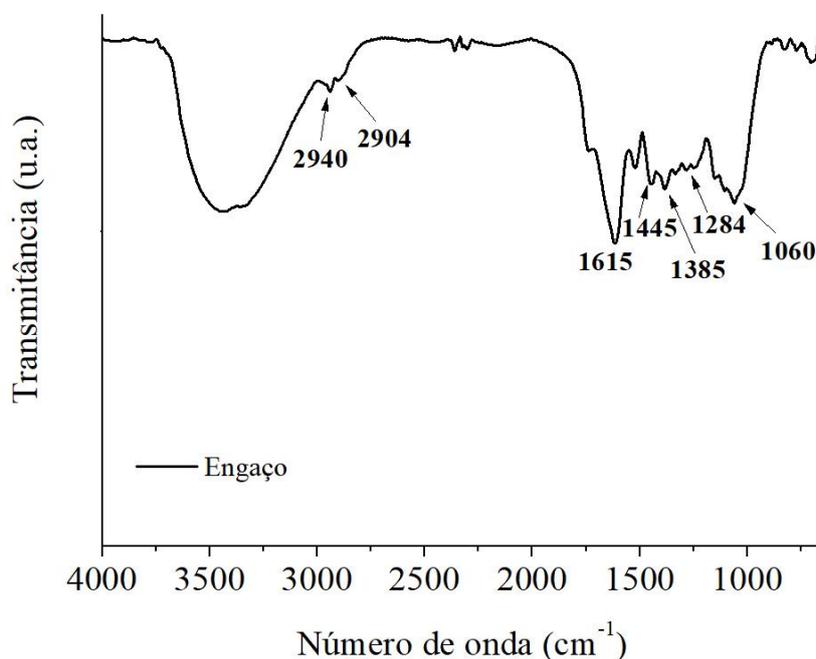
4.1 IDENTIFICAÇÃO DO SÓLIDO ADSORVENTE

Aqui serão apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização do material. Para a análise do sólido adsorvente, utilizou-se da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e a verificação do potencial Zeta do material.

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

Foi utilizada, para determinar a natureza dos grupos funcionais presentes na amostra, a técnica de FT-IR, e o espectro obtido está apresentado na Figura 4.1.

Figura 4.1: Espectro de FT-IR obtido para o engaçõ de uva.



A primeira banda a ser notada está em torno de 3400 cm⁻¹ que pode ser relacionada a vibrações das ligações -OH, atribuída a moléculas de água adsorvidas na superfície. O pico apontado em 1615 cm⁻¹ é devido à vibração distorcida do grupo -OH, confirmando a presença da água adsorvida. (STAN et al., 2017). A segunda e

terceira banda, apontadas em 2940 cm^{-1} e 2904 cm^{-1} , estão relacionadas a ligações do tipo -CH da celulose, hemicelulose e lignina (OZDEMIR et al., 2014). Enquanto que as bandas apontadas em 1385 cm^{-1} e 1284 cm^{-1} estão na região onde taninos condensados absorvem, sendo relacionadas a ligações -CO de pirano típico de anéis de flavanóides. O estiramento de 1060 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações do tipo -CH (GRASEL; FERRÃO; WOLF, 2016). Já o estiramento de 1445 cm^{-1} está relacionado a deformações das ligações -CH do anel aromático da lignina (PUJOL et al., 2013).

4.1.2 Potencial Zeta

O potencial zeta é utilizado para determinar qualitativamente a carga na superfície do adsorvente. A capacidade de adsorção, bem como o tipo de superfície ativa podem ser explicados pelo ponto de carga zero (pH_{pzc}). A adsorção de corantes catiônicos fica favorecida quando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ e a adsorção de corantes aniônicos fica favorecida quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$.

A análise do potencial Zeta do engaço da uva, realizada em pH natural, indicou um valor de $-29,4 \pm 2\text{ mV}$, apontando uma superfície de característica aniônica. Portanto, a adsorção do corante catiônico será facilitada devido à atração eletrostática.

4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.2.1 Determinação do pH ideal na adsorção

O pH da solução aquosa tem um papel importante na adsorção de corantes pois influencia tanto nas características da superfície do adsorvente quanto nas propriedades químicas do corante (NGULUBE et al., 2017). Baixos valores de pH têm se mostrado eficientes na remoção de corantes utilizando biomassa (PUCHANA-ROSETO et al., 2017). Entretanto, quando o pH da solução é menor que o pH de carga zero do adsorvente a superfície fica com carga predominante positiva o que atrai moléculas doadoras de elétrons (PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017).

