



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA  
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**



**SANDRA LILIANA ALBORNOZ MARÍN**

**REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS  
*C.I. REACTIVE BLUE 203* E *C.I. REACTIVE RED 195*  
MEDIANTE O USO DE BAGAÇO DE MAÇÃ  
COMO ADSORVENTE.**

**DISSERTAÇÃO**

**PATO BRANCO  
2015**

SANDRA LILIANA ALBORNOZ MARIN

**REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS  
C.I. REACTIVE BLUE 203 E C.I. REACTIVE RED 195  
MEDIANTE O USO DE BAGAÇO DE MAÇÃ  
COMO ADSORVENTE.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Materiais.

Orientadora: Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

Coorientador: Dr. Vanderlei Aparecido de Lima

PATO BRANCO  
2015

A339 Albornoz Marín, Sandra Liliana  
Remoção dos corantes têxteis *C.I Reactive Blue 203* e *C.I. Reactive Red 195* mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente / Sandra Liliana Albornoz Marín – 2015.  
152 f.: il.; 30cm

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Raquel Dalla Costa da Rocha  
Coorientador: Prof. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação em tecnologia de Processos Químicos. Pato Branco, PR, 2015.  
Bibliografia: f. 140 - 145

1. Química. 2. Adsorção. 3. Efluente têxtil. 4. Resíduos Agroindustriais. I. Rocha, Raquel Dalla Costa da, orient. II. Lima, Vanderlei Aparecido de, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. IV. Título.

CDD (22. ed.) 660.2815



---

## **TERMO DE APROVAÇÃO Nº 33**

### **Título da Dissertação**

**“REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS C.I REACTIVE BLUE 203 E C.I REACTIVE RED 195 MEDIANTE O USO DE BAGAÇO DE MAÇÃ COMO ADSORVENTE.”**

### **Autora**

**SANDRA LILIANA ALBORNOZ MARÍN**

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas do dia 07 de agosto de 2015, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha  
UTFPR/PB  
Presidente

Profa. Dra. Rubiane Ganascim Marques  
UTFPR/PB  
Examinadora

Profa. Dra. Patrícia Teixeira Marques  
UTFPR/PB  
Examinadora

Profa. Dra. Fernanda Batista de Souza  
UTFPR-FB  
Examinadora

Visto da Coordenação

Prof. Dr. Mário Antônio Alves da Cunha  
Coordenador Substituto do PPGTP

**O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP**

*Em especial*

*Dedico este trabalho*

*Ao amor de minha vida o William que me apoiou dia a dia e me deu as forças necessárias para sair sempre das dificuldades. Deus permitiu que você ficasse aqui no Brasil ao meu lado presenciando esta conquista.*

*E a minha mãe que me ensinou muitas coisas da vida, e hoje, sou graças a ela a mulher que sou.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por que foi sua vontade ter me concedido a oportunidade de estar aqui no Brasil e por todas as graças alcançadas.

Agradeço também de maneira especial:

-Ao CNPq pela bolsa concedida e ao Programa Estudante Convênio Pós-graduação PEC-PG.

-A UTFPR Campus Pato Branco.

-A minha orientadora Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha pela oportunidade concedida de trabalhar comigo sem ainda ter me conhecido.

-Ao coorientador Dr. Vanderlei Aparecido de Lima.

-Aos professores do departamento de Química: Dra. Rubiane Ganascim Marques, Dra. Patrícia Teixeira Marques e Dra. Cristiane R. Budziak Parabocz, pelo apoio e auxílio em determinadas etapas da pesquisa.

-Ao William que me ajudou em bastantes oportunidades no laboratório.

-A minha família e a família do William que embora longe sempre estiveram presentes.

-Aos meus amigos da Colômbia que ficaram atentos de nossa estadia no Brasil.

## RESUMO

ALBORNOZ, Sandra. Remoção dos corantes têxteis *C.I. Reactive Blue 203* e *C.I. Reactive Red 195* mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente. 2015. 152 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

A indústria têxtil tem grande impacto ambiental devido ao seu amplo consumo de água e da utilização de diferentes produtos químicos orgânicos como os corantes. Existem diferentes métodos utilizados no tratamento de efluentes têxteis, sendo um deles, a adsorção. A utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes é uma alternativa para a descontaminação de efluentes com corantes. Desta forma, este trabalho teve por objetivo avaliar o resíduo agroindustrial de Bagaço de Maçã da variedade Fuji, proveniente da produção de sucos, como adsorvente alternativo na remoção de corantes têxteis *C.I. Reactive Blue 203* e *C.I. Reactive Red 195* em meio aquoso sintético. As características do adsorvente mostraram que o bagaço de maçã apresenta 89,36% de umidade, 35,64% de fibra bruta e a 52,72% de carbono. O  $\text{pH}_{(\text{pcz})}$  é de 3,5 e em sua superfície predomina sítios ácidos. Na espectroscopia do infravermelho observou-se a presença dos principais grupos funcionais ( $-\text{OH}$ ), ( $-\text{NH}$ ), ( $\text{CH}_2$ ), ( $-\text{CO}$ ), ( $-\text{C}-\text{O}-$ ), na microscopia eletrônica de varredura a morfologia da superfície do bagaço de maçã mostrou-se porosa e a determinação das características texturais indicaram uma área superficial de  $2,088 \text{ (m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$  para o tamanho de partícula de 0,125 mm. A partir dos resultados do planejamento experimental -  $2^3$ , pode-se otimizar o processo de adsorção para os dois corantes pelo bagaço de maçã fixando as variáveis independentes com influência significativa (pH de 2,0 e granulometria do adsorvente em 0,125 mm). No estudo cinético o tempo de equilíbrio para o *Reactive Blue 203* foi de 420 minutos e para *Reactive Red 195* de 180 minutos e o ajuste matemático para ambos corantes foi para o modelo de pseudo-segunda ordem. As isotermas de equilíbrio foram testadas pelos modelos das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich e BET, sendo este último mais adequado para a descrição do processo. Os parâmetros termodinâmicos foram determinados em diferentes faixas de temperatura, em que valores negativos de  $\Delta G^\circ$  indicam a espontaneidade do processo de adsorção para os dois corantes e valores negativos para  $\Delta H^\circ$  no processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* indicam natureza exotérmica no entanto para adsorção do corante *Reactive Red 195* valores positivos de  $\Delta H^\circ$  sugerem a sua natureza endotérmica. Os valores de  $\Delta H$  e  $E_a$  para a adsorção dos dois corantes em bagaço de maçã mostram que são da mesma ordem de grandeza que o calor e a energia de ativação da quimissorção. O bagaço de maçã mostrou-se altamente favorável para o processo de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195*.

### Palavras-Chave:

Adsorção. Efluente Têxtil. Resíduos Agroindustriais.

## ABSTRACT

ALBORNOZ, Sandra. Removal of textile dyes C.I Reactive Blue 203 and C.I. Reactive Red 195 with apple pomace like adsorbent. 2015. 152 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

The textile industry has a big environmental impact because consume a lot of water, and use different chemical organic products like dyes. There are different methods for treatment of textile effluents one of those is adsorption. Using agroindustrial residues like adsorbents is an alternative for decontamination effluents by dyes. Therefore, this present work aimed to evaluate agroindustrial residue apple pomace of Fuji variety, that proceed of production of juices, like alternative adsorbent for the removal textile dyes C.I. Reactive Blue 203 and C.I. Reactive Red 195 in aqueous synthetic medium. The adsorbent characteristics showed that apple pomace present 89.36% of humidity and 35,64% of crude fiber. and 52,72% of C. The pH (pzc) is 3,5, and its surface prevails sites acids. In infrared spectroscopy it was observed the presence of the major functional groups (–OH), (–NH), (CH<sub>2</sub>), (–CO), (–C–O–). In scanning electron microscopy of the surface morphology of the apple pomace was found to be porous and determining the textural features indicated a surface area of 2,088 (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) to 0,125 mm particle size. From the results of the experimental design 2<sup>3</sup> can optimize the process of adsorption of for both dyes by apple pomace, setting the independent variables with significant influence (pH of 2.0 and particle size of the adsorbent 0.125 mm). In the kinetic study the equilibrium time for Reactive Blue 203 was 420 minutes and for Reactive Red 195 was 180 minutes and for both dyes mathematical adjustment was to model the pseudo-second order. The equilibrium isotherms were tested by the models adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich and BET, the last being more suitable for the description of the process. The thermodynamic parameters were determined at different ranges of temperature, in which negative values of  $\Delta G^\circ$  means the spontaneity in the adsorption process for both dyes and negative values for  $\Delta H^\circ$  for adsorption process of Reactive Blue 203 suggest the exothermic nature However the adsorption to the dye Reactive Red 195  $\Delta H^\circ$  positive values suggest its endothermic nature. The values for  $\Delta H^\circ$  and the  $E_a$  for the adsorption of the two dyes in apple pomace show that they are of the same order of magnitude as the heat and the activation energy of chemisorption. The apple pomace was highly favorable for the adsorption of the dye Reactive Blue 203 and Reactive Red 195.

**Key words:** Adsorption. Textile effluent. Agroindustrial wastes.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cadeia Têxtil. ....	27
Figura 2. Estrutura molecular do corante C.I. <i>Reactive Blue 203</i> .....	31
Figura 3. Estrutura tridimensional do corante C.I. <i>Reactive Blue 203</i> .....	32
Figura 4. Estrutura molecular do corante C.I. <i>Reactive Red 195</i> .....	32
Figura 5. Estrutura tridimensional do corante C.I. <i>Reactive Red 195</i> .....	33
Figura 6. Tipos gerais de isothermas de adsorção de solutos em meios porosos .....	43
Figura 7. Classificação de Isothermas .....	44
Figura 8. Classificação das isothermas e representação dos diferentes Subgrupos. .	45
Figura 9. Fluxograma das atividades previstas para o estudo da utilização de bagaço de maçã no processo de adsorção dos corantes <i>Reactive Blue 203</i> e <i>Reactive Red 195</i> .....	63
Figura 10. Varreduras espectrais dos corantes (a) <i>Reactive Blue 203</i> e (b) <i>Reactive Red 195</i> .....	76
Figura 11. Curvas de calibração (a) para o corante <i>Reactive Blue 203</i> $\lambda = 603$ nm e (b) para o corante <i>Reactive Red 195</i> $\lambda = 542$ nm.....	77
Figura 12. Espectro de infravermelho do corante <i>Reactive Blue 203</i> .....	79
Figura 13. Espectro de infravermelho do corante <i>Reactive Red 195</i> .....	79
Figura 14. Determinação do pH (pcz) para o bagaço de maçã método de titulação de massas. ....	85
Figura 15. Determinação do pH (pcz) com diferentes concentrações do eletrólito. ..	86
Figura 16. Curva de titulação para a determinação de sítios ácidos e sítios básicos do bagaço de maçã .....	87
Figura 17. Espectro de infravermelho do bagaço de maçã (BM) antes da adsorção dos corantes.....	89
Figura 18. (a) Micrografias do bagaço de maçã (BM) com amplificação de 1000 X tamanho de partícula 0,125 mm antes de adsorção (b) depois da adsorção do corante <i>Reactive Red 195</i> . ....	91
Figura 19. (a) Micrografias do bagaço de maçã (BM) com amplificação de 300 X tamanho de partícula 0,125 mm antes de adsorção (b) depois da adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> .....	91
Figura 20. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados em $p = 0,05$ resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue 203</i> .....	97

Figura 21. Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue</i> 203 em função da temperatura e do pH. ....	98
Figura 22. Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue</i> 203 em função da granulometria e do pH. ....	99
Figura 23. Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue</i> 203 em função da granulometria e da temperatura. ....	100
Figura 24. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados em $p= 0,05$ Resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Red</i> 195. ....	102
Figura 25. Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Red</i> 195 em função da temperatura e do pH. ....	103
Figura 26. Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Red</i> 195 em função da granulometria e do pH. ....	104
Figura 27. Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Red</i> 195 em função da granulometria e da temperatura. ....	105
Figura 28. Dados cinéticos de adsorção do corante <i>Reactive Blue</i> 203 pelo bagaço de maçã (150 rpm, pH 2, 30°C, 1440 minutos). ....	107
Figura 29. Dados cinéticos de adsorção do corante <i>Reactive Red</i> 195 pelo bagaço de maçã (150 rpm, pH 2, 30°C, 1440 minutos). ....	107
Figura 30. (a) Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem. (b) Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para corante <i>Reactive Blue</i> 203..	108
Figura 31. (a) Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem (b) Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o corante <i>Reactive Red</i> 195	108
Figura 32. Dados experimentais das isotermas de adsorção do corante <i>Reactive Blue</i> 203 temperaturas (20, 30, 40, 50, 60°C) ( 0,125 mm, 200 mg, $C_0=5-600 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 2, 150 rpm, 7 horas).....	110
Figura 33. Dados experimentais das isotermas de adsorção do corante <i>Reactive Red</i> 195 temperaturas (20, 30, 40, 50, 60°C) (0,125 mm, 200 mg, $C_0 = 5-600 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 2, 150 rpm, 3 horas).....	111

Figura 34. Ajustes dos dados experimentais nas isotermas de Langmuir, Freundlich, e Dubinin-Raduskevich para o corante <i>Reactive Blue</i> 203 nas temperaturas (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C, (e) 60°C.....	113
Figura 35. Ajuste polinomial dos dados experimentais na isoterma BET para o corante <i>Reactive Blue</i> 203 nas temperaturas (a) 20°C, (b)30°C, (c) 40°C, (d)50°C, (e) 60°C.....	114
Figura 36. Ajustes dos dados experimentais nas isotermas de Langmuir, Freundlich, e Dubinin-Raduskevich para o corante <i>Reactive Red</i> 195 nas temperaturas (a) 20°C, (b)30°C, (c) 40°C, (d)50°C, (e) 60°C.....	116
Figura 37. Ajuste polinomial dos dados experimentais na isoterma BET para o corante <i>Reactive Red</i> 195 nas temperaturas (a) 20°C, (b)30°C, (c) 40°C, (d)50°C, (e) 60°C.....	117
Figura 38. (a) Variação da quantidade de corante <i>Reactive Blue</i> 203 adsorvido pelo bagaço maçã com a temperatura; (b) Variação da quantidade de corante <i>Reactive Red</i> 195 adsorvido pelo bagaço maçã com a temperatura. ....	119
Figura 39. Graficos de Van't Hoff (a) <i>Reactive Blue</i> 203 e (b) <i>Reactive Red</i> 195. ...	120
Figura 40. Gráficos de Arrhenius (a) <i>Reactive Blue</i> 203 e (b) <i>Reactive Red</i> 195....	122
Figura 41. Espectro normalizado das amostras de bagaço depois de adsorção do corante <i>Reactive Blue</i> 203 1N até 18N amostras de bagaço depois da adsorção do corante, A1N espectro do corante <i>Reactive Blue</i> 203, B1N espectro do bagaço .....	125
Figura 42. Espectro normalizado das amostras de bagaço depois de adsorção do corante <i>Reactive Red</i> 195 1N até 18N amostras de bagaço depois da adsorção do corante, R4N espectro do corante <i>Reactive Red</i> 195, B1N espectro do bagaço.....	125
Figura 43. Comparação dos espectros normalizados de bagaço de maçã depois de adsorção do corante <i>Reactive Blue</i> 203. (a) pH 2 e 6, (b) pH 2,8 (c) pH 4 (d) pH 5,2. B1N-amostra de bagaço; A1N-espectro do corante <i>Reactive Blue</i> 203; 1N até 18N-espectros do bagaço depois da adsorção do corante <i>Reactive Blue</i> 203.....	126
Figura 44. Comparação dos espectros normalizados de bagaço de maçã depois de adsorção do corante <i>Reactive Red</i> 195. (a) pH 2 e 6, (b) pH 2,8 (c) pH 4 (d) pH 5,2; B1N- amostra de bagaço; A1N- espectro do corante <i>Reactive</i>	

	<i>Red 195</i> ; 1N até 18N- espectros do bagaço depois da adsorção do corante <i>Reactive Red 195</i> .....	127
Figura 45.	(a) Ampliação das bandas na região de 1690 a 1650 $\text{cm}^{-1}$ (b) na região de 1570 a 1490 $\text{cm}^{-1}$ , (c) na região de 1300 a 1195 $\text{cm}^{-1}$ para o espectro normalizado do bagaço de maçã depois da adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> . B1N espectro do bagaço de maçã e 1N espectro de bagaço de maçã depois da adsorção do corante.....	128
Figura 46.	Ampliação das bandas na região de 1762 a 1608 $\text{cm}^{-1}$ para o espectro normalizado do bagaço de maçã depois da adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> . 9N espectro de bagaço de maçã depois da adsorção do corante (ensaio 9), 10N espectro de bagaço de maçã depois da adsorção do corante (ensaio 10).....	129
Figura 47.	(a) Ampliação das bandas na região de 1690 a 1650 $\text{cm}^{-1}$ (b) na região de 1570 a 1490 $\text{cm}^{-1}$ (c) na região de 1300 a 1195 $\text{cm}^{-1}$ para o espectro normalizado do bagaço de maçã depois da adsorção do corante <i>Reactive Red 195</i> . B1N espectro do bagaço de maçã e 1N espectro de bagaço de maçã depois da adsorção do corante.....	130
Figura 48.	Ampliação das bandas na região de 1760 a 1606 $\text{cm}^{-1}$ para o espectro normalizado do bagaço de maçã depois da adsorção do corante <i>Reactive Red 195</i> . (9N) espectro de bagaço de maçã depois da adsorção do corante ensaio 9. (10N) espectro de bagaço de maçã depois da adsorção do corante ensaio 10. ....	131
Figura 49.	Gráfico da relação entre as componentes principais (componente 1 e componente 2) para a análise espectroscópica de infravermelho FTIR sobre o conjunto de dados (a) região (1700 a 1560 $\text{cm}^{-1}$ ) (b) região (1670 a 1560 $\text{cm}^{-1}$ ) (c) região (1570 a 1490 $\text{cm}^{-1}$ ) (d) região (1300 a 1195 $\text{cm}^{-1}$ ) do corante <i>Reactive Blue 203</i> .....	134
Figura 50.	Gráfico da relação entre as componentes principais (componente 1 e componente 2) para a análise espectroscópica de infravermelho FTIR sobre o conjunto de dados (a) região (1700 a 1560 $\text{cm}^{-1}$ ) (b) região (1670 a 1560 $\text{cm}^{-1}$ ) (c) região (1570 a 1490 $\text{cm}^{-1}$ ) (d) região (1300 a 1195 $\text{cm}^{-1}$ ) do corante <i>Reactive Red 195</i> . ....	136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos corantes por aplicação na indústria têxtil.....	29
Tabela 2. Características dos corantes utilizados neste estudo.....	33
Tabela 3. Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes .....	37
Tabela 4. Principais diferenças entre adsorção física e química.....	39
Tabela 5. Relação do parâmetro $R_L$ e a forma da isoterma de Langmuir.....	50
Tabela 6. Capacidade de adsorção máxima de diferentes adsorventes usados em remoção de corantes.....	60
Tabela 7. Métodos utilizados para caracterização do adsorvente.....	69
Tabela 8. Níveis das variáveis independentes para o planejamento fatorial $2^3$ para o estudo de adsorção dos corantes <i>Reactive Blue 203</i> e <i>Reactive Red 195</i> por BM.....	71
Tabela 9. Matriz do delineamento experimental para o estudo do processo de adsorção dos corantes <i>Reactive Blue 203</i> e <i>Reactive Red 195</i> pelo bagaço de maçã, mostrando as variáveis codificadas e reais.....	72
Tabela 10. Principais bandas de absorção presentes no corante <i>Reactive Blue 203</i> na região do infravermelho.....	80
Tabela 11. Principais bandas de absorção presentes no corante <i>Reactive Red 195</i> na região do infravermelho.....	81
Tabela 12. Porcentagem granulométrica do bagaço de maçã .....	83
Tabela 13. Médias dos resultados da análise proximal do bagaço de maçã (BM) ....	83
Tabela 14. Médias nos resultados da análise elementar do bagaço de maçã (BM) .	85
Tabela 15. Principais bandas de absorção presentes no bagaço de maçã in natura na região do infravermelho.....	90
Tabela 16. Caracterização física de bagaço de maçã pelos métodos BET e BJH. ....	92
Tabela 17. Matriz do delineamento experimental para o estudo do processo de adsorção dos corantes <i>Reactive Blue 203</i> e <i>Reactive Red 195</i> pelo bagaço de maçã, mostrando as variáveis codificadas e reais e respostas. ....	94
Tabela 18. Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue 203</i> .....	95
Tabela 19. Análise de Variância para a resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue 203</i> .....	96

Tabela 20. Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Red</i> 195. ....	101
Tabela 21. Análise de Variância para a resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Red</i> 195. ....	101
Tabela 22. Dados cinéticos de adsorção para o Corante <i>Reactive Blue</i> 203, condições experimentais: pH 2, 0,125 mm, 30°C para modelos de pseudo primeira e pseudo-segunda ordem.....	109
Tabela 23. Dados cinéticos de adsorção para o Corante <i>Reactive Red</i> 195, condições experimentais: pH 2, 0,125 mm, 30°C para modelos de pseudo primeira e pseudo-segunda ordem.....	109
Tabela 24. Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e BET para o corante <i>Reactive Blue</i> 203 .....	115
Tabela 25. Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e BET para o corante <i>Reactive Red</i> 195. ....	118
Tabela 26. Parâmetros Termodinâmicos da adsorção do corante <i>Reactive Blue</i> 203 sobre bagaço de maçã .....	120
Tabela 27. Parâmetros Termodinâmicos da adsorção do corante <i>Reactive Red</i> 195 sobre bagaço de maçã .....	121
Tabela 28. Parâmetros para o cálculo da energia de ativação da adsorção do corante <i>Reactive Blue</i> 203 sobre bagaço de maçã .....	122
Tabela 29. Parâmetros para o cálculo da energia de ativação da adsorção do corante <i>Reactive Red</i> 195 sobre bagaço de maçã.....	123

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções
ACP	Análises das Componentes Principais
ANOVA	Análise de Variância
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda.
BM	Bagaço de Maçã
CI	<i>Colour Index</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coeficiente de Variação
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GL	Graus de liberdade
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>
PCZ	Ponto de Carga Zero
QM	Quadrado médio
RPM	Revolução por Minuto
SQ	Soma dos quadrados

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Constante de Arrhenius
$B_{DR}$	Constante isotérmica
$c$	Constante relacionada a equação BET
$C_e$	Concentração de corante em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_H$	Concentração inicial de soluto mais alta ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_i$	Concentração inicial do corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$E$	Energia livre média por molécula adsorvida ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
$E_a$	Energia de ativação ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
$G\%$	Porcentagem granulométrica retida em cada peneira (%)
$k_1$	Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo primeira ordem ( $\text{min.}^{-1}$ )
$k_2$	Constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )
$k_{ad}$	Constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$ )
$K$	Constante de velocidade do processo de adsorção
$K_f$	Constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
$K_L$	Constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
$K_L$	Constante de equilíbrio BET de adsorção das camadas superiores ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
$K_s$	Constante de equilíbrio BET de adsorção para a primeira camada ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
$M_r$	Massa retida na peneira (g)
$M_t$	Massa total da amostra (g)
$n$	Constante de Freundlich relacionada com a heterogeneidade da energia do sistema e do tamanho da molécula adsorvida.
$P$	Pressão parcial do adsorvato
$P_s$	Pressão parcial de saturação
$q_1$	Quantidade adsorvida de corante no equilíbrio para modelo de pseudo primeira ordem ( $\text{mg.g}^{-1}$ )



$q_2$	Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio para modelo de pseudo segunda ordem ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_e$	Quantidade adsorvida de corante no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_m$	Quantidade adsorvida calculada de corante no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_m$	Capacidade de adsorção da monocamada do adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_{max}$	Capacidade máxima de adsorção correspondente a cobrir a monocamada ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_s$	Capacidade de adsorção de D-R ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_t$	Quantidade adsorvida de corante no instante de tempo $t$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$Q_e$	Quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$R$	Constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
$R^2$	Coefficiente de correlação
$R_L$	Fator de separação adimensional assume valores entre 0 e 1
$Rem \%$	Percentual de remoção de corante (%)
$S_{BET}$	Área superficial específica
$T$	Temperatura da solução (K)
$V$ :	Volume da solução de corante usada (L)
$W$ :	Massa de adsorvente (g)
$x$	Concentração relativa
$\Delta G^\circ$	Varição da Energia livre de Gibbs ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
$\Delta H^\circ$	Varição de Entalpia ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
$\Delta S^\circ$	Varição de Entropia ( $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
$\text{Å}$	Angstroms
$\lambda$	Parâmetro de ajuste para modulação de comprimento de onda (nm)
$\varepsilon$	Potencial de Polanyi ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>23</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>25</b>
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	25
3.1.1 Processamento têxtil .....	26
3.1.2 Efluente têxtil.....	28
3.2 CORANTES .....	28
3.2.1. Classificação dos corantes.....	29
3.2.1.1 Corantes Reativos .....	30
3.2.2 Impacto de corantes no ambiente .....	34
3.2.3 Métodos de tratamento de efluentes para a remoção de corantes .....	35
3.3 ADSORÇÃO .....	36
3.3.1 Adsorção Física.....	38
3.3.2 Adsorção Química.....	38
3.3.3 Cinética de Adsorção .....	39
3.3.3.1 Modelos Cinéticos .....	40
3.3.3.1.1 Modelo cinético de pseudo- primeira ordem.....	40
3.3.3.1.2 Modelo cinético de pseudo- segunda ordem.....	41
3.3.4 Equilíbrio de Adsorção .....	42
3.3.4.1 Isotermas de Adsorção.....	43
3.3.4.1.1 Isoterma de Freundlich.....	46
3.3.4.1.2 Isoterma de Langmuir.....	48
3.3.4.1.3 Isoterma de Dubinin Raduskevich.....	50
3.3.4.1.4 Isoterma BET (Brunauer Emmet e Teller) .....	52
3.3.5 Termodinâmica de Adsorção.....	53
3.3.6 Materiais Adsorventes .....	55
3.3.7 A Maçã ( <i>Malus X Doméstica Borkh</i> ).....	56
3.3.7.1 Maçã Fuji.....	57
3.3.7.2 Bagaço de Maçã.....	57
3.3.8 Estudos de Adsorção de Corantes utilizando Adsorventes Alternativos .....	59

<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>62</b>
4.1 FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES .....	63
4.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES SINTÉTICAS DOS CORANTES .....	64
4.2.1 Máximo de Absorção e Curvas de Calibração .....	64
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR .....	64
4.3 COLETA E PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE BAGAÇO DE MAÇÃ ....	65
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	65
4.4.1 Determinação do pH potencial de carga zero PCZ. ....	66
4.4.2 Determinação de acidez e alcalinidade total .....	66
4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR .....	67
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	67
4.4.5 Análise Textural.....	67
4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	71
4.5.1 Influência das variáveis independentes na capacidade de adsorção dos corantes têxteis em sistema batelada.....	71
4.5.2 Modelagem Cinética de Adsorção.....	73
4.5.3 Isotermas de Adsorção.....	74
4.5.4 Parâmetros Termodinâmicos .....	74
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE DEPOIS DA ADSORÇÃO POR FT-IR .....	75
4.6.1 Modelagem da Análise de Componentes Principais -ACP para a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	75
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>76</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES .....	76
5.1.1 Determinação dos comprimentos de onda para os corantes. ....	76
5.1.2 Curvas de Calibração para os corantes .....	77
5.1.3 Determinação do pH das soluções dos corantes .....	77
5.1.4 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR para os corantes .....	78
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ADSORVENTE .....	82
5.2.1 Porcentagem de Granulometria .....	82
5.2.2 Análise Proximal.....	83
5.2.3 Análise Elementar .....	85
5.2.4 pH ponto de carga zero (PCZ) .....	85
5.2.5 Determinação de sítios ácidos e básicos .....	87

5.2.6 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR para o Bagaço de Maçã .....	88
5.2.7 Microscopia eletrônica de Varredura MEV .....	91
5.2.8 Análise Textural.....	92
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	93
5.3.1 Influência do pH, temperatura da solução e granulometria do adsorvente na capacidade de adsorção.....	93
5.3.2 Modelagem Cinética de Adsorção.....	106
5.3.3 Isotermas de Adsorção.....	110
5.3.4 Parâmetros Termodinâmicos .....	119
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE DEPOIS DA ADSORÇÃO.....	123
5.4.1 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR para o Bagaço de Maçã depois da adsorção .....	123
5.4.2 Modelagem da Análise de Componentes Principais -ACP para a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	132
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>138</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS .....</b>	<b>140</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>141</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>147</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Grande parte dos efluentes gerados pela atividade industrial contém compostos tóxicos e muitas vezes, em altas concentrações. Os principais problemas destes resíduos são suas características de impacto e a incapacidade do meio ambiente para assimilá-los. Muitos processos industriais, em especial a indústria têxtil, geram efluentes com elevados níveis de agentes contaminantes, sendo a maioria de compostos orgânicos da classe de corantes (ALI; HAMEED; AHMED, 2009).

O Brasil está na lista dos dez principais mercados mundiais da indústria têxtil, bem como, entre os maiores parques fabris do mundo; é o segundo principal fornecedor de índigo e o terceiro em produção de malha, está entre os cinco principais países produtores de confecção e é um dos oito grandes mercados de fios, filamentos e tecidos. No Paraná, o setor têxtil e de confecções é responsável por cerca de cinco mil indústrias no segmento, de acordo com números divulgados em 2013 pela Federação das Indústrias do Estado do Paraná (ABIT, 2013).

Estes processos industriais têxteis consomem grandes volumes de água e de corantes sintéticos, gerando efluentes complexos com elevada carga orgânica e inorgânica. A eliminação destes contaminantes torna-se um dos maiores desafios da atualidade, pois, além de serem bastante visíveis, os tratamentos convencionais podem remover somente parte desses corantes ou então formar subprodutos que podem ser mais tóxicos do que os contaminantes originais (ALI; HAMEED; AHMED, 2009).

O processo de tratamento dos efluentes da indústria têxtil envolve três tipos de tratamento: o primário, secundário e terciário. O tratamento primário envolve a remoção de sólidos em suspensão entre os quais, encontram-se a precipitação química, coagulação e floculação; o tratamento secundário envolve a redução da DBO, este é realizado utilizando microrganismos sob condições aeróbicas e anaeróbicas, já o tratamento terciário envolve a remoção dos contaminantes finais das água residuais, as técnicas mais utilizadas são ultra filtração por membranas, osmose reversa, adsorção por carvão ativado, processos oxidativos avançados, dentre outros (ANANTHASHANKAR et al., 2014).

A adsorção é uma técnica utilizada em processos de descontaminação de efluentes, na qual o contaminante presente na fase líquida é adsorvido por um material adsorvente. O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, ele possui uma alta capacidade de adsorção devido a sua área superficial, tamanho e volume dos poros. Porém, possui alto custo sendo este um dos fatores pelos quais vêm sendo estudados adsorventes alternativos (YAGUB et al., 2014).

A atividade agroindustrial gera grande quantidade de resíduos, os quais também constituem um problema ambiental. Uma alternativa para a diminuição desta problemática é o aproveitamento destes resíduos como adsorventes alternativos para remoção de poluentes, como metais pesados e corantes têxteis (GUPTA; SUHAS, 2009).

Desta forma, este projeto avaliou a utilização do bagaço de maçã, resíduo agroindustrial, como um adsorvente alternativo para o processo de remoção de corantes têxteis, Azul Reativo BF 5G nome comercial (*C.I. Reactive Blue 203*) e Vermelho Reativo BF 4B nome comercial (*C.I. Reactive Red 195*) em meio aquoso sintético.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o resíduo agroindustrial, Bagaço de Maçã, como um adsorvente alternativo para a remoção de corantes têxteis, Azul Reativo BF-5G nome comercial (*C.I. Reactive Blue 203*) e Vermelho Reativo BF-4B nome comercial (*C.I. Reactive Red 195*) em meio aquoso sintético.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o Bagaço de Maçã por análises físico-químicas;
- Determinar as características morfológicas e texturais do adsorvente Bagaço de Maçã por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e adsorção física de N<sub>2</sub> (BET);
- Estudar a capacidade de adsorção dos corantes têxteis pelo Bagaço de Maçã, por meio de um delineamento experimental composto por três variáveis independentes (pH da solução, temperatura da solução e granulometria do adsorvente) utilizando um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>, incluindo 6 pontos axiais e 4 repetições no ponto central totalizando 18 ensaios;
- Obter as cinéticas de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* e determinar a energia de ativação E<sub>a</sub>;
- Ajustar os dados experimentais de adsorção dos corantes em modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem;
- Representar os dados de equilíbrio experimental obtido para o adsorvente utilizando os modelos das isotermas de adsorção como Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich e BET conforme o melhor ajuste;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção como a energia livre de Gibbs  $\Delta G^\circ$ , a variação de entalpia  $\Delta H^\circ$ , e de entropia  $\Delta S^\circ$ ;

- Determinar os grupos funcionais responsáveis pelo processo de adsorção dos corantes sobre bagaço de maçã através da caracterização do Bagaço de Maçã depois da adsorção por meio de espectroscopia no Infravermelho FT-IR;
- Estudar a identificação das diferenças das amostras de bagaço de maçã depois da adsorção dos corantes por meio de análise dos espectros de infravermelho mediante a utilização da técnica quimiométrica de análise de componentes principais (ACP).



### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O tingimento têxtil é uma arte antiga. Foram encontrados tecidos tingidos em túmulos de faraós do Egito e o uso de roupas coloridas é mencionado em antigos textos. Há evidências de que a arte de tingir já era empregada no ano 2500 a.C. (SALEM, 2010).

O termo "têxtil" foi originalmente usado para definir um tecido e os processos envolvidos na tecelagem. Ao longo dos anos esse termo assumiu conotações amplas, incluindo (NEEDLES, 1986):

1. Filamentos e fibras descontínuas para uso em fios ou preparação de tecidos, tecidos de malha, naturais ou de fibras produzidas;
2. Tecidos e outros produtos feitos a partir de fibras ou de fios naturais ou feitas pelo homem;
3. Vestuário ou outros artigos fabricados a partir destes materiais que retêm a flexibilidade e maleabilidade dos tecidos originais.

Essas definições geralmente incluem todos os produtos produzidos pela indústria têxtil destinado a estruturas intermédias ou aos produtos finais (NEEDLES, 1986).

Na indústria têxtil existem dois tipos de materiais: os têxteis técnicos, e os têxteis gerais, os técnicos são aqueles que possuem determinadas aplicações como, por exemplo, utilizados para construção civil, coberturas, calçados, embalagens; os têxteis gerais são utilizados em aspectos tais como vestuário, cama, mesa e banho, todos eles são constituídos de matéria prima como: fibras, fios, filamentos, flocos, tecidos planos e de malha (PEREIRA, 2005).

As fibras têxteis podem ser classificadas em quatro grupos: quanto aos processos de fabricação, a distribuição de massa, ao processo de transformação e acabamento; e, quanto às matérias-primas utilizadas. Esta última classificação, é de grande interesse para o setor, pois constitui a informação sobre o tipo de fibras que se utilizam na indústria têxtil. Dessa maneira, estas fibras podem ser classificadas, em fibras naturais e químicas. As fibras naturais podem ser de origem vegetal,

animal e mineral, como principais exemplos têm-se o algodão, a lã e o amianto respectivamente. As fibras químicas dividem-se em outros dois grupos: polímeros artificiais e sintéticos (PEREIRA, 2005).

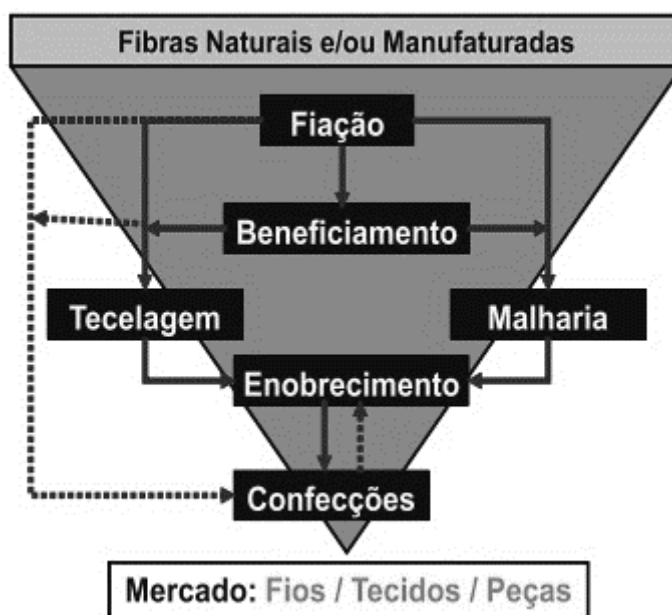
O setor têxtil tem um papel muito importante na economia mundial e certamente na economia de um país, pois, aporta grande parte dos lucros da capitalização nacional. De acordo com números divulgados pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), o Brasil teve um faturamento da Cadeia Têxtil de US\$ 58,2 bilhões, as exportações (sem fibra de algodão) de US\$ 1,26 bilhão e, os investimentos no setor são de US\$ 1,6 bilhões, dados referentes às estimativas do ano de 2013.

A produção média de confecção em 2014 foi de 9,8 bilhões de peças (vestuário, cama, mesa e banho) e o número de empresas formais é de 32 mil em todo o país, sendo o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo e o quinto maior produtor têxtil do mundo. O Brasil se enquadra como o segundo maior produtor e terceiro maior consumidor de Denim do mundo, sendo ainda o segundo maior gerador do primeiro emprego; representando 16,4% dos empregos e 5,5% do faturamento da indústria de transformação. O Brasil é autossustentável em sua principal cadeia, que é a do algodão, com produção de 1,5 milhão de toneladas, em média, para um consumo de 900 mil toneladas (ABIT, 2014).

### 3.1.1 Processamento têxtil

O Processo produtivo da indústria têxtil de acordo com o tipo de fibras inclui várias etapas como: fiação, beneficiamento, malharia, tecelagem, enobrecimento e confecção as quais apresentam-se na Figura 1.

Segundo Bastian (2009), a fiação: é a transformação do fio a partir das fibras têxteis. Na tecelagem e malharia elaboram-se tecidos planos e tecidos de malhas circulares ou retilíneos. O beneficiamento é a etapa de preparação dos fios onde ocorre o tingimento, a engomagem e retorção. O enobrecimento é a etapa de preparação, tingimento, estamparia e acabamento dos tecidos ou malhas. Finalmente a etapa da confecção é a aplicação de tecnologias para o produto final têxtil acrescentado com incorporação de acessórios nas peças.



**Figura 1. Cadeia Têxtil.**  
**Fonte: Bastian (2009).**

Cada etapa do processo produtivo da indústria têxtil é dividida ainda em subprocessos, que envolvem diferentes finalidades. Estes subprocessos somados às operações básicas geram uma grande quantidade de impactos ambientais que vão desde o uso de insumos como a água, energia e produtos químicos até a geração de gases, particulados, vapores, efluentes líquidos e resíduos sólidos (BASTIAN, 2009).

O consumo excessivo de água é um dos principais problemas da indústria têxtil cerca de 200 litros são utilizados para produzir 1 Kg de matéria têxtil, pois a água é usada em todas as etapas de fabricação. Estima-se que cerca de 1000 a 3000 m<sup>3</sup> de águas residuais são produzidas depois de processar cerca de 12 a 20 toneladas de têxteis por dia (ANANTHASHANKAR *et al.*, 2014).

### 3.1.2 Efluente têxtil

A indústria têxtil gera diferentes resíduos e causa impacto ambiental nos sistemas naturais. Um de seus principais impactos é o consumo de grande quantidade de água e geração de grandes volumes de águas residuais, através de várias etapas no processo. As águas residuais têxteis são uma mistura complexa de diferentes substâncias poluentes inorgânicas e orgânicas (PRIYA; SELVAN, 2014).

Os poluentes que são susceptíveis de estar presentes nas águas residuais de efluentes têxteis incluem sólidos em suspensão, matéria orgânica biodegradável, compostos orgânicos tóxicos (por exemplo, fenóis, corantes), e metais pesados (TÜFEKCI; SIVRI; TOROZ, 2007).

A poluição da água causada pelas descargas de efluentes industriais tornou-se um fenômeno preocupante devido ao seu impacto na saúde e segurança ambiental. As indústrias têxteis contribuem imensamente para a deterioração das águas de superfície e são classificados entre os mais poluentes em todos os setores industriais (ODJEGBA; BAMGBOSE, 2012). Entre os compostos que estão presentes nos efluentes têxteis destacam-se os corantes.

## 3.2 CORANTES

Corantes são substâncias químicas orgânicas que podem proporcionar cor a inúmeros substratos têxteis ou não têxteis, são solúveis em água e se difundem para o interior da fibra produzindo uma interação físico-química entre a fibra e o corante. Existem diferentes aspectos na constituição química dos corantes, como o tamanho da molécula difusão/solidez, grupos funcionais, planariedade e número de grupos iônicos que são importantes para a utilização nos processos industriais (SALEM, 2010).

Dentre esses aspectos, o principal é a presença de grupos funcionais que podem se classificar em quatro grupos: o cromóforo responsável pela cor, o auxocromo que proporciona intensidade as cores, o grupo de ligações que proporciona a característica de ligação com a fibra dividindo-se em ligações físicas,

ligações químicas e oxidação do grupo temporariamente solúvel e finalmente o grupo de solubilizantes que proporcionam a solubilidade (SALEM, 2010).

### 3.2.1. Classificação dos corantes

De acordo com Salem (2010), os corantes podem ser classificados segundo a sua estrutura química e a sua aplicação. A classificação pela estrutura química deve-se ao grupo químico principal como por exemplo: nitrofenol, nitrosofenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina, triazina, etc.

Os corantes que têm sido classificados pela sua aplicação, recebem denominações conforme o tipo de fibra que receberam o tingimento, a cor e a constituição geral do corante (NEEDLES, 1986).

A classificação dos corantes por aplicação na indústria têxtil dada por Salem (2010) é apresentada na Tabela 1, na qual se demonstra suas aplicações em diferentes fibras.

**Tabela 1. Classificação dos corantes por aplicação na indústria têxtil**

Corantes	CEL	WO	S	CA	CT	PA	PES	PAC
Diretos	X	(X)	X	----	----	(X)	----	----
Reativos	X	(X)	X	----	----	(X)	----	----
Sulfurosos	X	----	----	----	----	----	----	----
Azoicos	X	----	----	----	----	----	----	----
À tina	X	----	----	----	----	----	----	----
Leuco ésteres	X	----	----	----	----	----	----	----
Catiônicos	----	----	----	----	----	----	----	X
Ácidos	----	X	X	----	----	X	----	----
Complexos Metálicos	----	X	X	----	----	X	----	----
Cromo	----	X	----	----	----	X	----	----
Dispersos	----	----	----	X	X	(X)	X	(X)
Pigmentos	X	----	----	----	----	----	----	----

**Fonte: Adaptado de Salem (2010)**

Legenda: CEL celulose, WO Lã, S Seda, CA Acetato, CT Triacetato, PA Poliamida, PES Poliéster, PAC Acrílica.

X= Aplicado (X)=Sortimento limitado, aplicado com restrições quanto à solidez ou afinidade ----= Não aplicado

A maior classificação mundial dos corantes é o *Colour Index* que tem sido editada e atualizada periodicamente pela *Society of Dyers and Colourists*. Este índice é constituído de diferentes volumes, os quais incluem uma lista completa dos corantes e pigmentos usados comercialmente. Para cada corante é designado um Nome Genérico C.I., que indica o tipo de aplicação, propriedades de solidez e um número, isto é feito para que se possa acompanhar a ordem cronológica dos corantes introduzidos no mercado. Esse sistema de nomenclatura é aceito universalmente e muitos apresentam informações sobre a empresa de criação do corante juntamente com os nomes comerciais, e, em alguns casos até as composições químicas dos corantes são reveladas pelo fabricante (CHRISTIE, 2003).

O *Colour Index* contém mais de 34.500 corantes e pigmentos listados em 11.570 C.I de Nomes Genéricos (SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS, 2014).

Para aplicação em fibras têxteis os corantes mais utilizados são os corantes reativos, pois possuem uma melhor fixação e solidez na fibra.

### 3.2.1.1 Corantes Reativos

Os corantes reativos reagem quimicamente para formar uma ligação covalente com a fibra. A ligação ocorre entre um átomo de carbono da molécula do corante e algum átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre da fibra (CHRISTIE, 2003).

As fibras geralmente usadas são celulósicas, mas têm sido usadas também, fibras de proteína e poliamida como as fibras de nylon. Para que o tingimento seja eficaz, as fibras devem ter afinidade com o grupo reativo do corante (NEEDLES, 1986).

A estrutura geral de um corante reativo é dada por um grupo cromóforo, grupo ponte, grupo reativo à fibra e grupo de solubilização, e quando os corantes reativos interagem com as fibras celulósicas, estes podem reagir por substituição nucleofílica aromática ou por adição nucleofílica sobre alquenos (CHRISTIE, 2003).

Os grupos químicos reativos destes corantes possibilitam ligações mais estáveis com a celulose. O princípio do tingimento é a adsorção do corante e a reação com a celulose formando uma ligação covalente. No Brasil, 40% dos corantes utilizados para tingimentos em celulose são de caráter reativo (SALEM, 2010).

As principais vantagens do uso destes corantes na indústria têxtil são: maior solidez, uma ampla gama de cores e aplicação em modo contínuo e lotes (CHRISTIE, 2003).

Os corantes com maior capacidade de fixação nas fibras têm tido bastante êxito, pois a ligação entre o corante e a fibra é necessária e para tal propósito, tem se desenvolvido corantes com mais de um grupo reativo. Estes corantes são chamados corantes reativos bifuncionais (CHRISTIE, 2003).

As características dos corantes bifuncionais são definidas como um sistema de grupos cromóforos ligados a dois grupos reativos. Neste caso, um grupamento vinilsulfona e outro grupamento clorotriazina estão presentes nos corantes e assim desta maneira, estes corantes têm maiores possibilidades para reagir com as fibras e, além disto, os grupos de solubilização aportam maior solidez. Os corantes bifuncionais podem ser de dois tipos, os homobifuncionais e heterobifuncionais. O primeiro tem estrutura com dois grupos reativos iguais, o segundo apresenta grupos reativos diferentes em sua estrutura. Monoclorotriazina e  $\beta$ -sulfatoetilsulfona são exemplos deste tipo de corantes (CHRISTIE, 2003).