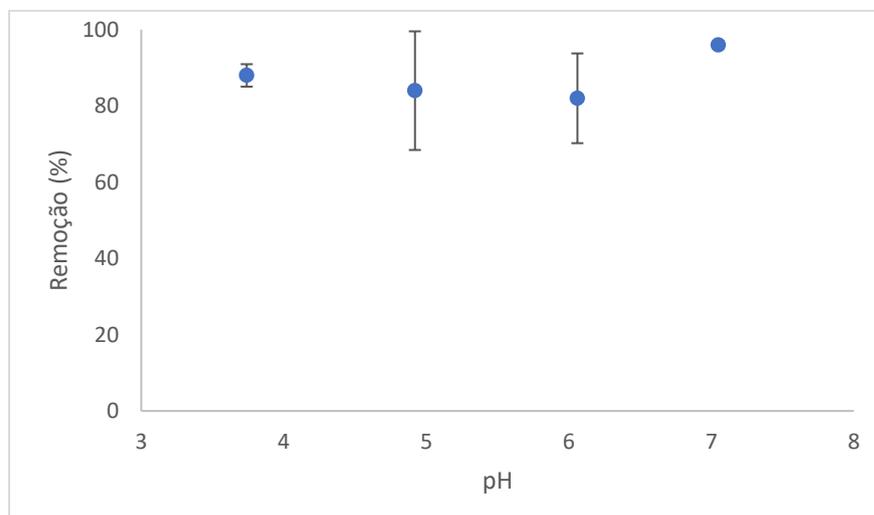
A carga do adsorvente geralmente se torna negativa em pH mais alto, enquanto em baixo pH a carga da superfície fica positiva. (GEÇIBESLER; TOPRAK,

2017). Em soluções ácidas a superfície do adsorvente fica protonada, o que define a carga específica dos sítios determinando a tendência de adsorção do substrato (NGULUBE et al., 2017).

Primeiramente realizaram-se experimentos de adsorção com pH variando de 2 a 12. Nestes experimentos, observou-se alteração na cor das soluções de corante conforme o aumento do pH, sendo que nas soluções de maior valor de pH ocorreu a precipitação do corante. Com isso concluiu-se que pH elevado degrada o corante, impossibilitando o uso de soluções com pH maior que 8. Para soluções muito ácidas também ocorreram alterações da cor da solução. Com isso, se optou por um novo estudo utilizando uma faixa mais estreita de pH.

No novo estudo foi avaliado o pH nos valores: 3,7; 4,9; 6,0 e 7,0. Na Figura 4.2 pode-se observar a porcentagem de remoção do corante em cada pH, na adsorção com engaço.

Figura 4.2: Percentual de remoção do corante Basic Blue 41 pelo engaço para diferentes valores de pH. Dosagem de adsorvente de 1 g.L^{-1} , tempo de contato de 4h, concentração inicial de 400 mg.L^{-1}

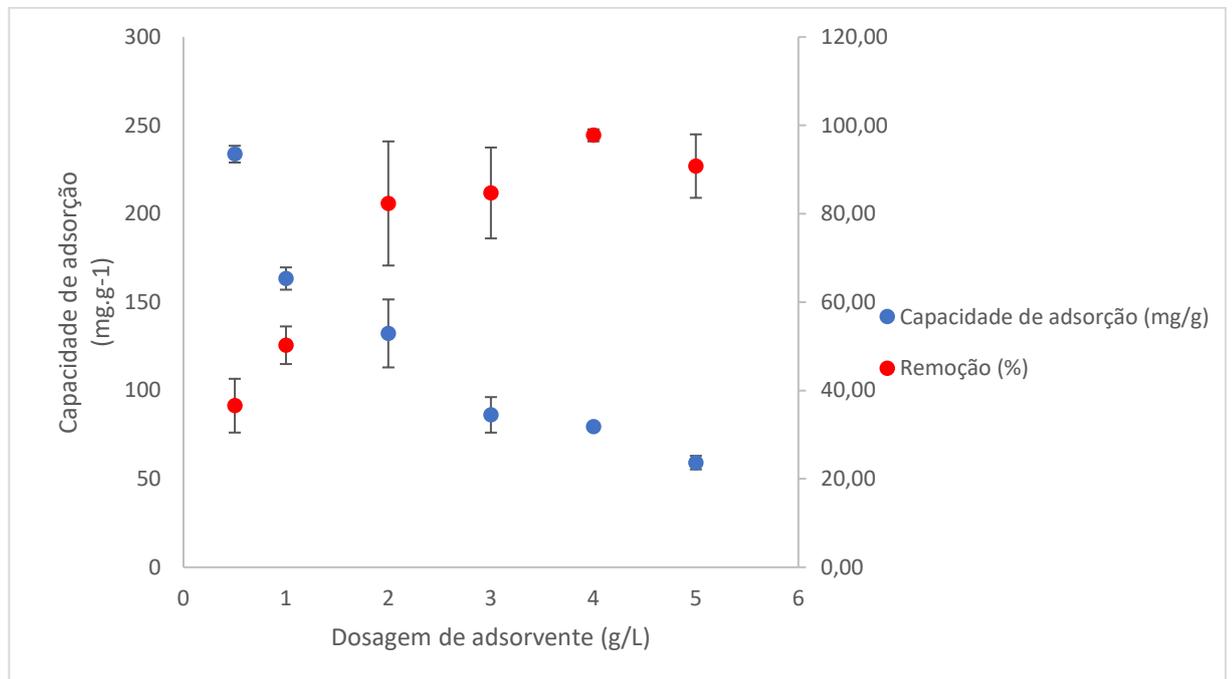


Observa-se que, em todos os valores de pH houve uma porcentagem de remoção alta (>80%), indicando que, para estes valores, o pH da solução não interfere de forma determinante na adsorção do corante. A fim de evitar trabalhar em valor próximo ao ponto de carga zero o que poderia acarretar em mudança de carga da superfície e, conhecendo a faixa de pH no qual o corante é utilizado na indústria (4,5 – 5,5), optou-se pelo valor de 4,9 para as análises subsequentes.