As Figuras 2 e 3 representam a estrutura molecular e a estrutura tridimensional, respectivamente, do corante **C.I. Reactive Blue 203**, Azul Reativo BF-5G (nome comercial). Nestas figuras podem se evidenciar as características de um corante reativo: o grupo cromóforo azo  $-N=N-$ , e o grupo reativo, vinilsulfona.

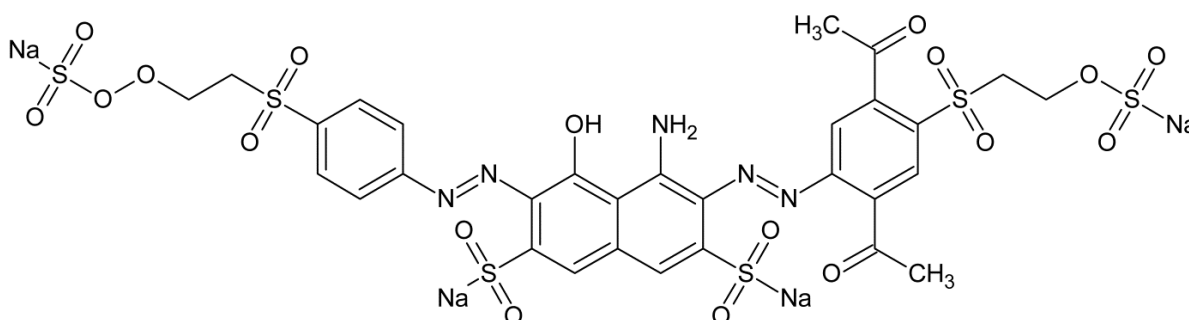


Figura 2. Estrutura molecular do corante C.I. **Reactive Blue 203**

Fonte: Software Advanced Chemistry Development Inc. ACD/Labs (2014) e adaptado de Hohmann et al. (1997).

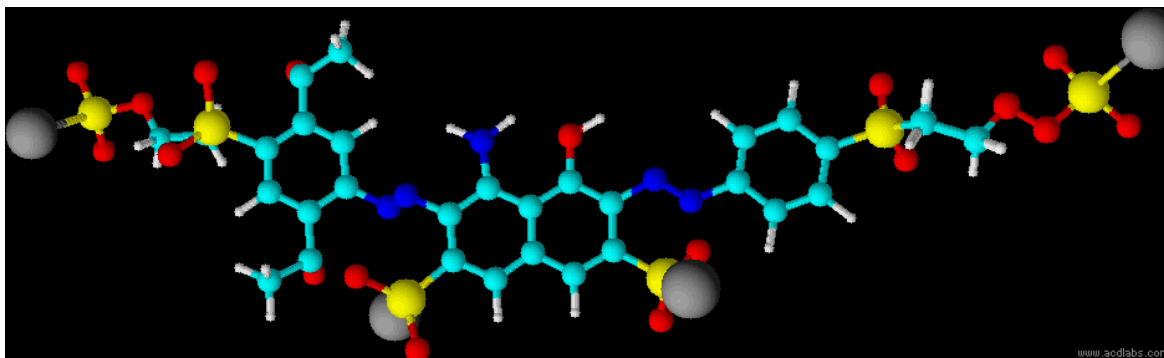


Figura 3. Estrutura tridimensional do corante C.I. *Reactive Blue 203*

Fonte: Software Advanced Chemistry Development Inc. ACD/Labs (2014) e adaptado de Hohmann et al. (1997).

As Figuras 4 e 5 representam a estrutura molecular e a estrutura tridimensional, respectivamente, do corante **C.I. Reactive Red 195** com nome comercial Vermelho Reativo BF-4B. Nestas figuras evidencia-se as características de um corante reativo bifuncional: o grupo cromóforo azo  $-N=N-$ , dois grupos reativos, o grupo vinilsulfona e o monoclorotriazina. Esses grupos reativos estão em diferentes cores a fim de se evidenciar um corante heterobifuncional (FARABEGOLI et al., 2010; DURSUN; TEPE, 2011; SOMAYAJULA et al., 2012; SHAH; PATEL, 2014).

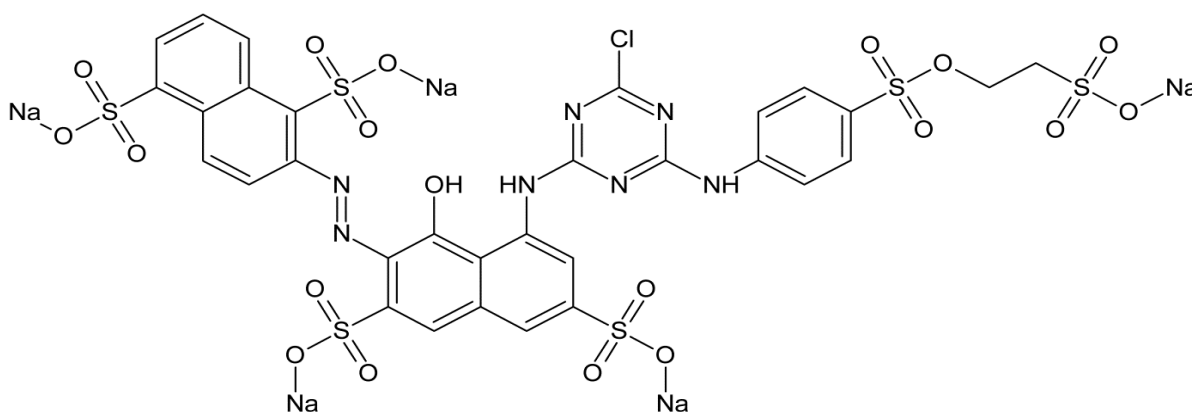


Figura 4. Estrutura molecular do corante C.I. *Reactive Red 195*

Fonte: Software Advanced Chemistry Development Inc. ACD/Labs (2014) e adaptado de Shah e Patel (2014).



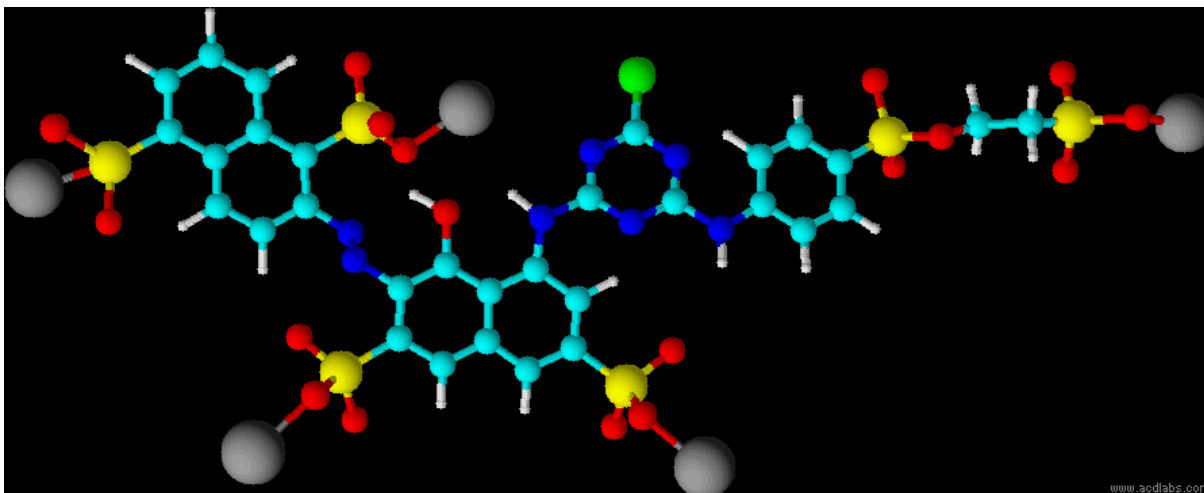


Figura 5. Estrutura tridimensional do corante C.I. *Reactive Red 195*

Fonte: Software Advanced Chemistry Development Inc. ACD/Labs (2014) e adaptado de Shah e Patel (2014).

Os corantes sintéticos apresentam diferentes distinções como: nomes comerciais, sinônimos de acordo com a empresa ou fabricante, o *Colour Index* (C.I.) e o número de registro (CAS), sendo este último a identificação numérica única para compostos químicos. A Tabela 2 resume algumas dessas particularidades dos corantes utilizados neste estudo.

**Tabela 2. Características dos corantes utilizados neste estudo**

Atributo	Corante	
Nome Comercial	Vermelho Reativo BF-4B	Azul Reativo BF-5G
C.I.	<i>Reactive Red 195</i>	<i>Reactive Blue 203</i>
Sinônimos	<i>Reactive Red ME4BL</i>	<i>Reactive Blue 2G</i> <i>Reactive Blue 203</i> Remazol Navy <i>Blue GG</i> Remazol Navy <i>Blue RGB</i> <sup>1</sup>
No. CAS	93050-79-4	147826-71-9
Massa molecular	1136,31 g.mol <sup>-1</sup>	1027,89 g.mol <sup>-1</sup>
Fórmula molecular	C <sub>31</sub> H <sub>19</sub> N <sub>7</sub> Na <sub>5</sub> O <sub>19</sub> S <sub>6</sub> Cl	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>18</sub> S <sub>6</sub>

Fonte: "CAS 147826-71-9 chemicalbook.com", (2014) e "CAS 93050-79-4 chemicalbook.com", (2014).

De acordo com a Tabela 2 é possível distinguir que cada corante possui características próprias.

### 3.2.2 Impacto de corantes no ambiente

Os corantes sintéticos têm proporcionado uma ampla gama de cores firmes e tons brilhantes, contudo a sua natureza tóxica tornou-se uma causa de grande preocupação ambiental. O uso de corantes sintéticos tem um efeito adverso sobre todas as formas de vida. A presença de vários compostos químicos orgânicos e inorgânicos que reagem entre si tornam os efluentes altamente tóxicos muitas vezes são cancerígenos e outros mostram-se alergênicos (KANT, 2012).

No processo de tingimento, quando são usados os corantes existe uma reação problemática que é a hidrólise. Essa reação é indesejável, pois o corante hidrolisado não é capaz de reagir com a fibra e dessa forma, deve ser eliminado. O corante hidrolisado e os que não reagiram com as fibras são descartados nos efluentes causando preocupações ambientais (CHRISITE, 2003).

A coloração nas águas reduz a penetração da luz solar, diminuindo a atividade fotossintética e a concentração de oxigênio dissolvido, tornando-o meio nocivo para os seres vivos aquáticos (ASGHER; AZIM; BHATTI, 2009).

Os corantes também aumentam a demanda bioquímica de oxigênio das águas receptoras, e por sua vez reduz o processo de reoxigenação e, conseqüentemente, impedem o crescimento de organismos foto autotróficos (ANANTHASHANKAR *et al.*, 2014). Além disso a presença dos corantes nos corpos de água caracteriza uma poluição estética, favorece a eutrofização e causa perturbações na vida aquática. Os efluentes contaminados por corantes além de serem tóxicos podem ser carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos, além de serem extremamente recalcitrantes (HAI; YAMAMOTO; FUKUSHI, 2007).

A presença de tais compostos nas águas residuais industriais pode criar sérios problemas ambientais devido à toxicidade para a vida aquática e mutagenicidade para os seres humanos. Apesar de a resistência à biodegradação em condições aeróbias, em especial corantes azoicos sofrem cisão redutora da ligação azo de forma relativamente fácil em condições anaeróbias produzindo correspondentes aminas aromáticas (ARORA, 2014).

A eliminação dos corantes dos efluentes industriais é importante e deve ser eficiente e econômica, e por isso que tem sido um desafio para as empresas têxteis

e uma preocupação geral de entidades públicas e governamentais (ASGHER; AZIM; BHATTI, 2009).

No Brasil, O Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA mediante Resolução nº 430 do 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011) vigente, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005). O capítulo 3 da Resolução nº 430 do 13 de maio de 2011 seção II, art. 4 estabelece que, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, e padrões dispostos na citada resolução, encontrando que, para cor verdadeira, tem um limite de até 75 mg Pt.L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2011).

### 3.2.3 Métodos de tratamento de efluentes para a remoção de corantes

Estima-se que aproximadamente 2% dos corantes produzidos são descarregados diretamente no efluente aquoso e 10% é subsequentemente perdido durante o processo de coloração. É razoável supor que aproximadamente 20% dos corantes entram no ambiente através de efluentes provenientes das instalações de tratamento de águas residuais (ARORA, 2014).

O tratamento de efluentes têxteis envolve três processos: primário, secundário e terciário. O tratamento primário envolve a remoção de sólidos em suspensão, a maior parte do óleo e gordura e materiais arenosos. O tratamento secundário é realizado utilizando microrganismos sob condições aeróbicas ou anaeróbicas e envolve a redução de DBO, fenol e o óleo restante em água e o controle da cor. O tratamento terciário envolve o uso de eletrodialise, osmose reversa, permuta iônica, processos oxidativos avançados e adsorção para remover os contaminantes nas águas residuais finais (ANANTHASHANKAR *et al.*, 2014).

Devido a ampla gama de métodos para tratamentos, existem vantagens diferenciadas. Alguns deles não são tão eficientes quanto outros, facilitando a combinação deles muitas vezes. A Tabela 3 apresenta alguns métodos utilizados

para a remoção de corantes em efluentes junto com suas vantagens e desvantagens.

Uma alternativa para o tratamento das águas residuais para remoção de cor é a adsorção, no qual baseia-se na interação dos contaminantes com um material adsorvente. A adsorção é um dos métodos mais utilizados principalmente na etapa terciária e muitas vezes combinada com tratamento biológico. Têm-se usado diferentes materiais adsorventes de baixo custo, como resíduos sólidos, sendo estes, possíveis de grande aplicação a nível industrial (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2014).

Embora o carvão ativado seja um dos melhores adsorventes ele ainda apresenta um alto custo, isso leva a busca de adsorventes alternativos de baixo custo, como os resíduos industriais, biológicos domésticos podem ser utilizados como adsorventes. Estes, apresentam baixo custo operacional, facilidade de operação em comparação com outros processos, e podem ser reutilizados convertendo-se em adsorventes ecológicos. Estes últimos são rentáveis e podem ser utilizados como alternativas tecnicamente viáveis devido à utilização de biomateriais, que eram considerados resíduos industriais (RAO et al., 2010).

### 3.3 ADSORÇÃO

O termo adsorção foi introduzido por Hayser em 1881 para conotar a condensação dos gases em superfícies livres, em contraposição à absorção gasosa em que as moléculas de gás penetravam na massa do absorvente sólido (GREGG; SING, 1982).

Nas superfícies dos líquidos, as forças de atração estão insaturadas, e no caso dos sólidos, as moléculas e íons não têm todas as forças de atração saturadas pela união com outras partículas. Por esta razão, tanto os líquidos como os sólidos tendem a completar estas forças residuais atraindo e mantendo outras partículas nas suas superfícies. Este fenômeno de concentração de uma substância na superfície de um sólido ou líquido é a adsorção. Dessa forma, a substância que retém em sua superfície a outra, se chama de adsorvente e aquela que é atraída é chamada de adsorvato (MARON; PRUTTON, 2005).

Tabela 3. Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes

<b>Tipo de tratamento</b>	<b>Métodos</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Químico</b>	Processos Oxidativos Avançados	Simplicidade de aplicação	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) deve ser ativado por alguns meios
	Sais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe (II) (Reagente de Fenton)	O reagente de Fenton é um meio químico adequado	Geração de lodo
	Ozonização	O ozônio pode ser aplicado no seu estado gasoso e não aumenta o volume de águas residuais e de lamas	Meia-vida curta (20 min.)
<b>Biológico</b>	Descoloração por fungos de podridão	Capazes de degradar corantes utilizando enzimas	A produção de enzimas, também foi demonstrado ser não confiável
	Outras culturas microbianas	Descorado em 24-30 h	Em condições aeróbicas corantes azóicos não são facilmente. Metabolizados
	Sistemas de biorremediação anaeróbica	Permite eliminar corantes solúveis em água	Produz metano e sulfureto de hidrogênio
<b>Físico</b>	Adsorção por carvão ativado	Boa remoção da grande variedade de corantes	Muito caro
	Filtração por membranas	Remove todos os tipos de corante	Produção de lodo concentrado
	Troca iônica	Regeneração: nenhuma perda adsorvente	Não é eficaz para todos os corantes

Fonte: Adaptado (YAGUB et al., 2014)

Dependendo da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química. As moléculas e átomos podem-se ligar às superfícies sólidas de duas maneiras: por interação de Van de Waals ou por ligações químicas, portanto são classificadas em adsorção física e química (ATKINS; DE PAULA, 2012).

### 3.3.1 Adsorção Física

Também conhecida como fisissorção, as moléculas ou átomos do adsorvato podem se ligar as superfícies do adsorvente por interações de Van der Waals, interações de (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas compreendendo polarização, dipolo, e quadripolares (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física tem as seguintes características: são de longo alcance e mais fracas, a energia liberada quando uma partícula é adsorvida é a mesma que a entalpia de condensação, é rápida e reversível, tende a formar multicamadas, e a entalpia da adsorção física tem valores na faixa  $41,868 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (MARON; PRUTTON, 2005; ATKINS; DE PAULA, 2012).

O calor da adsorção dá uma medida direta da força de ligação entre a superfície e o adsorvato. A adsorção física de gases é invariavelmente exotérmica. Isto também é geralmente verdadeiro para adsorção a partir da fase líquida, embora o argumento é, nesse caso, menos convincente e são possíveis exceções. Quase todos os processos de separação por adsorção dependem de adsorção física, em vez de quimissorção (RUTHVEN, 1984).

### 3.3.2 Adsorção Química

A adsorção química pode ser chamada de quimissorção. Na adsorção química o adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em

fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (CIOLA, 1981).

As moléculas ou átomos do adsorvato unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, predominantemente por rearranjo dos elétrons do adsorvato que interage com o sólido. Neste tipo de ligação, o adsorvato tende a se acomodar em sítios que propiciem o número máximo de coordenação com o substrato. As características que definem este tipo de adsorção são: é mais lenta e irreversível, dado que a ligação é mais forte sobre a superfície do adsorvente, formando um composto sobre esta, favorece a formação de monocamada, a entalpia de adsorção química tem valores na faixa 83,736 a 837,36 kJ.mol<sup>-1</sup> (MARON; PRUTTON, 2005; ATKINS; DE PAULA, 2012).

Na Tabela 4 são apresentadas as principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

**Tabela 4. Principais diferenças entre adsorção física e química.**

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Baixos calores de adsorção	Altos calores de adsorção
2 ou 3 vezes menos que o calor latente de evaporação	2 ou 3 vezes mais que o calor latente de evaporação
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Formação de monocamadas ou multicamada	Somente há formação de monocamadas
Não há dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Somente significativa a baixas temperaturas	Possível em uma ampla gama de temperaturas
Rápida, não ativada e reversível	Ativada pode ser lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons	Transferência de elétrons formando ligações entre o adsorvato e a superfície

**Fonte: Adaptado (RUTHVEN, 1984)**

### 3.3.3 Cinética de Adsorção

A cinética química é um dos temas da físico-química que estuda a velocidade das reações e seus mecanismos, ela aporta à termodinâmica, informação sobre a velocidade e mecanismo de transformação dos reagentes em produtos (MARON; PRUTTON, 2005).

A cinética da adsorção depende da interação adsorvato-adsorvente e das condições do sistema. Para avaliar o processo de operação da adsorção existem dois elementos fundamentais que são: o mecanismo e a velocidade da reação. A taxa de adsorção do soluto determina o tempo de permanência necessário para completar a reação de adsorção e pode ser avaliada pela análise cinética (HO, 2004).

No processo de adsorção, a cinética junto com a modelagem matemática, auxilia a prever a taxa de variação da concentração do adsorvato em relação ao tempo numa espécie específica de adsorvente (BORBA et al., 2012).

### 3.3.3.1 Modelos Cinéticos

Vários modelos cinéticos podem ser utilizados para delinear o mecanismo do processo de adsorção tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa, do mesmo modo estes podem ser utilizados para corroborar os dados experimentais (MAHMOODI et al., 2011). O estudo da cinética tem sido bastante relatado nos últimos anos, pois a modelagem matemática da cinética descreve o processo de adsorção de contaminantes como por exemplo metais pesados e corantes em solução aquosa (HO, 2004).

Dentre os modelos mais estudados para avaliar as constantes de velocidade de difusão química se encontram os sistemas de pseudo- primeira ordem, pseudo-segunda ordem.

#### 3.3.3.1.1 Modelo cinético de pseudo- primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem foi primeira equação de velocidade para descrever o processo de adsorção em sistemas líquido-sólido. Esta foi proposta por Lagergren em 1898 baseada na capacidade do sólido (HO, 2004).

O modelo está representado pela seguinte equação (HO; MCKAY, 1998).



$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_1 - q_t) \quad (1)$$

Sendo:

- $k_1$  Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo primeira ordem ( $\text{min.}^{-1}$ )  
 $q_1$  Quantidade adsorvida de corante no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )  
 $q_t$  Quantidade adsorvida de corante no instante de tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

Integrando a Equação (1) com as condições de contorno  $t=0$  até  $t=t$  e  $q_t=0$  até  $q_t=q_t$  se obtém:

$$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

A equação pode ser rearranjada para a forma linear:

$$\log(q_1 - q_t) = \log q_m - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (3)$$

Sendo

- $q_m$  Quantidade adsorvida calculada de corante no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

Construindo o gráfico  $\log(q_1 - q_t)$  versus  $t$  obtém-se a cinética de adsorção de pseudo primeira ordem. O coeficiente linear  $\log q_m$  e os valores da constante da taxa de adsorção  $k_1$  são obtidos através da intercepção do gráfico.

Segundo Ho, Yuh-Shan e Mckay (1998), se o coeficiente linear não é igual a  $q_1$  mesmo tendo um alto coeficiente de correlação, a reação não tem a probabilidade de seguir o modelo de pseudo primeira ordem.

### 3.3.3.1.2 Modelo cinético de pseudo- segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se em que a capacidade de adsorção no equilíbrio assume que a velocidade de adsorção é diretamente

proporcional ao quadrado de sítios disponíveis. A modelagem matemática pode ser representada pela seguinte equação (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_2 - q_t)^2 \quad (4)$$

Sendo

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

$q_2$  Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_t$  Quantidade adsorvida no instante de tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

Integrando a Equação (4) com as condições de contorno  $t=0$  até  $t=t$  e  $q_t=0$  até  $q_t=q_t$  se obtém:

$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad (5)$$

Esta equação pode ser rearranjada para a forma linear:

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{(k_2 * q_2^2)} \right) + \left( \frac{1}{q_2} \right) t \quad (6)$$

Construindo o gráfico  $\frac{t}{q_t}$  versus  $t$  obtêm os valores de  $q_2$  e interceptando se o gráfico pode-se calcular  $k_2$ .

Novamente se  $q_2$  é igual a capacidade de equilíbrio obtida experimentalmente este modelo será válido (HO; MCKAY 1998).