4.2.2 Determinação da dosagem de adsorvente

O estudo da dosagem é realizado com o intuito de descobrir a menor quantidade de adsorvente que garanta uma boa porcentagem de remoção do corante. De forma geral, quanto maior a quantidade de adsorvente maior a quantidade de sítios disponíveis e, portanto, maior a remoção de corante (NGULUBE et al., 2017). A Figura 4.3 apresenta os resultados obtidos no estudo da dosagem do engaço.

Figura 4.3: Percentual de remoção do corante Basic Blue 41 e concentração de corante na fase sólida em função da dosagem do engaço da uva



Com o aumento da dosagem de adsorvente, há um maior número de sítios ativos disponíveis. Portanto, a massa de adsorbato (corante) será dividida nestes sítios e com isto, a relação da massa adsorvida (mg) com a massa adsorvente (g) irá diminuir. Este comportamento é observado no gráfico da Figura 4.3 no qual se observa que a capacidade de adsorção (mg.g⁻¹) é inversamente proporcional à dosagem de adsorvente.

Observando os valores, vê-se que as menores dosagens não possuem uma remoção tão boa frente a dosagens maiores. Analisando os dois últimos valores observa-se que ambos apresentaram altas remoções (>90%), então optou-se pelo

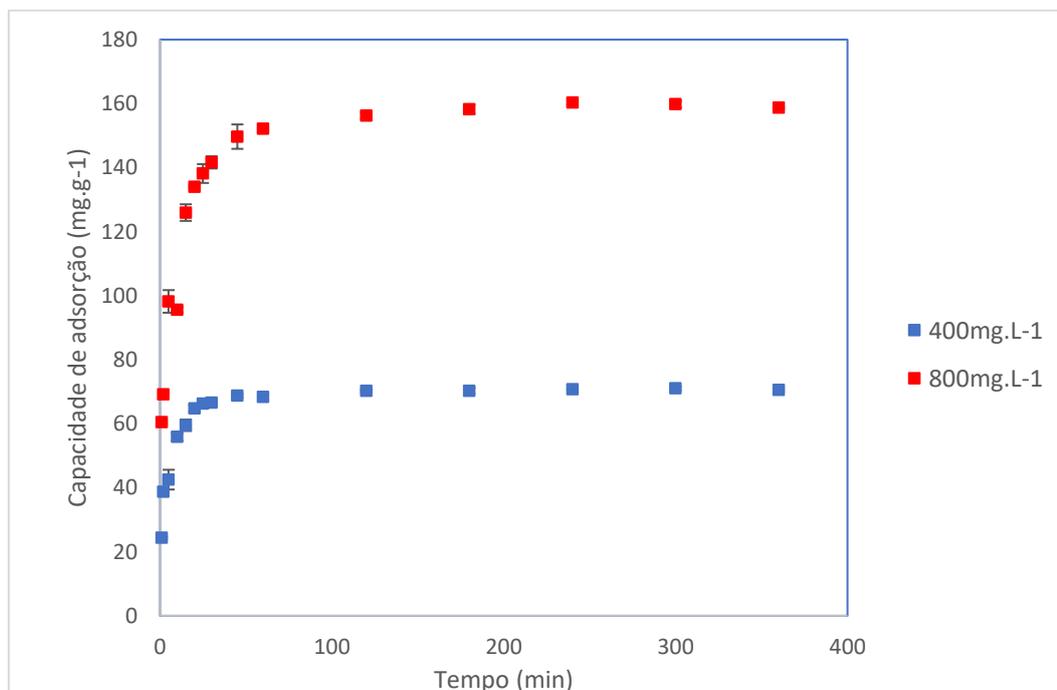
valor de $4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ que possui elevada remoção e menor quantidade de adsorvente utilizado.

4.2.3 Estudo do tempo de contato – cinética de adsorção

Este estudo busca encontrar o equilíbrio de adsorção e é realizado preparando solução com doses fixas de adsorvente e concentração inicial de corante. Sua análise se dá avaliando a remoção de corante frente ao tempo de contato (STAN et al., 2017). A partir do tempo de equilíbrio, no qual ocorre equilíbrio dinâmico entre a taxa de adsorção de corante e a taxa de dessorção de corante nos sítios do adsorvente, não se observa aumento na taxa de remoção do corante pois esta é a capacidade máxima de adsorção do sistema. (BHARATHI; RAMESH, 2013).

De forma geral, a taxa de remoção de corante aumenta com o tempo de contato, entretanto isto não ocorre indefinidamente, após certo ponto (equilíbrio de adsorção) a taxa não sofre alterações pois os sítios disponíveis na superfície do adsorvente já estão ocupados (BHARATHI; RAMESH, 2013). Este comportamento pode ser observado no gráfico da Figura 4.4(BHARATHI; RAMESH, 2013)(BHARATHI; RAMESH, 2013)(Bharathi & Ramesh, 2013).

Figura 4.4: Capacidade de adsorção em função do tempo na adsorção do corante Basic Blue 41 em engaçõ de uva para concentrações de $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

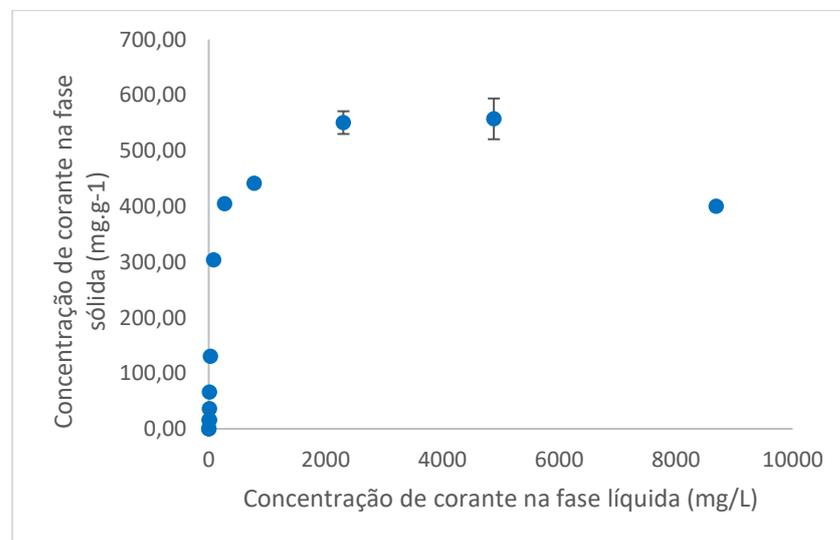


Examinando o gráfico constata-se que para todos os valores a solução de 800 mg.L⁻¹ teve maior capacidade de adsorção, isto se deu devido ao maior número de moléculas de corante disponíveis para adsorção na solução de 800 mg.L⁻¹ do que na solução de 400 mg.L⁻¹. Observa-se também que o tempo para atingir o equilíbrio foi de 60 min para ambas as concentrações, indicando uma cinética rápida o que é vantagem pois diminui os custos energéticos associados a agitação (PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017).

4.2.4 Estudo das isotermas de adsorção

Para o presente estudo a verificação da influência da concentração inicial na capacidade de adsorção no equilíbrio foi feita e os resultados podem ser observados na Figura 4.5. Neste estudo observa-se que a maior remoção de corante se dá com o aumento da concentração inicial de corante, isto porque uma maior concentração de corante significa uma maior força motriz para a transferência de massa. (MAHMOODI; SAFFAR-DASTGERDI, 2019).

Figura 4.5: Avaliação da influência da concentração inicial do corante na capacidade de adsorção



O aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial também pode ser relacionada a uma maior interação entre as moléculas do corante com o adsorvente o que é visualizado nos primeiros pontos do gráfico acima (GEÇIBESLER; TOPRAK, 2017). No estudo com o engaço pode-se observar um patamar em torno de 550 mg.g⁻¹, o qual corresponde à máxima capacidade de adsorção tendo o pH e dosagem ideais e tendo atingido o equilíbrio de adsorção. O

que é um valor extremamente alto, quando comparado a outros resíduos utilizados como adsorvente do corante Basic Blue 41. Usando carvão ativado preparado a partir de algas filamentosas, a capacidade de adsorção máxima foi 125 mg.g^{-1} (AFSHIN; MOKHTARI; VOSOUGHI, 2018). Já com biomassa residual da fermentação do etanol (*Saccharomyces cerevisiae*) a capacidade de adsorção máxima foi de $23,5 \text{ mg.g}^{-1}$ (EL-GENDY et al., 2015). Na remoção do corante com resíduo de tijolos obteve-se a capacidade de adsorção de 60 mg.g^{-1} (KOOLI, 2015). Portanto, o engaço da uva possui capacidade de adsorção superior frente aos demais materiais alternativos já estudados na literatura.