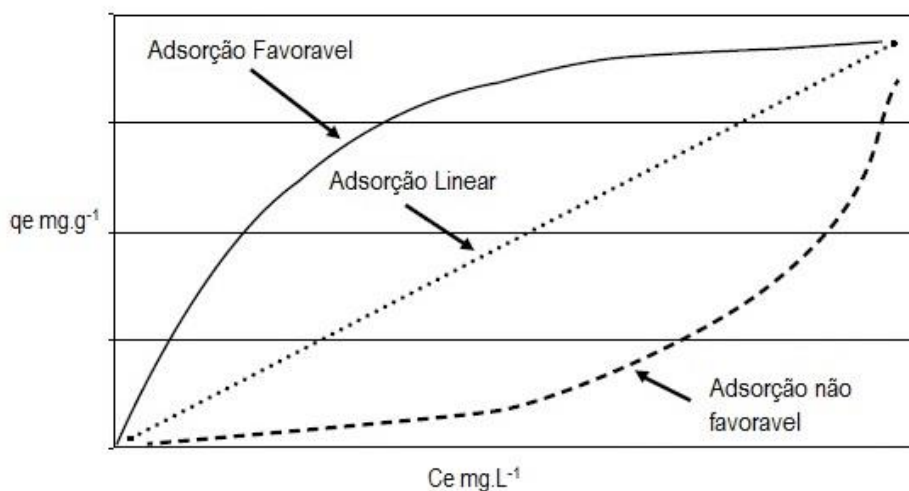
### 3.3.4 Equilíbrio de Adsorção

A distribuição do adsorvato entre a fase fluida e a fase adsorvida, envolve um equilíbrio de fases. No equilíbrio, prevalece uma certa relação entre a concentração do soluto em solução e estado adsorvido (isto é, a quantidade de soluto adsorvida

por unidade de massa de adsorvente). As suas concentrações de equilíbrio são uma função da temperatura, portanto, a relação de equilíbrio de adsorção a uma dada temperatura é conhecida como isoterma de adsorção. Os dados são apresentados de forma gráfica. Várias isotermas de adsorção originalmente tem sido utilizadas para a adsorção em fase gasosa e podem-se correlacionar ao equilíbrio da adsorção de contaminantes (FEBRIANTO et al., 2009).

### 3.3.4.1 Isotermas de Adsorção

Uma isoterma é a relação a uma dada temperatura entre a quantidade de substância adsorvida e a concentração. De acordo com sua forma são definidas as possibilidades em que ocorra o processo de adsorção, isotermas lineares, isotermas favoráveis e isotermas desfavoráveis como mostrado na Figura 6 (RODRÍGUEZ; LINARES; GUADALUPE, 2009).

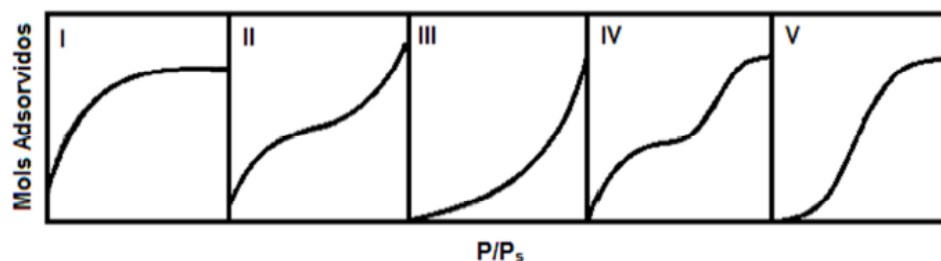


**Figura 6. Tipos gerais de isotermas de adsorção de solutos em meios porosos**  
**Fonte: Adaptado de Rodriguez; Linares e Guadalupe (2009)**

A sua vez Brunauer, Emmet e Teller (1938) tem classificado as isotermas por adsorção física em cinco classes diferentes, divididas em função do tipo de poro do adsorvente como mostrado na Figura 7 (RUTHVEN, 1984).

Os poros possuem uma nova classificação de acordo a seu tamanho e sendo consistentes com os prefixos do sistema de internacional (SI) assim: nanoporos (0,1

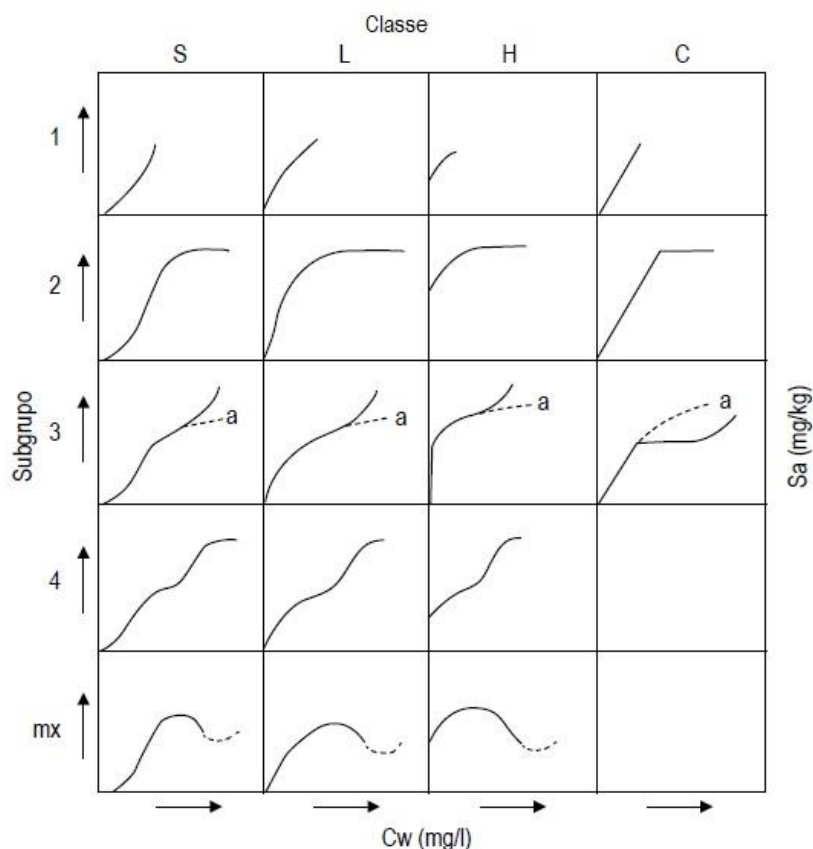
a 100 nm), microporos (0,1 a 100  $\mu\text{m}$ ) e miliporos (0,1 a 100mm), neste fato a anterior classificação da IUPAC (microporos (<2 nm), mesoporos (2 a 50 nm) e macroporos (>50 nm) ) se encontram na faixa dos nanoporos de acordo com a atual classificação (MAYS, 2007).



**Figura 7. Classificação de Isotermas**  
**Fonte: Ruthven (1984).**

As isotermas para adsorventes verdadeiramente microporosos são geralmente do tipo I neste tipo de isotermas o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro molecular da molécula de adsorvato. Isto ocorre porque existe um limite de saturação definido que corresponde ao enchimento completo dos microporos. Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam grande tamanho de poros. Nestes sistemas, existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e em seguida para condensação capilar. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas superficiais, que pode ser numa superfície plana ou na parede do poro, que por sua vez é muito maior do que o diâmetro molecular do adsorvato. Finalmente a isoterma do tipo V é observada ocasionalmente se os efeitos de atração intermolecular são grandes. (RUTHVEN, 1984).

Outra classificação de isotermas foi proposta por Giles et al. (1960). Nesta classificação as isotermas de solutos orgânicos estão divididas em quatro principais classes (S, L, H e C) nos quais se baseia a forma inicial ou inclinação da curva da isoterma e em quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4), parte posterior da curva. As isotermas Giles estão apresentadas na Figura 8. Giles et al. (1960) em seu estudo informa que a primeira tentativa de classificação das isotermas foi feita por Ostwald e Izaguirre em 1922 que descreveu duas curvas e mais tarde 1938 Brunauer definiu cinco tipos de isotermas observadas na adsorção de gases. Por conseguinte, este estudo apresenta de forma mais detalhada e com evidência experimental os tipos de isotermas.



**Figura 8. Classificação das isotermas e representação dos diferentes Subgrupos. Fonte: Adaptado de Rodriguez, Linares e Guadalupe (2009)**

As classes destas isotermas definem a configuração da parte inicial da isoterma e os subgrupos definem o comportamento em altas concentrações (MORIN-CRINI; BADOT, 2008), e estão definidas da seguinte maneira: as isotermas do tipo S são indicativas da orientação vertical das moléculas adsorvidas na superfície. As isotermas do tipo L regulares ou (de Langmuir) usualmente indicativas de moléculas adsorvidas planas na superfície ou, às vezes, de orientação vertical com íons adsorvidos particularmente de forte atração intermolecular. As curvas H (*High affinity*) aparecem quando o adsorvato tem grande afinidade pelo adsorvente. As isotermas do tipo C (*constant partition*) ou curvas lineares as condições que favorecem o aparecimento deste tipo de curva são: onde os solutos (adsorvato) penetram os sólidos (adsorvente) prontamente mais do que o solvente: devido à alta afinidade do soluto pelo adsorvente ocorre uma penetração mais forte.

Os subgrupos destas classes são dispostos de acordo com a forma das curvas mais longe a partir da origem, e o significado é descrito de acordo com as alterações da inclinação. Assim, se as moléculas de soluto adsorvidas na

monocamada são orientadas de modo que a nova superfície apresentarem na solução baixa atração para mais moléculas do soluto, a curva tem um longo planalto; de outro lado se eles são orientados de modo a que a nova superfície tenha alta atração para mais soluto, a curva aumenta de forma constante e não tem planalto. (GILES *et al.*, 1960)

A fim de criar condições mais favoráveis no processo de adsorção para a eliminação de corantes em solução aquosa, é importante estabelecer a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio. Uma descrição matemática exata da capacidade de adsorção de equilíbrio é indispensável para a predição confiável dos parâmetros de adsorção e a comparação quantitativa do comportamento da adsorção em diferentes sistemas de adsorventes (GIMBERT *et al.*, 2008).

Existe uma grande variedade de modelos de isothermas que se tem formulado nos últimos anos com a finalidade de analisar dados experimentais e elucidar o equilíbrio da adsorção. Entre essas estão as isothermas Langmuir, Freundlich, Brunauer Emmet e Teller, Redlich Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Thot, Koble Korrigan, SIPS, Khna, Hill, Flory Huggins e Radke-Prausnitz. Estas isothermas foram formuladas em termos de três abordagens básicas: consideração cinética sendo que a adsorção se encontra em equilíbrio dinâmico, a consideração termodinâmica é a base do segundo enfoque e a teoria do potencial. No entanto uma tendência da modelagem isotérmica é a derivação em mais do que uma abordagem dirigindo assim uma diferença na interpretação física dos parâmetros do modelo ( GIMBERT *et al.*, 2008; FOO; HAMEED, 2010).

As propriedades da adsorção e os dados de equilíbrio são conhecidos principalmente por meio das isothermas de adsorção, estas descrevem como os contaminantes interagem com os materiais adsorventes sendo importantes na otimização do uso de adsorventes (GIMBERT *et al.*, 2008).

#### 3.3.4.1.1 Isotherma de Freundlich

Para representar a adsorção pela unidade de área ou de massa com a pressão ou concentração, Freundlich propôs a seguinte equação (MARON; PRUTTON, 2005).

$$y = kP^{1/n} \quad (7)$$

Em que:

- $y$  Volume de gás adsorvido por unidade de área ou de massa de adsorvente.  
 $P$  Pressão em equilíbrio  
 $k$  e  $n$  Constantes empíricas que dependem da natureza dos sólidos e gás e da temperatura.

Esta equação pode se verificar colocando logaritmos em ambos os lados.

$$\log_{10} y = \log_{10} k + \frac{1}{n} \log_{10} P \quad (8)$$

Ao plotar o gráfico de  $\log_{10} y$  versus o  $\log_{10} P$  pode se obter um modelo linear cujo coeficiente angular é  $\frac{1}{n}$  e o coeficiente linear é  $\log_{10} k$ .

A equação de Freundlich descreve sistemas heterogêneos da superfície do adsorvente. Admite uma adsorção em multicamadas, as constantes serão determinadas conforme descrito por Elemen, Akçakoca Kumbasar e Yapar (2012) e Argun, Güclü e Karatas (2014):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (9)$$

Em que:

- $C_e$  Concentração de corante em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )  
 $q_e$  Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )  
 $K_f$  Constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente  
 $n$  Constante de Freundlich relacionada com a heterogeneidade da energia do sistema e do tamanho da molécula adsorvida (adimensional).

A forma linear da equação de Freundlich é a seguinte:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

A constante  $K_f$  e o expoente  $\frac{1}{n}$  podem se obter através do gráfico de  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ .

### 3.3.4.1.2 Isoterma de Langmuir

A equação mais exata para as isotermas tipo I foi exposta por Langmuir (1916), a partir de considerações teóricas. Langmuir propôs dois pressupostos: os gases adsorvidos pela superfície sólida admitem apenas uma camada monomolecular e a adsorção tem duas ações opostas, a primeira é a condensação das moléculas da fase gasosa sobre a superfície, e a segunda é a evaporação das moléculas da superfície até o gás. Assim quando se inicia o processo de adsorção, cada molécula colide e se condensa na superfície (velocidade de condensação), e o segundo evento ocorre, quando uma molécula adsorvida numa superfície pode se tornar livre pela agitação térmica até o gás (velocidade de liberação), estas duas velocidades de condensação e liberação têm um espaço em que são iguais e então se estabelece o equilíbrio (MARON; PRUTTON, 2005).

A formulação matemática desta teoria é:

$$\begin{aligned}\theta &= \text{Fração coberta da superfície total das moléculas adsorvidas em qualquer instante} \\ (1 - \theta) &= \text{Fração da superfície disponível para a adsorção}\end{aligned}$$

De acordo com a teoria cinética dos gases, a velocidade com que as moléculas se chocam por unidade de superfície é proporcional à pressão do gás, então a velocidade de condensação está determinada pela pressão e a fração da superfície sem cobrir.

$$V_{cond} = k_1(1 - \theta)P \quad (11)$$

E a velocidade de evaporação

$$V_{ev} = k_2\theta \quad (12)$$



Para o equilíbrio da adsorção as duas equações 3 e 4 se igualam

$$k_1(1 - \theta)P = k_2\theta \quad (13)$$

Assim a isoterma de Langmuir é:

$$\theta = \frac{k P}{1 + kP} \quad (14)$$

Sendo está a equação da isoterma de Langmuir, e como o volume do gás adsorvido é proporcional a  $\theta$ , tem se que:

$$V = b\theta \quad (15)$$

Por tanto a equação toma a seguinte forma:

$$V = \frac{b k P}{1 + kP} \quad (16)$$

A validade da equação de Langmuir verifica-se ao tomar os recíprocos. Assim resulta na equação 17:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bk} * \frac{1}{P} \quad (17)$$

$b$  e  $k$  são constantes e ao plotar o gráfico de  $\frac{1}{V}$  contra  $\frac{1}{P}$  temos um modelo linear onde o coeficiente angular é  $\frac{1}{bk}$  e o coeficiente linear é  $\frac{1}{b}$ .

De acordo com Foo e Hameed (2010), a isoterma de Langmuir descreve a adsorção em sítios específicos e homogêneos do adsorvente, assumindo uma adsorção em monocamada. A relação matemática é a seguinte:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (18)$$

Em que

- $q_e$  Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- $C_e$  Concentração do corante na fase aquosa em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $q_{max}$  Capacidade máxima de adsorção correspondente a cobrir a monocamada ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$K_L$  Constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção ( $L \cdot mg^{-1}$ )

A equação pode ser escrita na forma linear

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (19)$$

Através do gráfico de  $\frac{C_e}{q_e}$  versus  $C_e$  pode se obter  $q_{max}$  e o valor de  $K_L$ .

O fator de separação adimensional  $R_L$  é definido como uma característica especial da isoterma de Langmuir e pode ser escrita segundo Elemen, Akçakoca Kumbasar e Yapara (2012) assim:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_H} \quad (20)$$

Em que

$C_H$  Concentração inicial de soluto mais alta

$K_L$  Constante de adsorção de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ )

A Tabela 5 apresenta a relação que existe entre o parâmetro  $R_L$  e a forma da isoterma com o objetivo de inferir no estudo de adsorção dos corantes *Reactive Blue* 203 e *Reactive Red* 195 pelo Bagaço de Maçã.

**Tabela 5. Relação do parâmetro  $R_L$  e a forma da isoterma de Langmuir**

Valor de $R_L$	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

### 3.3.4.1.3 Isotherma de Dubinin Raduskevich

A isoterma de Dubinin-Raduskevich é um modelo empírico inicialmente concebido para descrever a adsorção de vapores sobre sólidos microporosos, esta

isoterma é geralmente aplicada para distinguir se a adsorção é física ou química mediante o uso da sua energia livre média  $E$  por molécula adsorvida. A equação proporciona uma descrição do comportamento macroscópico da adsorção (NGUYEN; DO, 2001). Pode ser calculada pela seguinte relação matemática (FOO; HAMEED, 2010).

$$E = \left[ \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \right] \quad (21)$$

Sendo:

$B_{DR}$  Constante isotérmica e o parâmetro  $\varepsilon$  é a constante de Polanyi que pode se correlacionar com a equação 22.

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (22)$$

Sendo:

$R$  Constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$T$  Temperatura (K)

$C_e$  Concentração do corante em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

A energia livre média da adsorção  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dá informações sobre as características físico-químicas da adsorção. A magnitude de  $E$  entre 8 e 16  $\text{kJ mol}^{-1}$ , informa que o processo de adsorção segue a quimissorção, enquanto que para os valores de  $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , o processo de adsorção é de uma natureza física (CALISKAN et al., 2011).

A equação de Dubinin Raduskevich será utilizada conforme descrito por Foo e Hameed (2010).

$$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad}\varepsilon^2) \quad (23)$$

Em que:

$q_e$  Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_s$  Capacidade de adsorção de D-R ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$k_{ad}$  Constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{mol}^{-2} \text{kJ}^{-2}$ )

$\varepsilon$  potencial de Polanyi ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

A forma linear da equação de Dubinin -Raduskevich é a seguinte:

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad}\varepsilon^2 \quad (24)$$

O valor de  $q_s$  e o valor de  $k_{ad}$  podem ser obtidos através do gráfico de  $\ln(q_e)$  versus  $\varepsilon^2$ .

#### 3.3.4.1.4 Isoterma BET (Brunauer Emmet e Teller)

A isoterma BET foi desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller em 1938 para explicar a adsorção de gases sobre superfícies sólidas e o comportamento de camadas multimoleculares (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Esta isoterma é utilizada para explicar fenômenos de adsorção e explica o comportamento de múltiplas camadas. Entre os parâmetros que podem ser determinados mediante este modelo de isoterma, encontram-se a capacidade de adsorção da monocamada, e o calor de adsorção em diferentes camadas. Esta isoterma foi desenvolvida originalmente para adsorção de gases sobre uma superfície sólida, e segue um modelo geral conhecido como forma clássica da equação BET (equação 25).

$$\frac{q}{q_m} = \frac{cx}{(1-x) * (1-x+cx)} \quad (25)$$

Em que:

- $q$  Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- $q_m$  Capacidade de adsorção da monocamada do adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- $c$  Constante relacionada a equação BET
- $x$  Concentração relativa

$$x = \frac{P}{P_s} \quad (26)$$

- $P$  Pressão parcial do adsorvato
- $P_s$  Pressão parcial de saturação

Pode ser linearizada com o objetivo de encontrar os parâmetros ajustáveis (equação 27).

A forma linear da equação BET é a seguinte:

$$\frac{x}{q(1-x)} = \frac{1}{q_m c} + \left(\frac{c-1}{q_m c}\right) x \quad (27)$$

Estudos tem demonstrado que o uso direto desta a equação BET clássica na adsorção em fase líquida conduz a resultados errôneos. Para fazer tal afirmativa foi necessária uma revisão da literatura do mal uso da equação e feita a aclaração respectiva apresentando a equação correta para a modelagem de adsorção em fase líquida (equação 28) (EBADI; SOLTAN MOHAMMADZADEH; KHUDIEV, 2009).

$$q = q_m \frac{K_s C_{eq}}{(1 - K_L C_{eq})(1 - K_L C_{eq} + K_s C_{eq})} \quad (28)$$

Onde

- $q$  Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- $q_m$  Capacidade de adsorção da monocamada do adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- $K_s$  Constante de equilíbrio de adsorção para a primeira camada
- $K_L$  Constante de equilíbrio de adsorção das camadas superiores
- $C_{eq}$  Concentração em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$$C = \frac{K_s}{K_L} \quad (29)$$

$C$  Constante de equilíbrio da isoterma BET

A partir desta equação é possível identificar três graus de liberdade e pode se encontrar três parâmetros  $K_s, K_L, q_m$ .

### 3.3.5 Termodinâmica de Adsorção

A abordagem termodinâmica ao estudo de equilíbrio é bastante geral e pode ser aplicada a adsorção, pois uma distribuição do adsorvato entre o adsorvente

envolve um equilíbrio de fases, a hipótese geral está no fato da camada adsorvida poder ser tratada como uma fase distinta no sentido termodinâmico. É possível adotar duas perspectivas um pouco diferentes, contudo relacionadas na aplicação dos princípios termodinâmicos para o equilíbrio da adsorção (RUTHVEN, 1984).

Primeiro a camada da superfície, que consiste no adsorvente e o adsorvato, pode ser considerada como uma única fase, que tem as propriedades gerais de uma solução. Alternativamente, se as propriedades termodinâmicas e geométricas do adsorvente consideram-se independentes da temperatura e da pressão do gás circundante e a concentração de moléculas adsorvidas, o adsorvente pode ser considerado termodinamicamente inerte (RUTHVEN, 1984).

Como em todos os equilíbrios, o processo de adsorção é afetado consideravelmente pela temperatura, acarretando um desprendimento de calor chamado de calor de adsorção (MARON; PRUTTON, 2005).

As alterações na energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para o processo de adsorção a uma temperatura constante pode ser obtida usando a Equação 31.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (30)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_b \quad (31)$$

A variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e a variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) pode ser calculada utilizando a equação de Van't Hoff (Equação 32) a partir de uma representação gráfica de  $\ln K_b$  versus  $\frac{1}{T}$ .

$$\ln K_b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (32)$$

Sendo

$T$  Temperatura da solução (K)

$R$  Constante dos gases ideais (8,314 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

$K_b$  Constante de equilíbrio do processo de adsorção em temperaturas determinadas.

O  $K_b$  é a constante de equilíbrio em temperaturas determinadas, provenientes da isoterma de adsorção utilizada no ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção.

A dependência da temperatura nos parâmetros cinéticos do processo de adsorção pode ser calculada mediante a Equação de Arrhenius (Equação 33) (MAHMOODI et al., 2011).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (33)$$

Sendo:

$k$  Constante de velocidade do processo de adsorção

$A$  Constante de Arrhenius

$E_a$  Energia de ativação ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$T$  Temperatura da solução (K)

$R$  Constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

A partir do gráfico de  $\ln k$  versus  $\frac{1}{T}$  da equação anterior é possível obter a energia de ativação da reação de adsorção  $E_a$ .

### 3.3.6 Materiais Adsorventes

Os materiais adsorventes são as substâncias que retêm as partículas em suas superfícies no processo de adsorção. Geralmente os adsorventes se encontram em estado sólido e possuem diversas características associadas à sua estrutura porosa e o grau de adsorção. Entre os adsorventes mais utilizados encontram-se o carvão ativado, as zeólitas, a sílica gel, as argilas ativadas e a alumina.

O carvão ativado é amplamente utilizado na eliminação de contaminantes orgânicos ou inorgânicos no tratamento de águas residuais. Seu uso é o mais conhecido, devido a sua grande área superficial, a sua elevada capacidade de adsorção e as propriedades químicas especiais que possui em sua superfície. Estas últimas dependem do tamanho do poro, da distribuição de poros e do número de grupos oxigenados presentes em sua superfície, todas podendo ser controladas por

meio do processo de ativação, no qual parâmetros como tempo de ativação, temperatura e agente de ativação como agentes oxidantes são estudados. O carvão ativado também pode ser obtido a partir de diversas matérias-primas incluindo os resíduos agrícolas, industriais e minerais (RAO et al., 2010).

O uso de carvão ativado tem sido limitado devido a seus altos custos, dessa forma, tem-se estudado adsorventes alternativos.

Segundo Gimbert et al. (2008), o passo mais importante no processo da adsorção é a eleição do adsorvente pois, os mais promissores são aqueles que possuam características tais como: alta capacidade de adsorção, elevada seletividade e baixo custo.

### 3.3.7 A Maçã (*Malus X Doméstica Borkh*)

A macieira é uma arvoreta (pequena árvore) caducifólia, de três até cinco metros de altura, com folhas pubescentes cartáceas (flexíveis) com comprimento de 6 a 12 centímetros. Seus frutos são as maçãs, de polpa variável doce e acidulada, e são consumidos principalmente *in natura*, mas também são usadas em preparo de sucos, geleias, compotas, conservas, doces cristalizados, licores, vinho e sorvetes. A propagação desta planta frutífera é por meio de sementes e estaquia, processo em que se utilizam estacas de caules e, raízes. É um fruto das espécies exóticas sendo estas, árvores não encontradas em estado nativo no Brasil. É uma fruteira originária da Ásia menor e, foi introduzida no Brasil em 1926 e agora, é amplamente cultivada no sul do Brasil. A macieira é um híbrido que inclui várias espécies como *Malus sieversii*, *Malus orientalis*, *Malus sylvestris*, as principais cultivares no Brasil são: Maçã Gala, Maçã Fuji, Maçã *Golden Delicious*, Maçã Joaquina, Maçã *Mollie's Delicious* (LORENZI et al., 2006).

O início da produção de maçã em grande escala começa nos anos 60 em Fraiburgo Santa Catarina e, atualmente a região Sul do país é responsável pela maior parte da produção nacional (POLETTO; MASSELLI, 2011).

Segundo dados da FAO, o maior produtor mundial de maçã é a China com 37 milhões de toneladas para o ano 2012, seguido dos Estados Unidos e da Turquia. No caso de América do Sul, os países que se destacam são: o Chile, que ocupa a



oitava posição, o Brasil 11º e a Argentina 12º, sendo que no Brasil a produção atingiu 1,3 milhões de toneladas (FAO, 2014; IGBE, 2014).

#### 3.3.7.1 Maçã Fuji

É um cultivar de maturação tardia, de baixa acidez e com frutos doces, crocantes e suculentos. Este cultivar é sensível à sarna e tem boa frigorificação (LORENZI et al., 2006).

A colheita de maçã ocorre entre os meses de fevereiro a abril. Após a colheita, estas podem ser classificadas em frescas, recém-colhidas e armazenadas por mais de oito meses. O processamento de maçã para produção de suco, geleias, compotas e conservas têm as seguintes etapas em comum: recepção, seleção e resfriamento rápido, sanitização de frutos inteiros, corte das maçãs, sanitização após o corte, aplicação de inibidores de escurecimento em fatias cortadas, seleção de filmes para embalagem e armazenamento e distribuição do produto processado. Nas quatro primeiras etapas é descartada grande parte dos frutos, como os que tiveram contato com o solo, frutos amolecidos, podres ou danificados. Na linha de processamento são separados a parte central do fruto, o miolo, e algumas fatias da maçã da sua extremidade distal, cálice e dependendo do tipo de equipamento, as cascas do fruto (TOIVONEN et al., 2007).

A agroindústria brasileira processa o fruto para a produção de sucos, geleias, doces e conservas. O beneficiamento da fruta para a fabricação destes produtos baseia-se na prensagem da maçã e na extração do suco e da polpa. O resíduo gerado a partir deste processamento é chamado de bagaço, sendo este composto uma mistura de cascas, semente e polpa (CHAND; PAKADE, 2013).

#### 3.3.7.2 Bagaço de Maçã

Os resíduos gerados a partir dos processos de transformação de produtos agrícolas, como o da maçã, são considerados resíduos agroindustriais. Nos últimos anos, tem-se avaliado o aproveitamento destes resíduos. Esses podem ser

utilizados em diferentes processos de aproveitamento como, por exemplo, produção de energia, rações, fertilizantes etc. Uma possibilidade para a reutilização destes resíduos são sua aplicação como adsorventes no processo de adsorção para tratamento de águas residuais. Este processo agrega valor aos resíduos sólidos gerados pelas agroindústrias, pois estes proporcionam uma matéria prima de baixo custo, além de serem bons suportes para tais processos (CHEN et al., 2010).

A maioria dos resíduos agroindustriais são compostos principalmente de lignina e celulose. Outros componentes também estão presentes em sua constituição, tais como: hemicelulose, extratos de lipídeos, proteínas, amido, água, açúcares simples, e hidrocarbonetos. Todos estes compostos possuem uma variedade de grupos funcionais e classes de compostos orgânicos, tais como: os grupos cetamido, carbonila, amido, amino, grupos sulfidrido, fenólicos, polissacarídeos estruturais, carboxila de ésteres e álcoois (RAO et al., 2010).

O Bagaço de Maçã é composto por partes de paredes celulares de plantas (fibras alimentares), pequenos pedaços de tecido de maçã composto por células do parênquima inteiro, células quebradas, fragmentos de pele de maçã, talos, sementes e núcleo fibroso material, bem como por água e polissacarídeos da parede celular (fibra solúvel) e outros compostos dissolvidos. Além disso, esse bagaço possui quantidades significativas de celulose, hemicelulose, pectina e baixo teor de proteína, todos provenientes das paredes celulares juntamente com a lignina, originários principalmente dos talos (GUERRERO et al. 2014; WU et al., 2014).

Segundo os resultados da caracterização do bagaço de maçã nos estudos de Wu et al. (2014) a umidade no bagaço fresco é de 81,3%, pectina de 10,40/100 g de matéria seca, celulose de 25,28/100 g de matéria seca, proteína de 3,74/100 g de matéria seca e lignina de 4,8/100 g de matéria seca.

A composição elementar do bagaço de maçã segundo Guerrero et al., (2014) é de: carbono (47,98%), oxigênio (37,44%), hidrogênio (6,65%) e nitrogênio 0,78%.

A literatura reporta o aproveitamento de bagaço de maçã para a produção de álcool e fibras alimentares (PAGANINI et al., 2005), crescimento de microrganismos por fermentação submersa (POLETTI; MASSELLI, 2011), e como adsorvente para a remoção de Epigallocatequina Galato EGCG (WU et al., 2014), e remoção de corantes têxteis (ROBINSON et al., 2002).

### 3.3.8 Estudos de Adsorção de Corantes utilizando Adsorventes Alternativos

As características desejáveis dos adsorventes alternativos são: ser de baixo custo, que estejam livremente disponíveis e que não sejam perigosos ao meio ambiente. Atualmente, a atenção na área de adsorção tem sido focada nos adsorventes sólidos e naturais, que são capazes de remover os poluentes da água contaminada a um baixo custo. O custo é um importante parâmetro para poder se comparar os materiais adsorventes. Um adsorvente pode ser considerado de "baixo custo" se não requer muito processamento e se encontra em abundância na natureza. Os resíduos de operações industriais e agrícolas, matrizes naturais e biosorventes representam potencialmente adsorventes alternativos econômicos para processos de adsorção (YAGUB et al., 2014).

Tratamento de resíduos por adsorção utilizando adsorvente de baixo custo é uma área promissora pois esta técnica tem benefícios duplos para o tratamento de água e gestão e reaproveitamento destes resíduos.

Muitos dos tratamentos de resíduos por adsorção têm sido testados para a remoção de corantes, avaliando-se o processo mediante as determinações dos parâmetros cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos.

Com a pretensão de comparar a eficiência de diferentes materiais adsorventes e seu uso na eliminação de corantes a partir de soluções aquosas foi construída a Tabela 6, que mostra a capacidade de adsorção para cada adsorvente utilizado.

Com base nos dados dispostos na Tabela 6 pode-se observar que existem diferentes estudos com diferentes adsorventes alternativos, as capacidades de adsorção dos diferentes adsorventes variam entre 0,23 a 62 mg.g<sup>-1</sup>, dependente do tipo de adsorvente e do adsorvato utilizado, a maioria dos estudos avaliaram os efeitos de pH, temperatura, tamanho de partícula, e os parâmetros determinados foram a cinética, isotermas e parâmetros termodinâmicos.

Tabela 6. Capacidade de adsorção máxima de diferentes adsorventes usados em remoção de corantes

Adsorvente	Adsorvato	Método	Efeitos avaliados	Parâmetros determinados	Capacidade de Adsorção (mg.g <sup>-1</sup> )	Referência
Cascas de Pomelo	<i>Reactive Blue 114</i>	Batelada	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Quantidade de adsorvente,</li> <li>• Concentração do corante,</li> <li>• Tempo de contato,</li> <li>• pH.</li> </ul>	Cinética, Isotermas (Langmuir, Freundlich e Tempkin), parâmetros termodinâmicos.	16 a 30 °C e pH 2	(ARGUN; GÜCLÜ; KARATAS, 2014)
Casca de Amendoim	<i>Reactive Black 5</i>	Batelada	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração inicial de corante,</li> <li>• pH ,</li> <li>• Quantidade de adsorvente,</li> <li>• Temperatura,</li> <li>• Tamanho de partícula,</li> <li>• Velocidade de agitação</li> <li>• Tempo de contato</li> </ul>	Cinética, Isotermas (Langmuir, Freundlich), Planejamento experimental composto central	50 a 20 °C 55 a 60 °C	(TANYILDIZI, 2011)
Resíduos de pinha	<i>Acid Black 26,</i> <i>Acid Green 25</i> <i>Acid Blue 7</i>	Batelada	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dosagem de adsorvente,</li> <li>• Concentração do corante,</li> <li>• Adição de sal de ânion inorgânico,</li> <li>• pH</li> <li>• Temperatura.</li> </ul>	Cinética, Isotermas (Langmuir, Freundlich e Temkin), parâmetros termodinâmicos e dessorção	67,1 a 55°C 43,3 a 25°C 42,1 a 35°C	(MAHMOODI <i>et al.</i> , 2011)

Adsorvente	Adsorvato	Método	Efeitos avaliados	Parâmetros determinados	Capacidade de Adsorção (mg.g <sup>-1</sup> )	Referência
Mesocarpo de coco de Babaçu,	Remazol R160, Rubi S2G, Vermelho Remazol RR5, Indantreno Verde Oliva Violet Remazol VR5	Batelada	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tempo de agitação,</li> <li>• pH</li> <li>• Temperatura</li> </ul>	Cinética, Isotermas (Langmuir, Freundlich), parâmetros termodinâmicos e dessorção	0.783 a 25°C 1.690 a 25°C 0.466 a 25°C 0.580 a 25°C 0.857 a 25°C	(VIEIRA <i>et al.</i> , 2009)
Resíduo de <i>Pinnus silvestrys</i>	<i>Reactive Red 195</i>	Batelada	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração inicial de corante</li> <li>• Dosagem de biomassa</li> <li>• Tempo de contato</li> <li>• pH</li> </ul>	Cinética, Isotermas (Langmuir, Freundlich), parâmetros termodinâmicos	6,69 a 20°C 7,38 a 50°C.	(AKSAKAL; UCUN, 2010)
Bagaço de Laranja	Azul Reativo 5G	Batelada	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH da solução</li> <li>• Secagem do adsorvente,</li> <li>• Temperatura da solução</li> <li>• Tamanho de partícula e quantidade de do adsorvente</li> </ul>	Cinética, isotermas combinadas	25,98 a 25°C 28,90 a 40°C.	(FIORENTIN <i>et al.</i> , 2010)
Bagaço de Maçã Palha de Milho	<i>Cibacron Yellow</i> <i>Cibacron Red</i> <i>Cibacron Blue</i> <i>Remazol Black, Red</i>	Batelada	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração inicial de corante</li> <li>• Tamanho de partícula</li> <li>• Quantidade de Adsorvente</li> </ul>	Cinética, Isotermas de Langmuir e Freundlich	2,79; 1,86;1,1 (1; 2 e 5 g) 0,23;3,78;0,34 (1; 2 e 5 g)	(ROBINSON; CHANDRAN; NIGAM, 2002)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas com as atividades do estudo da utilização de Bagaço de Maçã no processo de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* são apresentadas no fluxograma descrito na Figura 9.

## 4.1 FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES

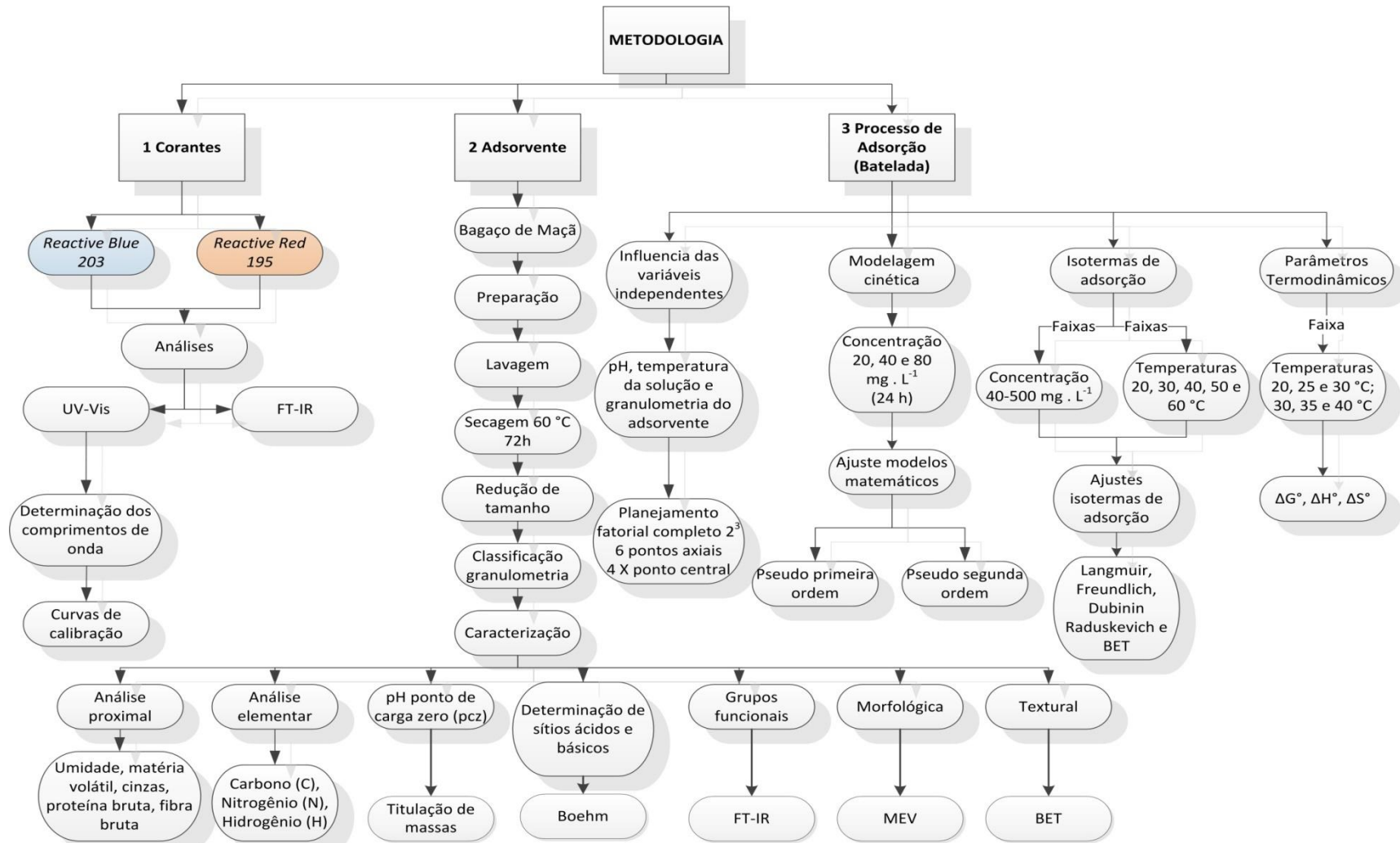


Figura 9. Fluxograma das atividades previstas para o estudo da utilização de bagaço de maçã no processo de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195*.

## 4.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES SINTÉTICAS DOS CORANTES

Os corantes utilizados neste estudo foram o Azul Reativo BF-5G e Vermelho Reativo BF-4B nomes comerciais fornecidos pela indústria têxtil Texpal. Sendo estes, catalogados no *Colour Index* como *C.I. Reactive Blue 203* e *C.I. Reactive Red 195*, respectivamente.

O efluente sintético para cada corante têxtil foi preparado pela dissolução em água destilada a partir de uma solução estoque de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

O pH das soluções dos corantes foi determinado por meio de leitura em triplicatas em pHmetro digital (Modelo: TecnoPON mPA 210 V7.1).

### 4.2.1 Máximo de Absorção e Curvas de Calibração

Para a determinação do comprimento de onda de absorção máxima dos corantes foi realizada uma varredura ao longo da faixa espectral por espectroscopia no UV/Vis (200-700 nm) utilizando-se o espectrofotômetro (Modelo: *Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer*) na faixa de 10 a  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Determinando os comprimentos de onda, foi construída a curva de calibração para cada um dos corantes nestas mesmas concentrações.

### 4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR

Foi feita a determinação dos grupos funcionais presentes nos corantes por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Estas análises foram realizadas no espectrofotômetro (Modelo: *Perkin Elmer FT-IR Frontier*) na faixa de  $400$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando resolução 2 e 32 varreduras, os espectros foram obtidos por transmitância, as análises foram feitas utilizando-se pastilhas de KBr.



#### 4.3 COLETA E PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE BAGAÇO DE MAÇÃ

Para a produção do adsorvente foi utilizado Bagaço de Maçã, resíduo proveniente do processo de fabricação de suco de maçã (*Malus X Domestica Borkh*) variedade Fuji, cedido por uma Indústria Alimentícia localizada no Município de Treze Tílias – SC.

O material foi coletado na saída da despoldadeira em sacos plásticos e acondicionado em caixas de isopor, até a sua preparação. O Bagaço de Maçã foi submetido a lavagem com água corrente e em seguida com sucessivos enxágues com água destilada, secado em estufa (Modelo: *Fanem 502/3A*) a 60 °C até peso constante, foi moído em liquidificador (Modelo: *Walita*) e classificado granulometricamente por meio agitador de peneiras sob agitação mecânica (Modelo: *Bertel 0010*) durante 15 minutos.

A porcentagem de granulometria foi obtida utilizando a seguinte equação:

$$\%G = \frac{M_r}{M_t} \times 100 \quad (34)$$

Em que:

$\%G$  Percentagem de Granulometria retida em cada peneira

$M_r$  Massa retida na peneira (g)

$M_t$  Massa total da amostra (g)

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A caracterização do adsorvente se realizou por análises físico-química incluindo a análise proximal, determinação de umidade, matéria volátil e cinzas, conforme metodologia do (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Foi determinada a quantidade de Fibra Bruta pelo método Henneberg e Stohman conforme (SILVA; QUEIROZ, 2012), com aparelho digestor para determinação de Fibra Bruta (Modelo: *Tecna/ TE-149*).

A determinação do nitrogênio total e da Proteína Bruta conforme prescrito no método Kjeldahl descrito por (SILVA; QUEIROZ, 2012) e usando destilador de Nitrogênio (Modelo: *Tecnal* TE-0363).

Foi realizada também, a Análise Elementar por meio da determinação de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) (Analisador Elementar Modelo: *Perkin Elmer* CHN 2400).

#### 4.4.1 Determinação do pH potencial de carga zero $pH_{(PCZ)}$ .

O  $pH_{(pcz)}$  (ponto de carga zero) foi determinado pela metodologia apresentada por Noh e Schwarz (1990), método conhecido como titulação de massas, utilizado em estudos para caracterização de carvões ativados, nos trabalhos de Rodriguez Estupiñan, Giraldo e Moreno Pirajan (2013) e González Navarro et al. (2014). Neste método deve-se ter uma solução de NaCl 0,1 M e dividida em três para serem reguladas com diferentes valores de pH (3, 7 e 10) com adição de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ou NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Para cada solução, adicionam-se diferentes quantidades de material adsorvente (0,05 até 0,6 gramas) em frascos de Erlenmeyer de 250 mL contendo 10 mL de solução de NaCl 0,1 M e previamente acondicionadas, durante 48 h em agitação constante a 150 rpm a 30 °C, após do tempo as amostras devem-se filtrar, O pH final de cada solução foi aferido usando um pHmetro digital (Modelo: *Tecnopon* mPA 210 V7.1).

#### 4.4.2 Determinação de acidez e alcalinidade total

Os grupos ácidos e básicos do Bagaço foram avaliados pelo método de (Boehm, 2002) que consiste em pesar 1,0 g de adsorvente em duplicata, uma quantidade é usada para determinar sítios ácidos e a outra para os sítios básicos. O adsorvente é colocado num Erlenmeyer com 50,0 mL de NaOH 0,1 M, e o segundo com 50 mL de HCl 0,1 M. As misturas foram mantidas a uma temperatura constante de 30 °C com agitação durante dois dias. Posteriormente uma alíquota de 10 mL de

cada uma das soluções em contato com o bagaço foi titulada empregando as correspondentes soluções padrão 0,1 M de HCl e NaOH, a titulação foi conduzida potenciométricamente por meio de um medidor de pH digital (Modelo: *Tecnon mPA 210 V7.1*).

#### 4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR

Para a determinação dos grupos funcionais presentes no Bagaço de Maçã foi usada a técnica espectroscópica do infravermelho com transformada de Fourier. Estas análises foram realizadas no espectrofotômetro (Modelo: *Perkin Elmer FT-IR Frontier*) na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , conforme item 4.2.2.

A caracterização foi feita para todas as amostras estudadas de bagaço de maçã antes e depois da adsorção.

#### 4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas da superfície do Bagaço de Maçã foram obtidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (Modelo: *Hitachi TM3000*), foi analisado o adsorvente antes e após o processo de adsorção as ampliações das imagens foram de 1000 e 300 vezes.

#### 4.4.5 Análise Textural

Os parâmetros texturais tais como área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros do bagaço de maçã seco com tamanho de partícula de 0,125 mm e 0,25 mm foram determinadas por adsorção/dessorção física de  $\text{N}_2$  a 77 K. Os dados de adsorção de  $\text{N}_2$  foram medidos por meio do analisador de adsorção volumétrica (Modelo: *Nova Station A da Quantachrome Instruments*). Os valores

foram obtidos usando o software do equipamento *Quantachrome NovaWin* versão 11.02, assim o valor da área superficial específica foi determinada pela técnica de multipontos BET (Brunauer, Emmet e Teller), e os valores de volume e diâmetro usando o método de BJH (Barret, Joyner e Halenda).

A Tabela 7 apresenta as análises da caracterização do adsorvente bagaço de maçã e sua importância neste estudo.