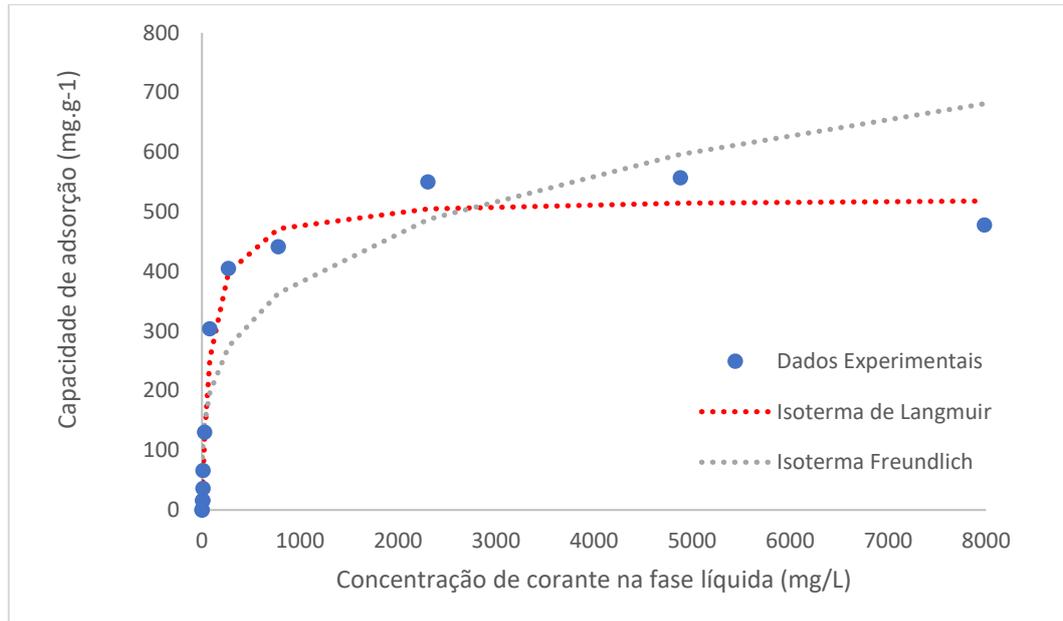
Para analisar qual modelo de isoterma descreve melhor o comportamento dos dados obtidos, foi realizada a modelagem dos dados obtidos experimentalmente para os modelos Langmuir e Freundlich. Os parâmetros obtidos para os modelos estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção a $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Isoterma de Langmuir		
$q_m \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$K_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	R^2
$523,6145 (\pm 16,9150)$	$1,17 (\pm 0,19) \times 10^{-2}$	0,9801
Isoterma de Freundlich		
$1/n$	$K_F \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	R^2
$2.697 (\pm 0,147) \times 10^{-1}$	$60.3818 (\pm 1,5672)$	0,8094

Na Figura 4.6, pode-se observar a comparação dos dados obtidos experimentalmente com o modelo de Langmuir e Freundlich. Pela figura observa-se uma boa aproximação do modelo de Langmuir com os dados obtidos, enquanto que o modelo de Freundlich apresentou maior desvio. Avaliando o parâmetro R_L , constatamos que $0 < R_L < 1$, indicando uma isoterma favorável para adsorção do corante.

Figura 4.6: Comparação dos dados obtidos experimentalmente com os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, para adsorção a 30°C.



Portanto, o modelo que melhor se ajusta é o modelo de Langmuir. O que é confirmado pelo parâmetro R_L . Ainda, se observa na Tabela 4.1 que o modelo de Langmuir apresentou um maior coeficiente de determinação frente o modelo de Freundlich. Dessa forma, pode-se dizer, que o modelo da isoterma de Langmuir representa melhor o sistema de adsorção do corante Basic Blue 41 pelo engaço da uva.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou a adsorção de corante têxtil pelo engaço da uva, encontrando as condições ideais para esse processo. Os resultados obtidos indicaram uma boa eficiência de remoção (>90%), tornando o processo aplicável na remoção de corante dos efluentes têxteis.

O primeiro estudo foi o do pH ideal para a adsorção. Os resultados obtidos indicaram uma boa remoção do corante (>80%) para todos os valores de pH. Considerando isto e o valor de pH no qual o corante é utilizado na indústria (4,5 – 5,5), adotou-se como pH ótimo o valor de 4,9.

A melhor dosagem de adsorvente foi de 4 mg.mL^{-1} que possui boa relação entre porcentagem de remoção e quantidade de adsorvente utilizado. Quanto à cinética de adsorção, o tempo para atingir o equilíbrio foi de 60 minutos para as duas concentrações estudadas. Sendo um tempo curto, diminui os custos energéticos associados à agitação do sistema.

No estudo da isoterma, observou-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sendo que o parâmetro de Langmuir indicou uma adsorção favorável do corante pelo engaço de uva. A capacidade máxima de adsorção atingida pelo engaço de uva foi em torno de 550 mg.L^{-1} , o que é um valor extremamente alto, quando comparado a outros resíduos.

Portanto, com este trabalho pode-se concluir que o engaço da uva é uma alternativa boa para a adsorção deste corante têxtil *Basic Blue 41*. Para estudos seguintes seria interessante:

- Avaliar a adsorção com engaço em efluentes contendo diversos corantes têxteis;
- Estudar a dessorção do corante e regeneração do adsorvente, ou a forma de descarte final do resíduo;
- Utilizar o engaço para estudos de remoção de outros contaminantes.

REFERÊNCIAS

ABDELSAMAD, Ahmed M. A. et al. Journal of Water Process Engineering Enhanced photocatalytic degradation of textile wastewater using Ag / ZnO thin films. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 25, n. April, p. 88–95, 2018.