**Tabela 7. Métodos utilizados para caracterização do adsorvente**

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>	<b>Princípio</b>	<b>Importância</b>
Umidade	Secagem direta em estufa 105°C	Perda por dessecação	Permite predizer o conteúdo de água.
Matéria Volátil Sólidos totais	Secagem direta em estufa 105°C	Evaporação	Identifica a quantidade de substâncias removidas que se volatilizam.
Cinzas	Aquecimento 550°C	Incineração	Fornece uma indicação dos materiais minerais presentes no resíduo.
Fibra Bruta	Henneberg e Stohman	Digestões ácida H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,25%) e básica NaOH (1,25%) 1. Digestão acida com catalisador	Permite confirmar a presença de celulose e lignina insolúvel. Mediante a Determinação de Nitrogênio pode ser obtido o equivalente de proteína presente na amostra.
Proteína	Kjeldahl	2. Destilação de amônia 3. Quantificação da amônia por titulação	
Análise Elementar	Método Instrumental	Oxidação completa e instantânea da amostra mediante a combustão a 1000 °C e atmosfera de oxigênio puro.	Determinação quantitativa dos elementos C, N, H detectados no Bagaço.
pH Potencial de Carga Zero	Titulação de Massas	Titulação potenciométrica	Indica o ponto de pH no qual a carga total da superfície é neutra, sendo também possível determinar a carga superficial positiva e negativa do Bagaço a partir de esse valor.

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>	<b>Princípio</b>	<b>Importância</b>
FT-IR Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	Método de Espectroscopia	Frequências de vibração correspondentes aos níveis de energia da molécula.	Determinação dos grupos funcionais presentes no Bagaço de Maçã com a determinação das frequências de vibrações dos grupos funcionais.
MEV Microscopia Eletrônica de Varredura	Método Instrumental	Emissão de feixes de elétrons por filamento capilar de tungstênio mediante aplicação de uma diferença de potencial (0,5-30 KV)	Permite uma caracterização morfológica da estrutura da superfície do Bagaço de Maçã.
Adsorção Física de N <sub>2</sub>	Método de multipontos BET (Brunauer, Emmet e Teller), Método BJH (Barret, Joyner e Halenda)	Modelo Cinético	Determinação de parâmetros texturais: área superficial específica, volume total e poros, diâmetro médio dos poros.

## 4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

### 4.5.1 Influência das variáveis independentes na capacidade de adsorção dos corantes têxteis em sistema batelada

Para avaliação da influência das variáveis independentes (pH da solução, temperatura da solução e granulometria do adsorvente) na remoção de corantes foi empregado um planejamento experimental fatorial completo  $2^3$  incluindo 6 pontos axiais e 4 repetições no ponto central totalizando 18 ensaios, a variável resposta foi porcentagem de remoção de corante no ensaio.

Para o cálculo experimental, os valores das variáveis independentes apresentarão os níveis demonstrados na Tabela 8.

**Tabela 8. Níveis das variáveis independentes para o planejamento fatorial  $2^3$  para o estudo de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* por BM.**

Variáveis	Símbolo	Nível				
		-1,68	-1,00	0	1,00	1,68
pH da solução	A	1,98	2,8	4,0	5,2	6,0
Temperatura da solução (°C)	B	20	24	30	36	40
Granulometria (mm)	C	0,125	0,25	0,59	0,94	1,18

Os ensaios para avaliação do processo de adsorção foram conduzidos em frascos de Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL da solução com concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante e 1 g de adsorvente, sob agitação constante (150 rpm) em Incubadora de Piso Refrigerada (Modelo: *Shaker Mod MAQL-200*), conforme a condições especificadas na Tabela 9, o pH foi ajustado pela adição de HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Tabela 9. Matriz do delineamento experimental para o estudo do processo de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* pelo bagaço de maçã, mostrando as variáveis codificadas e reais.

Tratamento	variáveis codificadas			variáveis reais		
	pH	T	G	pH	T (°C)	Granulometria (mm)
1	-1,00	-1,00	-1,00	2,80	24,00	0,24
2	-1,00	-1,00	1,00	2,80	24,00	0,94
3	-1,00	1,00	-1,00	2,80	36,00	0,24
4	-1,00	1,00	1,00	2,80	36,00	0,94
5	1,00	-1,00	-1,00	5,20	24,00	0,24
6	1,00	-1,00	1,00	5,20	24,00	0,94
7	1,00	1,00	-1,00	5,20	36,00	0,24
8	1,00	1,00	1,00	5,20	36,00	0,94
9	-1,68	0,00	0,00	1,98	30,00	0,59
10	1,68	0,00	0,00	6,02	30,00	0,59
11	0,00	-1,68	0,00	4,00	19,91	0,59
12	0,00	1,68	0,00	4,00	40,09	0,59
13	0,00	0,00	-1,68	4,00	30,00	0,125
14	0,00	0,00	1,68	4,00	30,00	1,18
15 (C)	0,00	0,00	0,00	4,00	30,00	0,59
16 (C)	0,00	0,00	0,00	4,00	30,00	0,59
17 (C)	0,00	0,00	0,00	4,00	30,00	0,59
18 (C)	0,00	0,00	0,00	4,00	30,00	0,59

A quantidade dos corantes adsorvidos e a porcentagem de remoção do corante pelo bagaço de maçã foi determinada, após centrifugação à 3000 rpm por 30 minutos, em centrífuga (Modelo: *Hermile Z200A*), pela diferença entre a concentração inicial do corante e a concentração do corante em equilíbrio no sobrenadante, determinado por leituras espectroscópicas UV-visível (Modelo: *Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer*).

Para o cálculo da capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção do corante serão utilizadas as equações 35 e 36:

$$Q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{W} \quad (35)$$

$$\%Rem = (C_i - C_e) \frac{100}{C_i} \quad (36)$$

Onde:

$Q_e$  Quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_i$  Concentração inicial do corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ )



$C_e$	Concentração de equilíbrio do corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$V$	Volume da solução de corante usada (L)
$W$	Massa de adsorvente (g)

#### 4.5.2 Modelagem Cinética de Adsorção

Após o planejamento fatorial, as variáveis independentes que apresentaram influência significativa no processo foram utilizadas para a modelagem cinética, tamanho de partícula do adsorvente 0,125 mm e pH da solução 2.

Os ensaios cinéticos foram realizados em frascos de Erlenmeyers com 1 L de capacidade com um volume de corante de 600 mL e massa de adsorvente de 6 g, foram preparadas soluções padrões de três concentrações iniciais (20, 40 e 80  $\text{mg.L}^{-1}$ ) a adsorção dos corantes foram avaliadas para um tempo de 24 horas (1140 minutos), alíquotas de 5 mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, para análise da concentração da solução corante remanescente a alíquota foi centrifugada à 3000 rpm por 5 minutos em centrífuga (Modelo: *Hermile Z200A*). Todos os ensaios cinéticos foram realizados em triplicata. A porcentagem de remoção foi calculada conforme equação 36 e a quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente no tempo  $t$  foi calculada empregando a equação 37.

$$Q_t = (C_i - C_t) \frac{V}{W} \quad (37)$$

Onde:

$Q_t$  Quantidade adsorvida de corante no instante de tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

A cinética dos processos de adsorção de cada corante foi modelada utilizando equações de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem (equações 3 e 6).

#### 4.5.3 Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* para o bagaço de maçã foram utilizadas diferentes concentrações iniciais (40 a 500 mg.L<sup>-1</sup>), com volume de 50 mL e massas constantes de adsorvente (200 mg) a 150 rpm. O pH e a granulometria do adsorvente foram definidas no planejamento experimental como pH 2, e 0,125 mm, e nas temperaturas 20, 30, 40, 50 e 60 °C.

Após o tempo de equilíbrio determinado na etapa da cinética dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195*, alíquotas da solução de corante de cada frasco de Erlenmeyers foram retiradas, centrifugadas por 3 minutos e quantificadas por meio de leitura da absorbância no espectrofotômetro (Modelo: *UV-Vis Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer*). Os experimentos foram realizados em triplicata.

Os dados experimentais da adsorção obtidos para o bagaço de maçã foram aplicados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich e BET de acordo com as Equações 9, 18, 23, 28 respectivamente. Os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin Raduskevich foram obtidos a partir do ajuste não linear com uso do *software* Statistica Versão 7 e Origin 8.1, os parâmetros do modelo BET foram obtidos a partir do ajuste polinomial no *software* Origin 8.1. Os gráficos foram gerados com auxílio do *software* Origin 8.1.

#### 4.5.4 Parâmetros Termodinâmicos

Foram estudadas diferentes faixas de temperaturas 20, 25, 30 °C e 35, 40 e 45 °C para os corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* respectivamente, foram utilizadas diferentes concentrações iniciais (40 a 500 mg.L<sup>-1</sup>), com volume de 50 mL e massas constantes de adsorvente (200 mg) a 150 rpm. O pH e a granulometria do adsorvente definidas de igual forma para as isotermas, a determinação dos parâmetros termodinâmicos foi obtida a partir das equações 31 e 32.

## 4.6 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE DEPOIS DA ADSORÇÃO POR FT-IR

Para avaliar os grupos funcionais responsáveis pelo processo de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* por bagaço de maçã foi empregada a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) já descrita, para isto foram analisadas as 18 amostras do bagaço de maçã depois da adsorção dos corantes que foram armazenadas depois dos experimentos do planejamento fatorial.

### 4.6.1 Modelagem da Análise de Componentes Principais - ACP para a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

A quimiometria é uma ferramenta matemática eficaz que, em combinação com diferentes métodos químicos, possibilita a análise de um grande número de variáveis em uma única amostra com relação ao tratamento de dados multivariados, a análise de componentes principais (ACP) é o método quimiométrico mais importante, porque permite que a natureza multivariada dos dados seja visualizada em poucas dimensões. Os métodos de análise multivariada são assim chamados pois, em caso do emprego das técnicas espectroscópicas no infravermelho, é possível manipular dados de absorbância espectral associados a mais de uma frequência ao mesmo tempo (SABIN; FERRÃO; FURTADO, 2004; DE MARIA; MOREIRA, 2007)

A modelagem foi desenvolvida através do *software Pirouette Versão 4.5* empregando a análise de componentes principais (ACP) ou PCA (do inglês *Principal Component Analysis*) para a espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier FT-IR. Previamente foi selecionado o conjunto de quatro regiões para a modelagem, estas regiões foram escolhidas de acordo com as modificações entre os espectros de infravermelho antes e depois da adsorção, as faixas avaliadas foram as seguintes de 1700 a 1560  $\text{cm}^{-1}$ ; 1670 a 1560  $\text{cm}^{-1}$ ; 1570 a 1490  $\text{cm}^{-1}$  e 1300 a 1195  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES

#### 5.1.1 Determinação dos comprimentos de onda para os corantes.

A partir da análise do espectro de absorção molecular ao longo da faixa de (200-700 nm) pode-se determinar os comprimentos de onda de máxima absorção para cada um dos corantes. A Figura 10 (a-b) apresentam os espectros UV-Vis dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* respectivamente.

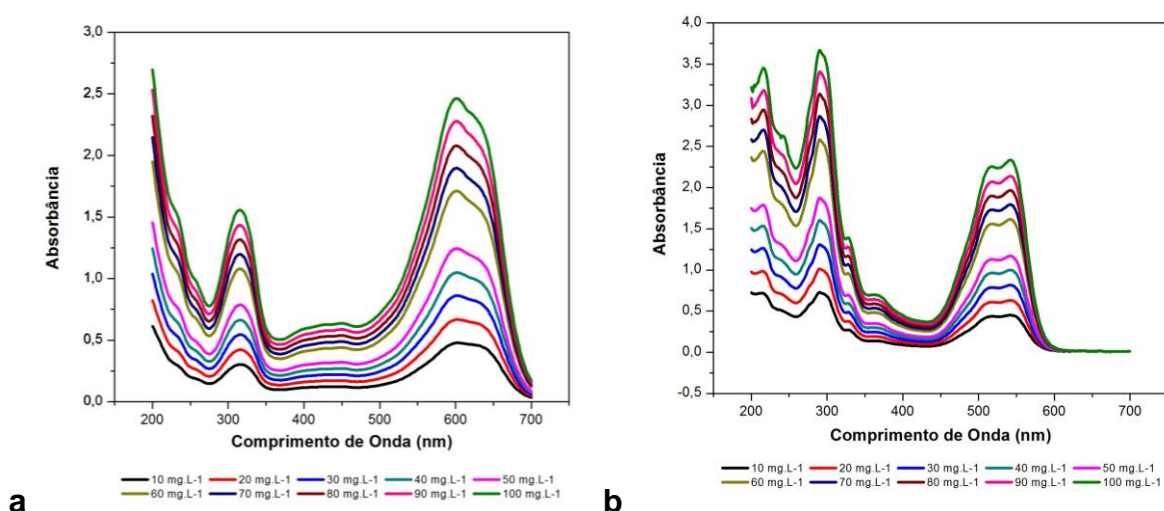


Figura 10. Varreduras espectrais dos corantes (a) *Reactive Blue 203* e (b) *Reactive Red 195*.

Para cada corante estudado há dez concentrações distintas, podendo ser observado que não há mudanças significativas na posição das bandas com a variação da concentração. O pico máximo de absorção para o corante *Reactive Blue 203* ocorreu a 603 nm e 542 nm para o corante *Reactive Red 195*.

### 5.1.2 Curvas de Calibração para os corantes

Uma vez determinado os comprimentos de onda de absorção máxima para cada um dos corantes, realizou-se a curva de calibração para os dois corantes. A Figura 11 (a-b) apresentam as curvas de calibrações para os corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195*, respectivamente.

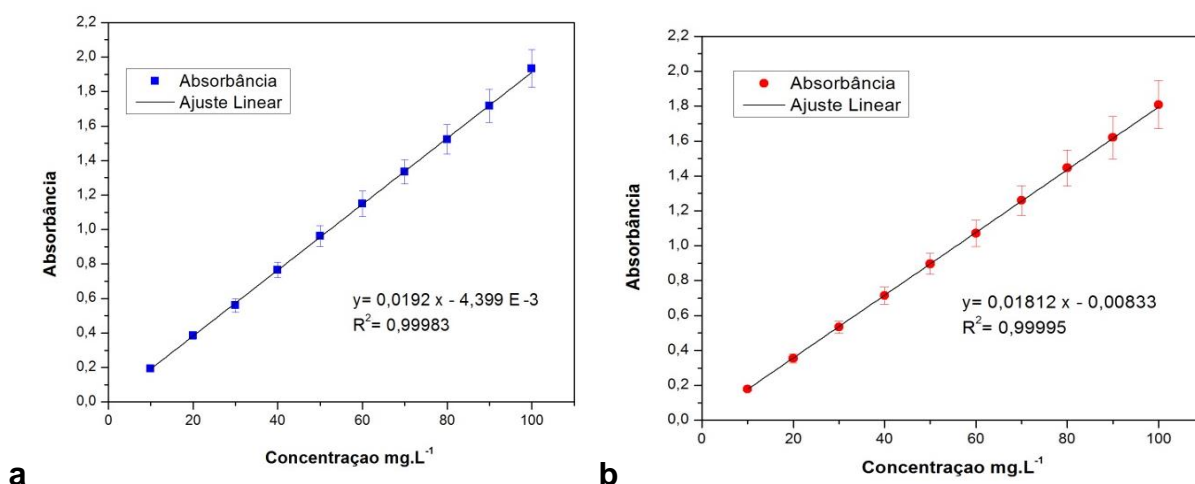


Figura 11. Curvas de calibração (a) para o corante *Reactive Blue 203*  $\lambda = 603 \text{ nm}$  e (b) para o corante *Reactive Red 195*  $\lambda = 542 \text{ nm}$

As duas curvas apresentaram uma boa linearidade da absorbância em relação à concentração, e a margem do erro foi pequena considerando os ajustes dos modelos lineares, obtendo coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de 0,9998 para o *Reactive Blue 203* e de 0,9999 para o *Reactive Red 195*.

### 5.1.3 Determinação do pH das soluções dos corantes

Para a determinação do pH das soluções dos corantes, a medição foi feita em triplicata conforme os valores dos resultados descritos nos apêndices A e B. Os valores médios de pH foram de  $8,14 \pm 0,03$  para o *Reactive Blue 203* e  $8,33 \pm 0,09$  para o *Reactive Red 195*.

É importante conhecer o pH inicial da solução sintética, pois se sabe que as águas residuais têm um valor de pH diferente no momento do descarte.

O pH da solução é um fator importante para um processo de adsorção especificamente na capacidade de adsorção, pois, as espécies de corantes poderão apresentar diferentes intervalos de pH que podem ser ou não adequados para um processo de adsorção, dependendo também do adsorvente utilizado (DE OLIVEIRA BRITO et al., 2010).

O pH está relacionado com a constante de velocidade, em um processo de adsorção esta constante aumenta com a diminuição do pH. O valor da constante é muito maior em meio ácido e a partir de valores acima do pH 10,0 pode-se dizer que não ocorre o processo de adsorção (KIMURA et al., 1999).

#### 5.1.4 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR para os corantes

Os espectros de infravermelho dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195*, Figuras 12 e 13 respectivamente, foram realizados para se obter informações sobre a presença de certos grupos funcionais, os espectros foram avaliados na região entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

As atribuições para as principais bandas observadas nos espectros do infravermelho para os corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* estão apresentadas nas Tabelas 10 e 11 respectivamente. A interpretação dos espectros foi feita com auxílio das tabelas de correlação simplificadas utilizando como referência o Pavia et al. (2010) e comparado com estudos prévios feitos por Lewis; Wang (1998).

De acordo com o espectro do corante *Reactive Blue 203* (Figura 12), as bandas características destes tipos de corantes reativos encontram-se marcadas com as bandas presentes entre 896  $\text{cm}^{-1}$  banda número 19 (Tabela 10), que pertence as deformações do hidrogênio na estrutura C=C, estas podem ser verificadas com as bandas 819 e 712  $\text{cm}^{-1}$  bandas 21 e 24 respectivamente, caracterizando o grupo vinil e por tanto o grupo reativo vinilsulfona  $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , presente neste corante, é confirmado também com presença de sulfonas em 1338 e 1383  $\text{cm}^{-1}$  bandas 9 e 10 respectivamente.

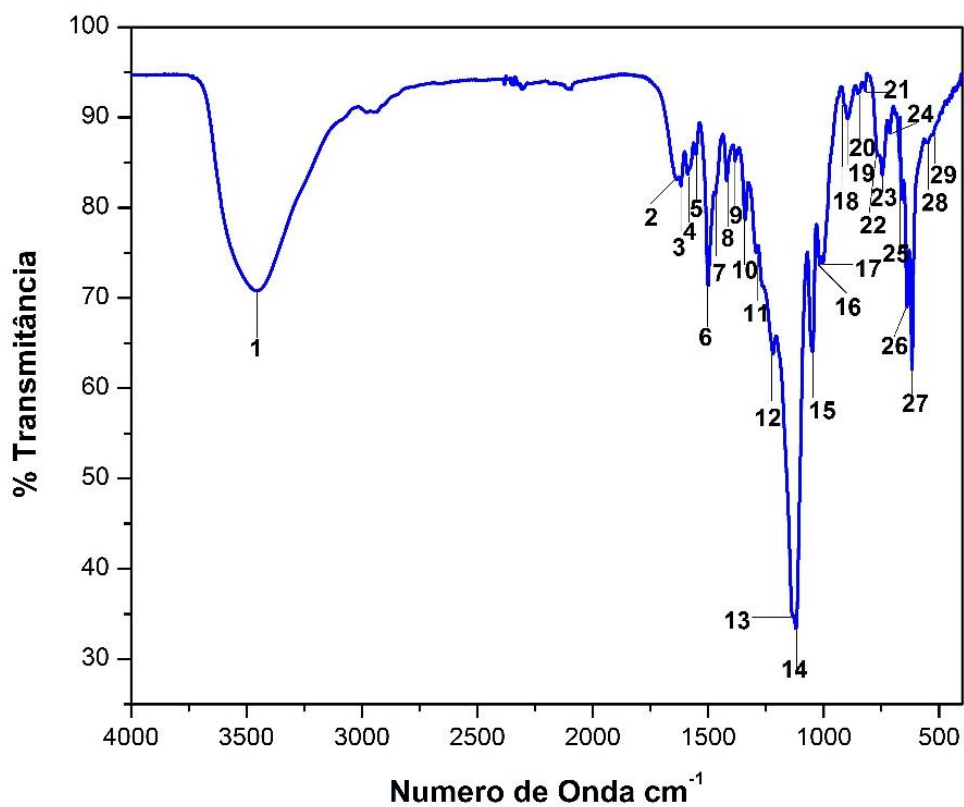


Figura 12. Espectro de infravermelho do corante *Reactive Blue 203*

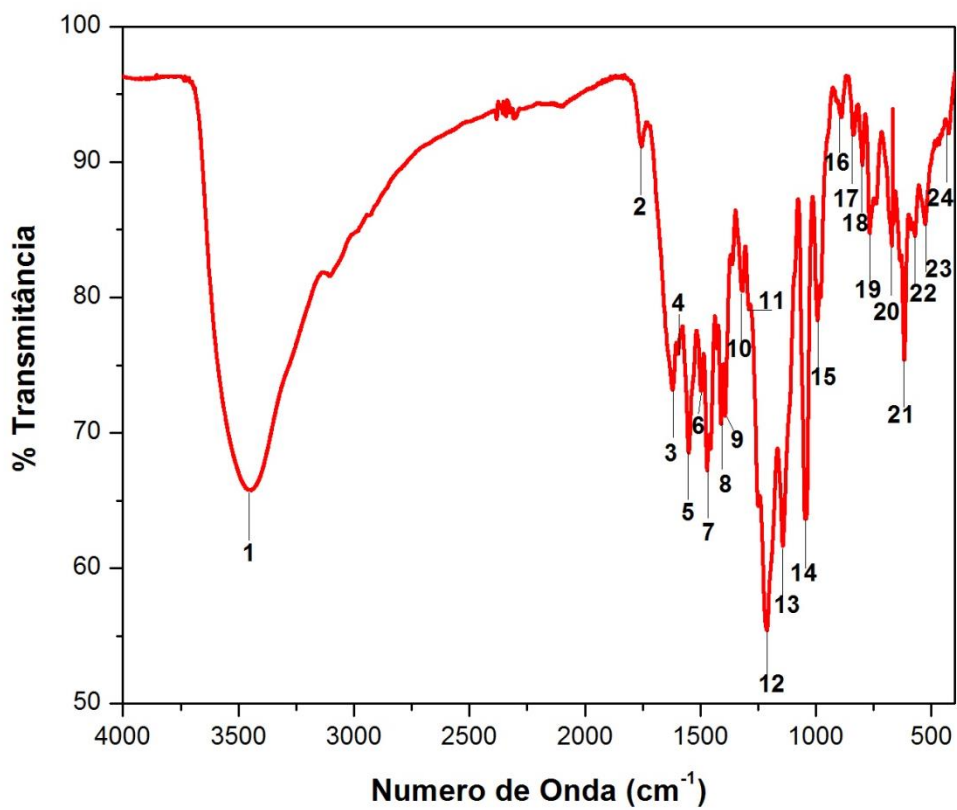



Figura 13. Espectro de infravermelho do corante *Reactive Red 195*

Tabela 10. Principais bandas de absorção presentes no corante *Reactive Blue 203* na região do infravermelho

Número da Banda	Intervalo da Banda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Possível Constituinte
1	3456	O-H Alongamento	grupo Hidroxila alcoóis, fenóis
2	1640	ligações duplas C=C ou anéis aromáticos	compostos aromáticos
3	1617	N-H Flexão	amida primarias e secundarias
4	1589	grupos nitro N=O (R-NO <sub>2</sub> ) e C-N	
5	1550	dobramento N-H	amida primarias e secundarias
6	1499	aromático	benzeno assimetricamente tris substituído
7	1465	dobramento de CH <sub>2</sub>	Metileno
8	1420	anel aromático	Benzeno
9 e 10	1383 e 1338	S=O Estiramento assimétrico	Sulfonas
11	1294	sulfonatos	
12	1221	deformação CH <sub>2</sub>	
13	1141	estiramento simétrico forte em Ar-SO <sub>2</sub> -R	sulfonas
14	1119	C-O 1100 confirmando O-H	H alcoóis e fenóis
15	1048	Ar-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	sulfonatos
16	1017	estiramento S-O	
17	1001	C-N	Aminas
18	916	padrão de substituição do anel	Aromático
19	896	-CH=CH <sub>2</sub>	vinil
20	851	anéis para dissubtituidos	
21	819	dobramento C-H fora do plano	compostos benzênicos substituídos 1,2,4
22	769	anéis meta dissubtituidos	1,2,3
23	746	anéis orto-dissubtituidos	
24	712	movimento de deformação associado com CH <sub>2</sub>	
25, 26	675 e 644	anéis meta dissubtituidos	
27	617	R – SO <sub>2</sub> – O –	íons sulfonatos
28 e 29	548 e 521	R – X	Enxofre



Tabela 11. Principais bandas de absorção presentes no corante *Reactive Red 195* na região do infravermelho

Número da Banda	Intervalo de Banda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Possível Constituinte
1	3452	O-H alongamento	fenóis
2	1758	heteroaromáticos	benzeno assimetricamente tri substituído
3	1621	grupos N-H dobramento	amidas primarias e secundarias
4	1593	dobramento N-H	aminas primarias e secundarias
5	1551	Heteroaromáticos	triazina 
6	1499	benzeno assimetricamente tris substituído	Aromático
7	1471	deformações de CH <sub>2</sub>	
8	1411	grupos nitro	
9	1393	Ar-SO <sub>2</sub> -R	sulfonas
10	1320	estiramento S=O assimétrico	
11	1294	C-O-SO <sub>2</sub> -O	Sulfonatos
12	1213	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
13	1145	estiramento S=O assimétrico, C-O 1100 confirmando O-H	
14	1043	estiramento S-O	
15	992	-CH=CH <sub>2</sub>	vinil
16	889	anéis tri substituído	Benzeno
17	838	aromático	
18	802	aromático meta substituído	
19	767	Ar-Cl	benzeno e Cloro ligado
20	671	alcenos C=C	
21	618	R-SO <sub>2</sub> -O-	íons sulfonatos
22	572	R - Cl	
23, 24	525 e 429	R - Cl	

A partir do espectro do corante *Reactive Red* 195 (Figura 13), as características destes tipos de corantes reativos encontram-se marcadas com bandas diferenciadas em 1552 até 1410  $\text{cm}^{-1}$  típicas do grupo reativo triazina  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$  banda número 5 (Tabela 11), ao mesmo tempo o Cloro ligado ao grupo reativo confirmado pelas bandas (22,23,24) 572, 525 e 429  $\text{cm}^{-1}$ , em comparação com o corante *Reactive Blue* 203, o corante *Reactive Red* 195 possui também as bandas características das deformações do hidrogênio devidas a estrutura  $\text{C}=\text{C}$  encontradas com a banda em 671  $\text{cm}^{-1}$  banda número 20, banda em 992  $\text{cm}^{-1}$  número 15 típica do grupo vinil, e a confirmação de sulfonas em 1393  $\text{cm}^{-1}$  bandas número 9.

De acordo com Lewis e Wang (1998) a partir dos espectros de infravermelho evidenciam-se as bandas características que ajudam na identificação dos corantes reativos, que são: grupos sulfonato, duplas ligações nas moléculas e grupo hidroxila. Além disso, embora os corantes tenham o mesmo grupo cromóforo, os grupos reativos são diferentes, isto pode ser evidenciado porque as bandas têm frequências diferentes nas regiões de 1650 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  e 680 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Devido ao caráter aromático destes dois corantes existem bandas fortes entre 1000 e 550  $\text{cm}^{-1}$  pela deformação das ligações dos átomos de hidrogênio dos anéis.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ADSORVENTE

### 5.2.1 Porcentagem de Granulometria

A distribuição percentual de massa dos tamanhos de partículas para o adsorvente bagaço de maçã foi estabelecida em cinco faixas, a Tabela 12 apresenta as porcentagens retidas do Bagaço de Maçã.

**Tabela 12. Porcentagem granulométrica do bagaço de maçã**

Tamanho de Partícula Planejamento Experimental (mm)	Tamanho da peneira (mm)	Faixa de tamanho (mm)	Quantidade de Bagaço (g)	Porcentagem de Granulometria (%)
1,180	1,180	>1,18	4,70	2,46
0,940	1,000	1,18-1,00	4,92	2,58
0,590	0,590	1,00-0,59	70,67	36,97
0,240	0,250	0,59-0,25	89,58	46,87
0,125	0,125	0,25-0,125	16,99	8,89
		> 0,125	4,27	2,23
		<b>Total</b>	<b>191,12</b>	<b>100,00</b>

Conforme a Tabela 12 pode se verificar que a maior porcentagem (46,87%) do Bagaço foi retida na peneira de tamanho 0,250 mm, além do que a maior distribuição granulométrica (83,84%) esteve nas faixas 0,59 a 0,250 mm.

Um tamanho de partícula menor ajudará em um aumento da porcentagem de remoção de contaminantes. Isto por que, aumentando a área de superfície, admite-se que mais moléculas de corante, neste caso, fiquem ligadas ao adsorvente (ROBINSON et al., 2002).

### 5.2.2 Análise Proximal

Os resultados obtidos da análise proximal para a amostra de bagaço de maçã estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13. Médias dos resultados da análise proximal do bagaço de maçã (BM)**

Análise Proximal	%
Umidade*	89,36 ± 0,22
Umidade**	6,15 ± 0,09
Matéria Volátil	10,64 ± 0,22
Cinzas	1,57 ± 0,04
Fibras	35,64 ± 0,92
Proteína	7,29 ± 0,49

\* Base úmida \*\* Base seca

O Bagaço de Maçã possui um 89,36% de umidade em base úmida, por se tratar de um resíduo de fruta possuiu um alto teor de umidade, sendo esta atribuída

pela água livre do bagaço. A água contida nos alimentos pode ser de três tipos: livre, estrutural e de constituição. Dessa forma, a água livre é aquela que não se liga a nenhuma estrutura molecular e que está em maior fração nos alimentos e por isso, é de fácil eliminação. Este valor se aproxima com o reportado por Wu et al. (2014), umidade no bagaço de maçã fresco é de 81,3%.

A determinação da composição de umidade em base seca também é importante, pois desta, depende a preservação do material. A composição em base seca foi de 6,15% de umidade. Segundo Chand et al. (2014), observa-se valores médios de 2 a 4 % de umidade em base seca de bagaço de maçã.

A determinação das cinzas fornece a indicação da matéria mineral presente na amostra, por meio do aquecimento a altas temperaturas. Todas as substâncias voláteis são eliminadas e a matéria orgânica se transforma em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Outros íons orgânicos podem se volatilizar e a cinza pode conter cátions como cálcio, potássio, sódio, magnésio e ferro (SILVA; QUEIROZ, 2012).

O valor médio de cinzas na amostra de bagaço de maçã foi de  $1,57 \pm 0,04\%$ , que comparado com Guerrero et al. (2014) foi de 3,40%. Observa-se que o bagaço de maçã é um resíduo agroindustrial com baixo teor de compostos minerais.

Segundo Guerrero et al. (2014) compostos com baixos teores de cinzas e altos conteúdos de matéria volátil são característicos de compostos lignocelulósicos.

As fibras brutas englobam as frações de celulose, na maior proporção, e lignina insolúvel, sendo a parte dos carboidratos resistentes ao tratamento com ácido e base (SILVA; QUEIROZ, 2012). Dados reportados por Paganini et al. (2005) informam que o teor de fibras de bagaço de maçã é de 20,04%, valor que encontra-se abaixo resultados obtidos nesta caracterização ( $35,64 \pm 0,92\%$ ).

O termo proteína bruta envolve uma quantidade de substâncias com estruturas semelhantes, mas com funções distintas. As proteínas possuem nitrogênio em torno de 16%, o que possibilita o cálculo de determinação de nitrogênio e por fator de conversão, a proteína bruta (SILVA; QUEIROZ, 2012). Neste caso, por meio do método Kjeldahl se determina o nitrogênio orgânico incluindo compostos proteicos e não proteicos, como aminas, amidas, lecitinas, nitrilas e aminoácidos. Segundo Wu et al. (2014), foi confirmado 3,74% de proteína em base seca, valor abaixo da média determinada neste estudo,  $7,29 \pm 0,49\%$ .

### 5.2.3 Análise Elementar

A análise elementar é uma técnica utilizada para a determinação do teor de um elemento em diferentes compostos tipicamente orgânicos.

Os valores de porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio, para o bagaço de maçã estão apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14. Médias nos resultados da análise elementar do bagaço de maçã (BM)**

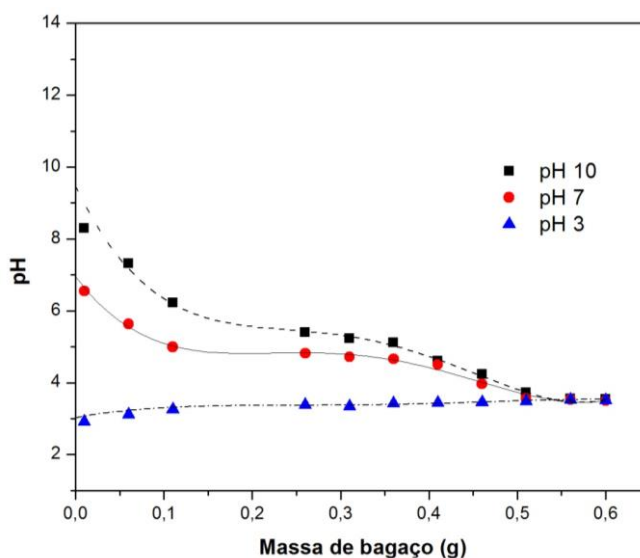
Análise Elementar	%
C (% b.s.)	52,72 ± 0,11
H(% b.s.)	7,71 ± 0,16
N(% b.s.)	1,54 ± 0,11

*b.s. Base Seca feita em triplicata*

A composição elementar do bagaço de maçã segundo Guerrero et al. ( 2014) é de: carbono (47,98%), hidrogênio (6,65%) e nitrogênio (0,78%) o que corrobora uma aproximação aos dados obtidos neste estudo.

### 5.2.4 pH ponto de carga zero (PCZ)

O resultado obtido para o pH no ponto de carga zero do bagaço de maçã pelo método de titulação de massas é apresentado na Figura 14.



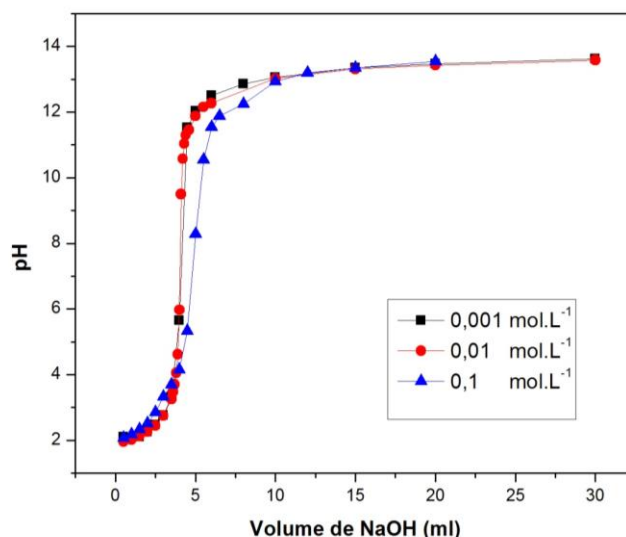
**Figura 14. Determinação do pH (pcz) para o bagaço de maçã método de titulação de massas.**

Este gráfico mostra os valores de pH em função da fração mássica do adsorvente em solução.

O ponto de carga zero do bagaço de maçã pode ser calculado a partir dos resultados da titulação de massa como o valor médio dos três valores de pH assintóticas. O valor foi por tanto de  $3,52 \pm 0,02$ .

A Figura 15 apresenta o segundo método utilizado para verificar o valor de pH ponto de carga zero, no qual utilizou-se diferentes concentrações do eletrólito.

Neste caso precisa-se definir o ponto de interseção das três curvas de titulação potenciométrica para poder determinar o valor de pH no ponto de carga zero. Os resultados apresentados mostram que a curva com concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dificulta um pouco na decisão do valor pois, tem dois pontos que podem conduzir a uma interseção das três curvas, contudo o valor que este método fornece é de  $\text{pH}_{(\text{PCZ})}$  de 3,58 valor próximo ao obtido no método anterior.



**Figura 15. Determinação do pH (pcz) com diferentes concentrações do eletrólito.**

De acordo com Noh e Schwarz (1990), a comparação dos resultados dos métodos de titulação de massas e de variação de concentração do eletrólito permitem evidenciar que o método de titulação de massas é mais vantajoso devido a termos operacionais em expressar os resultados, não se faz necessário as mudanças de concentração no eletrólito e pode se tratar de um procedimento padrão que ainda não se tem desenvolvido.

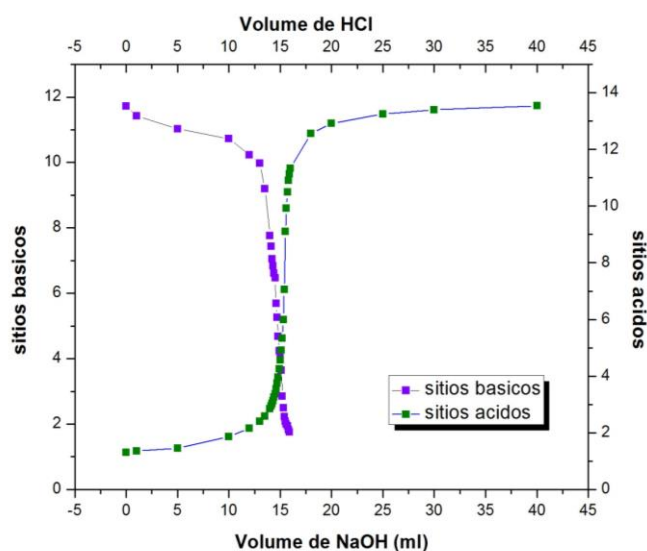
Comparando os dois métodos determinou-se que o potencial de carga zero  $\text{pH}_{(\text{PCZ})}$  corresponde ao valor de 3,5. Isto significa que neste valor de pH a carga

total da superfície do bagaço de maçã é zero, e pode se inferir que a superfície do adsorvente se torna parcialmente negativa ou positiva em função do pH. Por este motivo, valores de pH menores ao  $pH_{(PCZ)}$  3,5 indicam que a carga superficial do bagaço de maçã será positiva e valores de pH maiores do que o  $pH_{(PCZ)}$  3,5 a carga superficial do bagaço de maçã será negativa.

Porém inicialmente os valores de pH determinados para as soluções de corantes, junto com o  $pH_{(PCZ)}$  indicam como a superfície do adsorvente será carregada. Os valores de pH das soluções dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* são de 8,14 e 8,33 respectivamente, indicam que são valores de  $pH > pH_{(PCZ)}$ , ou seja, que a carga da superfície do bagaço de maçã se torna parcialmente negativa ao contato com as soluções dos corantes.

#### 5.2.5 Determinação de sítios ácidos e básicos

A Figura 16 apresenta as curvas de titulação onde pode se observar os pontos experimentais para a determinação dos grupos ácidos e básicos do bagaço de maçã.



**Figura 16. Curva de titulação para a determinação de sítios ácidos e sítios básicos do bagaço de maçã**

Para a avaliação das propriedades ácidas e básicas da superfície do bagaço de maçã foi utilizado o método Boehm que mede a quantidade consumida de ácido e de base pelo adsorvente, esta quantidade adsorvida se determinou por titulação de retorno.

Os resultados apresentados na Figura 16 mostram que existem mais sítios ácidos do que os básicos, que pode ser observado com o aumento na quantidade de base requerida para neutralizar o bagaço, ao mesmo tempo a quantidade de ácido necessária para neutralizar os sítios básicos diminui.

O caráter ácido do bagaço está relacionado com a quantidade e tipo de grupos funcionais ácidos na superfície sólida.

Segundo Rodríguez Estupiñan, Giraldo e Moreno Piraján (2013), a química superficial de um adsorvente é um fator importante na adsorção de um contaminante em solução aquosa, pois define em parte o comportamento do adsorvente frente ao adsorvato.

#### 5.2.6 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR para o Bagaço de Maçã

O espectro FT-IR obtido para o bagaço de maçã *in natura* é apresentado na Figura 17. A análise dos espectros FT-IR confirma a presença ou ausência de alguns grupos funcionais principais. A técnica espectroscópica tem bastante importância química para o processo de adsorção, pois a partir da análise de espectros antes e depois da adsorção é possível inferir os principais grupos funcionais presentes na superfície do bagaço de maçã que podem ser os responsáveis pela união dos corantes.

De acordo com Saygideger et al. (2005) os grupos funcionais das superfícies dos adsorventes afetam diretamente na capacidade de adsorção da biomassa.

O espectro de FT-IR para o bagaço de maçã (Figura 17) revela que os fundamentais constituintes deste adsorvente estão compostos principalmente dos grupos funcionais ( $-OH$ ,  $CH_2-NH$  e  $-CO$ ).



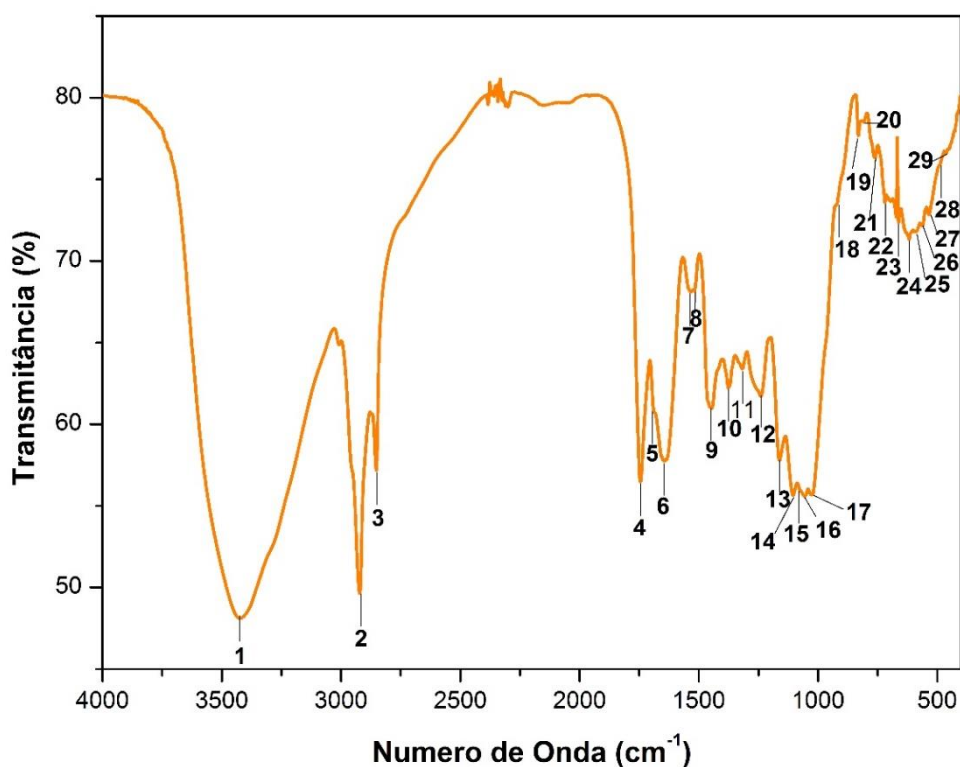


Figura 17. Espectro de infravermelho do bagaço de maçã (BM) antes da adsorção dos corantes.

A Tabela 15 apresenta todas as bandas identificadas no espectro e os possíveis grupos funcionais aos quais podem ser atribuídos, foram identificadas 29 bandas.

A interpretação dos espectros foi feita com auxílio das tabelas de correlação simplificada, utilizando como referência o Pavia et al. (2010) e correlacionou-se com estudos prévios feitos por Chand et al. (2014).

Estudos anteriores de Chand et al. (2014), sobre espectroscopia do infravermelho para bagaço de maçã, informam que os grupos funcionais mais representativos são (-OH) de fenóis, (-NH) na forma ligada de amidas, alcenos alifáticos (CH<sub>2</sub>), grupo carbonila (-CO) e grupo éter (-C-O-).

**Tabela 15. Principais bandas de absorção presentes no bagaço de maçã in natura na região do infravermelho**

Número da Banda	Intervalo de Banda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Possível Constituinte
1	3422	-OH com ligação de H e -NH alongamento	polissacarídeos (celulose), ácidos, metanol
2	2920	estiramento - C - H vibração assimétrica em grupos CH <sub>2</sub>	alquilos, compostos aromáticos (hemicelulose)
3	2851	estiramento - C - H vibração simétrica em grupos CH <sub>2</sub>	alifáticos
4	1745	- C=O	Éster
5	1691	C=N	iminas e oximas
6	1642	grupo carbonila - C=O	carbonila (hemicelulose e lignina)
7	1530	grupos nitro N=O (R-NO <sub>2</sub> ) CN alongamento	amida II, ligação peptídica de proteínas
8	1516	N-H Flexão CN alongamento	amida II
9	1448	grupos nitro N=O (R-NO <sub>2</sub> ), O-H, C-O alongamento	fenólicos, carboxilatos
10	1373	absorção de dobramento C-H flexão	grupos metila CH <sub>3</sub>
11	1316	C-O	Éteres
12	1239	C-O estiramento	ácidos carboxílicos e aril-alquilo ligação éter
13 e 14	1161 e 1104	C-O estiramento	Polissacarídeos
15, 16, 17	1077, 1057, 1025	C-O estiramento	
18	917	dobramento fora do plano aromáticos	
19	831	C-H	Vinil
20	809	deformação CH <sub>2</sub>	Vinil
21	765	CH <sub>3</sub>	grupos metila
22	718	deformação CH <sub>2</sub>	
23	660	CH - CH <sub>2</sub>	Vinil
24	620	vibração de deformação fora do plano C-H	Vinil
25	585	R - CH = CH - CH <sub>3</sub>	alcenos cis
26	561	R - CH = CH - CH <sub>3</sub>	alcenos
27	530	C = CH	Alcenos
28	483	R - CH =CH - R	Alcenos
29	461	R - CH = CH <sub>2</sub>	Vinil

### 5.2.7 Microscopia eletrônica de Varredura MEV

A morfologia da superfície do bagaço de maçã foi verificada mediante a microscopia eletrônica de varredura (MEV), e foi feita para o bagaço de maçã antes e depois da adsorção dos corantes. Os resultados são mostrados nas Figuras 18 (a, b) e 19 (a, b).