ABDOLALI, A. et al. Bioresource Technology Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbent. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 160, p. 98–106, 2014.

AFSHIN, Shirin; MOKHTARI, S. Ahmad; VOSOUGHI, Mehdi. Data in Brief Data of adsorption of Basic Blue 41 dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from filamentous algae. **Data in Brief**, [s. l.], v. 21, p. 1008–1013, 2018.

AHMAD, A. L.; HUSSAIN, K. N.; OOI, B. S. Jurnal Teknologi Full paper Analysis of Oil Content in Ultrafiltered Water Based on Oil Emulsion using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). [s. l.], v. 2, p. 41–45, 2014.

ALCARAZ, Lorena; ANA, L.; GARC, Irene. Preparation and characterization of activated carbons from winemaking wastes and their adsorption of methylene blue. [s. l.], 2018.

BEHLOUL, Samia et al. Removal of Methyl Violet Dye by a Low-Cost Waste (Ajuga Pseudo-Iva): Kinetic and Equilibrium Isotherm Study. [s. l.], v. 96, n. OCTOBER, p. 2282–2291, 2018.

BEL, Ana et al. Biosorption of Zn (II) by orange waste in batch and packed-bed systems Pérez V. [s. l.], n. February, p. 1310–1318, 2010.

BERES, Carolina et al. Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process : A review. **Waste Management**, [s. l.], v. 68, p. 581–594, 2017.

BHARATHI, K. S.; RAMESH, S. T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. **Applied Water Science**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 773–790, 2013.

BILAL, Muhammad; RASHEED, Tahir; EDUARDO, Juan. Biosorption : An

Interplay between Marine Algae and Potentially Toxic Elements — A Review. [s. l.], p. 1–16, [s.d.].

CHOJNACKA, Katarzyna. Biosorption of Trace Elements. [s. l.], p. 235–250, 2018.

ÇIÇEK, Betül et al. Accurate and sensitive determination of harmful aromatic amine products of azo dyes in wastewater and textile samples by GC – MS after multivariate optimization of binary solvent dispersive liquid-liquid microextraction. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 145, n. October 2018, p. 84–89, 2019.

CRINI, Grégorio et al. Conventional and non - conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], n. 0123456789, 2018.

DA FONTOURA, Juliana Tolfo et al. Defatted microalgal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye from tannery effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 5076–5084, 2017.

DANIEL, Abraham; VIJAYAN, Muthunathevar; SIVASAMY, Vairathevar. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Spectrophotometric determination of pico-molar level of hydrazine by using Alizarin red in water and urine samples. **SPECTROCHIMICA ACTA PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY**, [s. l.], v. 148, p. 355–361, 2015.

DARWISH, A. A. A.; RASHAD, M.; AL-AOH, Hatem A. Dyes and Pigments Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm , kinetics , and thermodynamic studies. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 160, n. August 2018, p. 563–571, 2019.

DEIANA, A. C. et al. Use of grape stalk , a waste of the viticulture industry , to obtain activated carbon. [s. l.], v. 172, p. 13–19, 2009.

EGÜÉS, I. et al. Fermentable sugars recovery from grape stalks for bioethanol production. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 60, p. 553–558, 2013.

EL-GENDY, Nour Sh et al. Journal of Water Process Engineering Statistical

optimization of Basic Blue 41 dye biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* spent waste biomass and photo-catalytic regeneration using acid TiO₂ hydrosol. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 6, p. 193–202, 2015.

EVTUGUIN, Dmitry V; SILVA, Artur M. S. Structural Characterization of Lignin from Grape Stalks. [s. l.], 2014.

FENG, Youzhi; YU, Æ. Yongchang; WANG, Æ. Yiming. Biosorption and Bioreduction of Trivalent Aurum by Photosynthetic Bacteria *Rhodobacter capsulatus*. [s. l.], p. 402–408, 2007.

FIOL, Núria et al. Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads : equilibrium and kinetics studies Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads : equilibrium. [s. l.], v. 2299, n. Vi, 2015.

FLORIDO, Antonio et al. Application of two sites non-equilibrium sorption model for the removal of Cu (II) onto grape stalk wastes in a fixed-bed column. [s. l.], v. 156, p. 298–304, 2010.

FOMINA, Marina; GADD, Geoffrey Michael. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 160, p. 3–14, 2014.

GAO, Yong et al. The construction of amorphous metal-organic cage-based solid for rapid dye adsorption and time-dependent dye separation from water. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 357, n. July 2018, p. 129–139, 2019.

GARCÍA, H. S. Zeta Potential of Food Matrices. [s. l.], p. 113–138, 2018.

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**, [s. l.], v. 87, n. 2, p. 171–179, 2017.

GIANNAKOUDAKIS, Dimitrios A. et al. Aloe vera waste biomass-based adsorbents for the removal of aquatic pollutants: A review. **Journal of**

Environmental Management, [s. l.], v. 227, n. August, p. 354–364, 2018.

GILPAVAS, Edison; DOBROSZ-GÓMEZ, Izabela; GÓMEZ-GARCÍA, Miguel-ángel. Science of the Total Environment Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation , H₂O₂ / Fe²⁺ / UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 651, p. 551–560, 2019.

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**, [s. l.], v. 99, p. 98–106, 2016.

GRASEL, Fábio Dos Santos; FERRÃO, Marco Flôres; WOLF, Carlos Rodolfo. Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 153, p. 94–101, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.08.020>>

HAN, F. et al. Environmental Technology & Innovation Photocatalytic degradation of azo dye acid orange 7 using different light sources over Fe³⁺-doped TiO₂ nanocatalysts. **Environmental Technology & Innovation**, [s. l.], v. 12, p. 15–27, 2018.

IBRAVIN; SEAPI-RS; MAPA. Elaboração de Vinhos e Derivados no Rio Grande do Sul - 2006 a 2017. 2017. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/>>. Acesso em: 07 nov. 2018.

JANAINA, Erica; ALMEIDA, Rodrigues De; CORSO, Carlos Renato. Acid Blue 161: Decolorization and Toxicity Analysis After Microbiological Treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], 2016.

KANDISA, Ravi Vital; SAIBABA KV, Narayana. Dye Removal by Adsorption: A Review. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, [s. l.], v. 07, n. 06, 2016.

KARUNANAYAKE, Akila G. et al. Salicylic Acid and 4 - Nitroaniline Removal from Water Using Magnetic Biochar: An Environmental and Analytical Experiment for the Undergraduate Laboratory. [s. l.], p. 4–7, 2016.

KOOLI, Fethi. Removal enhancement of basic blue 41 by brick waste from an aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 333–342, 2015.

KOPRIVANAC, N. Photocatalytic Oxidation of Azo Dyes and Oxalic Acid in Batch Reactors and CSTR : Introduction of Photon Absorption by Dyes to Kinetic Models. [s. l.], v. 32, n. 1, p. 71–81, 2018.

LIU, J. H. Biosorption of malachite green onto *Haematococcus pluvialis* observed through synchrotron Fourier-transform infrared microspectroscopy. [s. l.], 2018.

LÚCIA, Ana et al. Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 198, p. 1302–1310, 2018.

MAHMOODI, Niyaz Mohammad; ABDI, Jafar. Nanoporous metal-organic framework (MOF-199): Synthesis , characterization and photocatalytic degradation of Basic Blue 41. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 144, n. July 2018, p. 436–442, 2019.

MAHMOODI, Niyaz Mohammad; SAFFAR-DASTGERDI, Mohammad Hosein. Zeolite nanoparticle as a superior adsorbent with high capacity : Synthesis , surface modification and pollutant adsorption ability from wastewater. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 145, n. October 2018, p. 74–83, 2019.

MALIK, Noshaba Hassan; ZAIN, Hajira; ALI, Naeem. Organismic-level acute toxicology profiling of reactive azo dyes. [s. l.], 2018.

MATTOS, Gabriela N.; TONON, Renata V. Grape by-product extracts against microbial proliferation and lipid oxidation : a review Gabriela N Mattos , a * Renata V Tonon , b Angela AL Furtado b and. [s. l.], n. October, 2016.

MELLA, Bianca; GUTTERRES, Mariliz. Preparation and Characterisation of Tannery Solid Waste as an Alternative Biosorbent for Leather Dyes. **Journal of Society of Leather Technologists and Chemists**, [s. l.], v. 101, p. 143–148, 2017.

MEZOHEGYI, Gergo et al. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 102, p. 148–164, 2012.

MIRALLES, Nuria; CASAS, Ignasi; FLORIDO, Antonio. Cadmium and Lead Removal from Aqueous Solution by Grape Stalk Wastes : Modeling of a Fixed-Bed Column. [s. l.], v. 2, n. 3, p. 3548–3554, 2010.

MOHDMAIDIN, Nurmahani; ORUNA-CONCHA, Maria Jose; JAUREGI, Paula. Surfactant TWEEN20 provides stabilisation effect on anthocyanins extracted from red grape pomace. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 271, n. July 2018, p. 224–231, 2019.

MOHEBALI, Sanaz; BASTANI, Dariush; SHAYESTEHE, Hadi. Equilibrium , kinetic and thermodynamic studies of a low-cost biosorbent for the removal of Congo red dye : Acid and CTAB-acid modified celery (*Apium graveolens*). **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1176, p. 181–193, 2019.

MOLLA, Aniruddha et al. Applied Surface Science Selective adsorption of organic dyes on graphene oxide : Theoretical and experimental analysis. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 464, n. August 2018, p. 170–177, 2019.

MOREIRA, V. R. et al. Biosorption of copper ions from aqueous solution using *Chlorella pyrenoidosa* : Optimization , equilibrium and kinetics studies. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 145, n. August 2018, p. 119–129, 2019.

MOROSANU, Irina et al. Sequencing batch biosorption of micropollutants from aqueous effluents by rapeseed waste : Experimental assessment and statistical modelling. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 230, n. August 2018, p. 110–118, 2019.

NAGPAL, Mudita; KAKKAR, Rita. Separation and Purification Technology Use of metal oxides for the adsorptive removal of toxic organic pollutants. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 211, n. August 2018, p. 522–539, 2019.

NGULUBE, Tholiso et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals : A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, [s.

l.], v. 191, p. 35–57, 2017.

OZDEMIR, Işilay et al. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 125, p. 200–206, 2014.

PATIL, Chandrashekhar S. et al. Waste tea residue as a low cost adsorbent for removal of hydralazine hydrochloride pharmaceutical pollutant from aqueous media: An environmental remediation. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 206, p. 407–418, 2019.

PICCIN, Jeferson S. et al. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 1061–1067, 2016.

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 and Technology**, [s. l.], v. 35, n. 3–4, p. 300–316, 2017.

PORTINHO, Rodrigo; ZANELLA, Odivan; FÉRIS, Liliana Amaral. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 202, p. 178–187, 2017.

PUCHANA-ROSETO, Mayerly J. et al. A coagulation-flocculation process combined with adsorption using activated carbon obtained from sludge for dye removal from tannery wastewater. **Journal of the Chilean Chemical Society**, [s. l.], v. 63, n. 1, p. 3867–3874, 2018.

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**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 4200–4209, 2017.

PUJOL, David et al. Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. **Industrial Crops & Products**, [s. l.], v. 50, p. 494–500, 2013.

QUEREJETA, Nausika et al. Winery wastes as precursors of sustainable

porous carbons for environmental applications. [s. l.], v. 193, p. 614–624, 2018.

RAE, Ian B. et al. Science of the Total Environment Comparison of sustainable biosorbents and ion-exchange resins to remove Sr 2 + from simulant nuclear wastewater: Batch , dynamic and mechanism studies. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 650, p. 2411–2422, 2019.

REHMAN, Rabia; FAROOQ, Siddra; MAHMUD, Tariq. Use of Agro-waste *Musa acuminata* and *Solanum tuberosum* peels for economical sorptive removal of Emerald green dye in ecofriendly way. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 206, p. 819–826, 2019.

SARMA, Gautam Kumar; SENGUPTA, Susmita; BHATTACHARYYA, Krishna G. Adsorption of Monoazo Dyes (Crocein Orange G and Procion Red MX5B) from Water Using Raw and Acid-Treated Montmorillonite K10 : Insight into Kinetics , Isotherm , and Thermodynamic Parameters. [s. l.], n. 2, 2018.

SEBEIA, Nouha et al. International Journal of Biological Macromolecules *Populus tremula* , *Nerium oleander* and *Pergularia tomentosa* seed fibers as sources of cellulose and lignin for the bio-sorption of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 121, p. 655–665, 2019.

SHARMA, Sapna; SAXENA, Renu; GAUR, Ghanesh. Study of Removal Techniques for Azo Dyes by Biosorption: A Review. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, [s. l.], v. 7, n. 10, p. 6–21, 2014.

STAN, Manuela et al. Removal of antibiotics from aqueous solutions by green synthesized magnetite nanoparticles with selected agro-waste extracts. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 107, p. 357–372, 2017.

SURTI, Arjuman. CHARACTERIZATION OF DYE DEGRADING POTENTIAL OF SUSPENDED AND NANOPARTICLE IMMOBILIZED CELLS OF *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* AR-7 Arjuman Surti *, Rubina Ansari. [s. l.], p. 774–780, 2018.

SYMEOPOULOS, Basil D. Removal of U (VI) from Aquatic Systems , Using Winery By-Products as Biosorbents : Equilibrium , Kinetic , and Speciation Studies.

[s. l.], 2015.

TAN, Kok Bing et al. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 150, p. 229–242, 2015.

TEIXEIRA, Natércia et al. Wine industry by-product: Full polyphenolic characterization of grape stalks. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 268, n. June, p. 110–117, 2018.

TEMESGEN, Fikiru; GABBIYE, Nigus; SAHU, Omprakash. Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluent. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 12, n. May, p. 151–159, 2018.

UROŠEVIC, Tamara; PEŠOVSKI, Branka. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. [s. l.], v. 192, p. 273–287, 2018.

VALDERRAMA, César et al. Modelling of the Ni (II) removal from aqueous solutions onto grape stalk wastes in fixed-bed column. [s. l.], v. 174, p. 144–150, 2010.

VILLAESCUSA, Isabel et al. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of $\pi - \pi$ interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **DES**, [s. l.], v. 270, n. 1–3, p. 135–142, 2011.

YAGUB, Mustafa T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 209, p. 172–184, 2014.

ZHANG, Nansen et al. Sustainable options for the utilization of solid residues from wine production. **Waste Management**, [s. l.], v. 60, p. 173–183, 2017. a.

ZHANG, Yan et al. Science of the Total Environment Transport of anionic azo dyes from aqueous solution to gemini surfactant-modified wheat bran: Synchrotron infrared, molecular interaction and adsorption studies. **Science of the Total**

Environment, [s. l.], v. 595, p. 723–732, 2017. b.