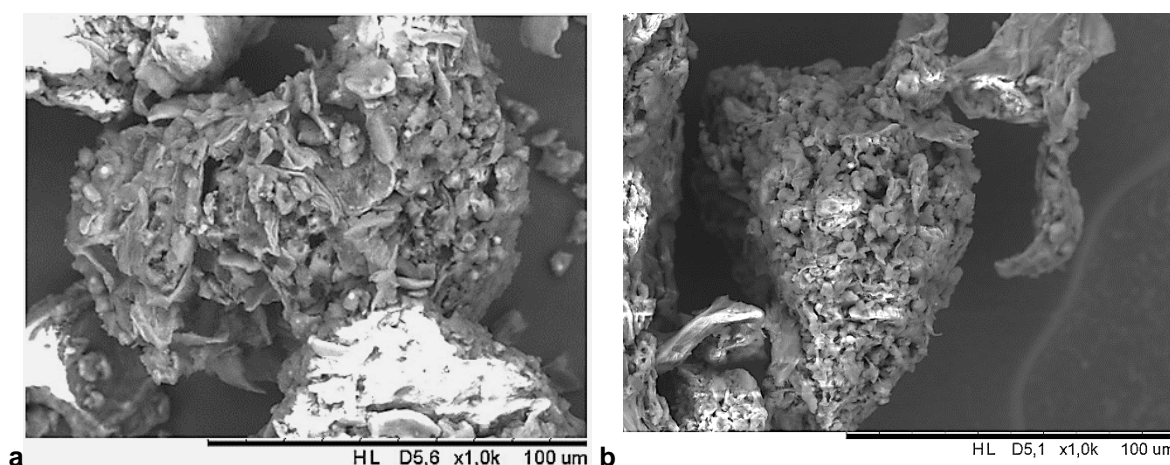


Figura 18. (a) Micrografias do bagaço de maçã (BM) com amplificação de 1000 X tamanho de partícula 0,125 mm antes de adsorção (b) depois da adsorção do corante *Reactive Red 195*.

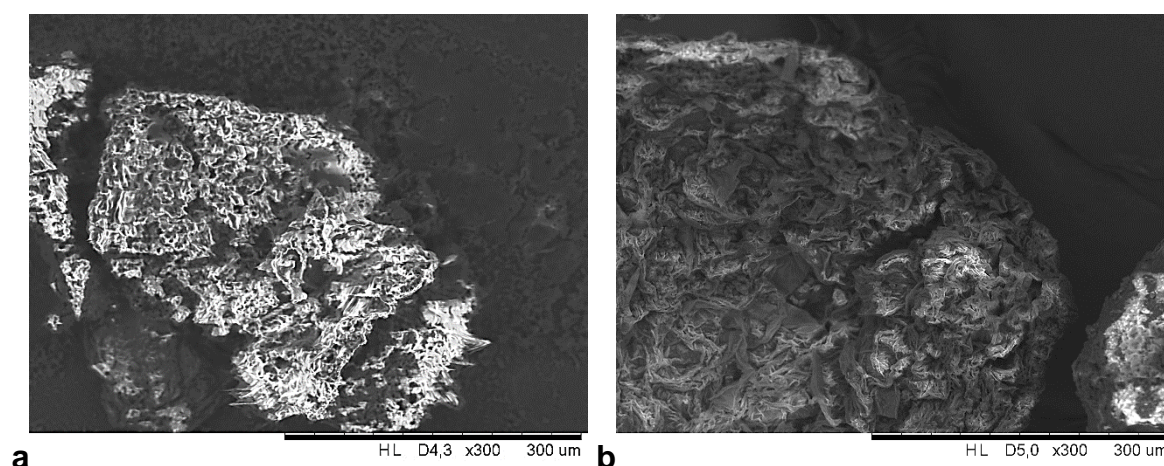


Figura 19. (a) Micrografias do bagaço de maçã (BM) com amplificação de 300 X tamanho de partícula 0,125 mm antes de adsorção (b) depois da adsorção do corante *Reactive Blue 203*.

Observa-se que a superfície do bagaço de maçã, em forma natural, sem contato com a solução dos corantes em diferentes ampliações, é de natureza porosa, Figura 18 (a) e a Figura 19 (a). As micrografias possibilitam a visualização de uma

quantidade de poros, inferindo assim uma boa capacidade de adsorção para este adsorvente.

As Figuras 18 (b) e 19 (b) possibilitam observar que a superfície do bagaço de maçã já não se encontra tão descoberta pois se atribui que os poros do bagaço de maçã foram ocupados pelas moléculas do corante.

No apêndice C apresenta-se quatro micrografias do bagaço de maçã a primeira em forma natural com amplificação de 1000 vezes que deixa observar natureza porosa e as outras depois do contato com a solução dos corantes com amplificações de 1000, 400 e 300 vezes respectivamente, estas últimas ajudam a observar as superfícies cobertas do bagaço de maçã.

#### 5.2.8 Análise Textural

O resultado da área superficial específica,  $S_{BET}$ , pelo método BET para o bagaço de maçã, em dois tamanhos de partícula, são apresentados na Tabela 16. Ao empregar o método de cálculo Barret-Joyner-Halenda (BJH) foram também estimados os valores de volume total e diâmetro médio do poro.

**Tabela 16. Caracterização física de bagaço de maçã pelos métodos BET e BJH.**

Amostra (mm)	Área superficial específica BET ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Volume total de poro ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Diâmetro médio de poro Å
0,25	1,980	$2,135 \times 10^{-3}$	15,657
0,125	2,088	$2,770 \times 10^{-3}$	15,906

A partir da Tabela 16 pode-se observar que há um pequeno aumento na área superficial ao diminuir o tamanho de partícula, por tanto a área superficial do tamanho de partícula de 0,125 mm incrementa em 5,45% comparado com o tamanho de 0,25 mm.

Valores reportados por Chand et al. (2014) apresentam menor área superficial para bagaço de maçã  $0,7129 m^2 \cdot g^{-1}$ , e maior diâmetro do poro 22,0 Å. Comparado com os resultados pode-se inferir que depende da variedade da maçã pois esta não é reportada no estudo.

A partir dos valores do diâmetro médio de poro pode-se inferir que é um material com predominância de microporos, pois de acordo com a classificação da

IUPAC, os materiais porosos são classificados segundo seu diâmetro em microporosos com valores menores do que 2 nm.

### 5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

#### 5.3.1 Influência do pH, temperatura da solução e granulometria do adsorvente na capacidade de adsorção.

Na eliminação de corantes por adsorção num sistema de batelada existem vários fatores que afetam o processo, tais como: pH da solução, concentração inicial de corante, tempo de contato entre o corante e o adsorvente, massa de adsorvente, tamanho de partícula do adsorvente, velocidade de agitação e temperatura, pois, estes fatores determinam a capacidade do adsorvente para adsorver certos compostos. Para se estudar os efeitos de fatores que afetam a adsorção de corantes em sistema batelada, os planejamentos fatoriais podem ser empregados para tais fins. Os planejamentos fatoriais permitem um estudo simultâneo dos fatores sobre uma determinada resposta e podem ainda, eleger quais fatores são mais importantes na otimização de um processo em particular. A otimização de um processo de adsorção de corantes pode auxiliar no desenvolvimento em escala industrial (PAVAN et al., 2007).

Para o estudo da influência das variáveis independentes na capacidade de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* por bagaço de maçã foi realizado um planejamento experimental fatorial completo  $2^3$  incluindo seis pontos axiais e quatro repetições no ponto central totalizando 18 ensaios. As variáveis independentes estudadas foram pH, temperatura da solução e granulometria do adsorvente. Os outros fatores como massa de adsorvente, velocidade de agitação e concentração inicial do corante foram fixadas em 1 g, 150 rpm e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente. A matriz do delineamento experimental Tabela 17 apresenta todos os tratamentos utilizados para o estudo do processo de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* mostrando as variáveis codificadas, reais e as respostas porcentagem de remoção de cada corante em sistema de batelada.

Tabela 17. Matriz do delineamento experimental para o estudo do processo de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* pelo bagaço de maçã, mostrando as variáveis codificadas e reais e respostas.

Tratamento	Variáveis codificadas			Variáveis reais			Resposta	
	pH	T	G	pH	T (°C)	Granulometria (mm)	%Remoção RB	%Remoção RR
1	-1,00	-1,00	-1,00	2,80	24,00	0,24	88,42	80,45
2	-1,00	-1,00	1,00	2,80	24,00	0,94	83,99	52,69
3	-1,00	1,00	-1,00	2,80	36,00	0,24	95,14	94,30
4	-1,00	1,00	1,00	2,80	36,00	0,94	69,51	54,89
5	1,00	-1,00	-1,00	5,20	24,00	0,24	74,35	70,95
6	1,00	-1,00	1,00	5,20	24,00	0,94	22,58	14,22
7	1,00	1,00	-1,00	5,20	36,00	0,24	85,92	81,77
8	1,00	1,00	1,00	5,20	36,00	0,94	24,56	20,13
9	-1,68	0,00	0,00	1,98	30,00	0,59	91,54	84,64
10	1,68	0,00	0,00	6,02	30,00	0,59	61,91	40,27
11	0,00	-1,68	0,00	4,00	19,91	0,59	84,15	59,53
12	0,00	1,68	0,00	4,00	40,09	0,59	75,24	64,39
13	0,00	0,00	-1,68	4,00	30,00	0,125	90,87	84,86
14	0,00	0,00	1,68	4,00	30,00	1,18	28,57	21,73
15 (C)	0,00	0,00	0,00	4,00	30,00	0,59	62,38	53,90
16 (C)	0,00	0,00	0,00	4,00	30,00	0,59	66,70	49,93
17 (C)	0,00	0,00	0,00	4,00	30,00	0,59	65,60	51,69
18 (C)	0,00	0,00	0,00	4,00	30,00	0,59	58,99	50,98

RB *Reactive Blue 203* e RR *Reactive Red 195*

Conforme as condições utilizadas no processo de adsorção, a porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203* variou entre 22,58% e 95,14% e a porcentagem de remoção do corante *Reactive Red 195* variou entre 14,22% e 94,30%. Estes valores apresentam as menores e maiores porcentagens de remoção para os tratamentos 6 e 3, respectivamente.

Os tratamentos que apresentaram os cinco melhores resultados na remoção de corante por bagaço de maçã foram: tratamentos 3, 9, 13, 1 e 7 para a remoção do corante *Reactive Blue 203* com valores de (95,14%; 91,54%; 90,87%; 88,41%; 85,92%) e tratamentos 3, 13, 9, 7 e 1 para a remoção do corante *Reactive Red 195* com valores de (94,30%; 84,86%; 84,64%; 81,77%; 80,45%). Evidencia-se que as porcentagens de remoção são consideravelmente altas para os dois corantes. Observa-se também que os pontos centrais para as duas respostas, apresentam uma pequena variação da porcentagem de remoção o que indica uma boa reprodutibilidade do processo.

A partir dos valores anteriormente citados (Tabela 17) foi feita uma análise estatística, obtendo a estimativa dos efeitos dos fatores avaliados no processo de adsorção de corantes e suas interações, os seus respectivos erros e a análise de variância para a variável dependente, porcentagem de remoção corante.

Na Tabela 18 podem-se observar os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, as interações com parâmetros significativos e não significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes, bem como o valor de p, para a variável de resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue* 203. Na análise das estimativas dos efeitos foram considerados os fatores significativos para o intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ). Os fatores que foram significativos a este intervalo de confiança encontram-se em negrito.

**Tabela 18. Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue* 203.**

Fatores	Efeitos	Erros efeitos	$t_{\text{calc}}$	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
<b>Média</b>	<b>63,63</b>	<b>3,25</b>	<b>19,61</b>	<b>0,00000</b>	<b>63,63</b>	<b>3,25</b>
<b>pH (L)</b>	<b>-26,28</b>	<b>3,52</b>	<b>-7,47</b>	<b>0,00007</b>	<b>-13,14</b>	<b>1,76</b>
pH (Q)	7,46	3,66	2,04	0,07570	3,73	1,83
Temperatura (°C) (L)	-1,35	3,52	-0,38	0,71181	-0,67	1,76
<b>Temperatura (°C) (Q)</b>	<b>9,56</b>	<b>3,66</b>	<b>2,61</b>	<b>0,03094</b>	<b>4,78</b>	<b>1,83</b>
<b>Granulometria (mm) (L)</b>	<b>-36,31</b>	<b>3,52</b>	<b>-10,32</b>	<b>0,00001</b>	<b>-18,15</b>	<b>1,76</b>
Granulometria (mm) (Q)	-4,57	3,66	-1,25	0,24679	-2,28	1,83
pH (L) X T(L)	5,33	4,60	1,16	0,28005	2,66	2,30
<b>pH (L) X G (L)</b>	<b>-20,77</b>	<b>4,60</b>	<b>-4,52</b>	<b>0,00196</b>	<b>-10,38</b>	<b>2,30</b>
T (L) X G (L)	-7,70	4,60	-1,67	0,13265	-3,85	2,30

**Fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ).**

A remoção de corante *Reactive Blue* 203 por bagaço de maçã (Tabela 18) foi fortemente influenciada pelos fatores pH, granulometria do adsorvente e pela temperatura do sistema. Pode-se observar que os fatores estatisticamente significativos com  $p < 0,05$  foram: efeito linear (L) pH e (L) granulometria, o efeito quadrático (Q) da temperatura, bem como, a interação entre os fatores pH (L) x G (L). Portanto pode-se dizer que os termos lineares e quadrático dos fatores independentes pH, granulometria e temperatura respectivamente, foram capazes de produzir variações apreciáveis na resposta, neste caso a porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue* 203 foi afetado por todas estas variáveis independentes.

De acordo com Rodrigues e Lemma (2009), para verificar a qualidade do ajuste do modelo é necessário realizar Análise de Variância (ANOVA).

A Tabela 19 apresenta a análise de variância para a variável resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203*, considerando-se o delineamento proposto no planejamento.

**Tabela 19. Análise de Variância para a resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203***

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor
<b>pH (L)</b>	<b>2358,644</b>	<b>1</b>	<b>2358,644</b>	<b>55,8135</b>	<b>0,000071</b>
pH (Q)	175,830	1	175,830	4,1607	0,075699
Temperatura (°C) (L)	6,194	1	6,194	0,1466	0,711809
<b>Temperatura (°C) (Q)</b>	<b>288,766</b>	<b>1</b>	<b>288,766</b>	<b>6,8332</b>	<b>0,030936</b>
<b>Granulometria (mm) (L)</b>	<b>4501,302</b>	<b>1</b>	<b>4501,302</b>	<b>106,5161</b>	<b>0,000007</b>
Granulometria (mm) (Q)	65,981	1	65,981	1,5613	0,246788
pH (L) X T(L)	56,722	1	56,722	1,3422	0,280051
<b>pH (L) X G(L)</b>	<b>862,639</b>	<b>1</b>	<b>862,639</b>	<b>20,4130</b>	<b>0,001955</b>
T (L) X G (L)	118,436	1	118,436	2,8026	0,132646
Resíduo	338,075	8	42,259		
Total	8821,703	17			

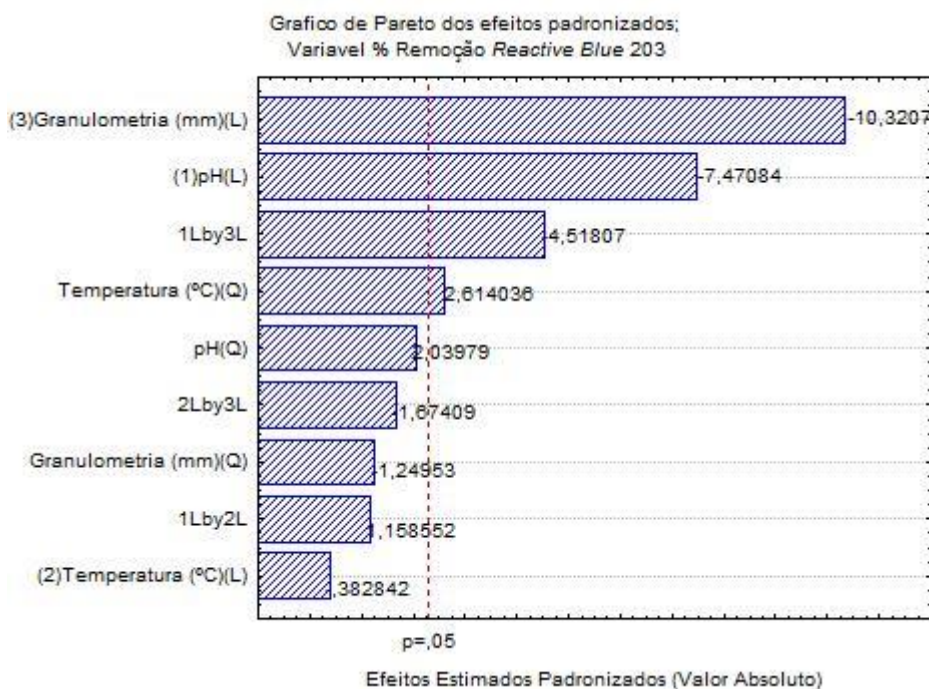
$R^2 = 0,96168$ ;  $F_{\text{tab}, 9;8;0,05} = 3,39$

O modelo para a remoção de corante *Reactive Blue 203* foi significativo ( $p < 0,033$ ) e apresentou coeficiente de determinação  $R^2$  0,9617, indicando que 96,17% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo proposto. A significância entre as médias é ainda comprovada pelo valor de  $F_{\text{calc}}$ , que neste caso foi muito superior ao valor tabelado, evidenciando a diferença significativa entre as médias dos tratamentos.

O diagrama de Pareto (Figura 20) para a resposta remoção de corante *Reactive Blue 203* por bagaço de maçã mostra a significância dos efeitos sobre a resposta analisada.

As barras horizontais deste diagrama são construídas com os valores dos efeitos, estas contêm um caráter descritivo que mostra a contribuição de cada efeito sobre a remoção de corante *Reactive Blue 203* por bagaço de maçã. Neste diagrama pode-se observar novamente a significância dos efeitos granulometria (L), pH (L), interação pH x Granulometria (L) e temperatura (Q).



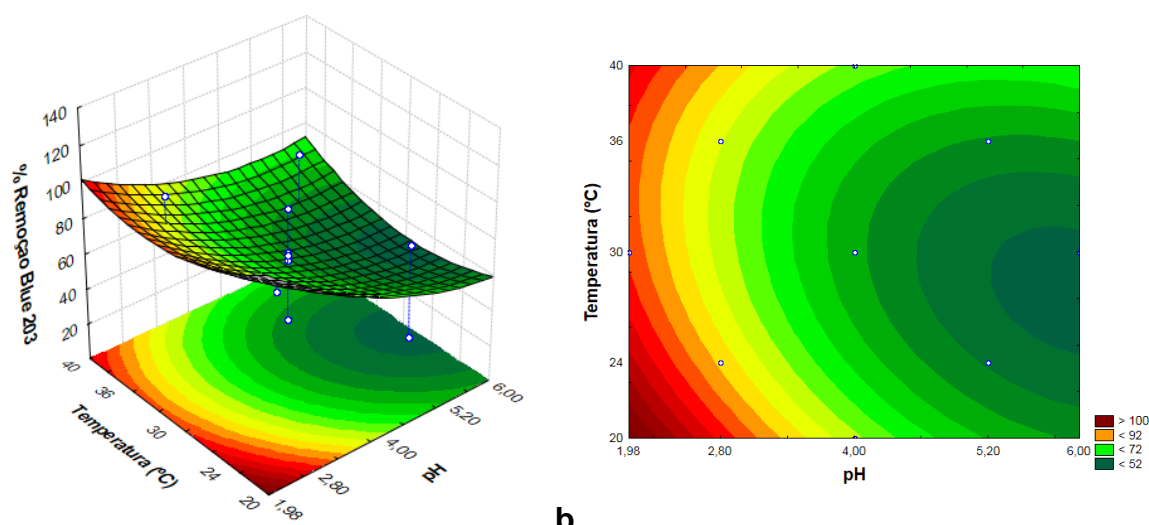


**Figura 20. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados em  $p=0,05$  resposta percentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203*.**

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e o modelo quadrático que representa a percentagem de remoção de corante *Reactive Blue 203* por bagaço de maçã é dado pela equação 38. Neste caso a variável granulometria (G) foi mantida fixa no ponto central.

$$\text{Remoção}(\%) = 63,635 - 13,142x + 3,728x^2 - 0,673y + 4,778y^2 + 2,663xy \quad (38)$$

Onde,  $x$  é igual a pH e  $y$  é igual a temperatura. A Figura 21 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta percentagem de remoção de corante *Reactive Blue 203*, em função dos parâmetros temperatura e pH, neste caso a variável granulometria (G) foi mantida fixa no ponto central.



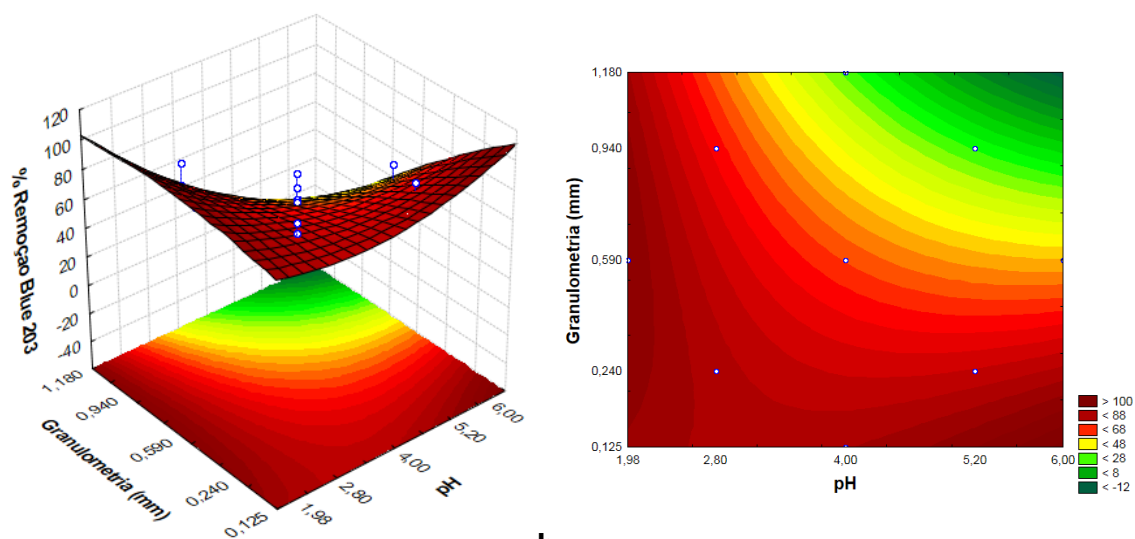
**a** **b**  
**Figura 21.** Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203* em função da temperatura e do pH.

A partir da Figura 21 é possível observar que a porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203* aumenta com valores de pH baixos. O fator temperatura produz uma variação na resposta sendo significativa em valores baixos (20°C) diminui com valores médios (30°C) e incrementa de novo a valores altos (40°C).

A Equação 39 é a equação do modelo quadrático em função das variáveis codificadas granulometria e pH para a variável resposta porcentagem de remoção de corante *Reactive Blue 203*.

$$\text{Remoção (\%)} = 63,635 - 13,142x + 3,728x^2 - 18,155y - 2,284y^2x - 10,384xy \quad (39)$$

Onde,  $x$  é igual a pH e  $y$  é igual a granulometria. A Figura 22 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para os parâmetros granulometria e pH, para a variável resposta porcentagem de remoção de corante *Reactive Blue 203* em função dos parâmetros granulometria e pH, neste caso a variável temperatura (T) foi mantida fixa no ponto central.



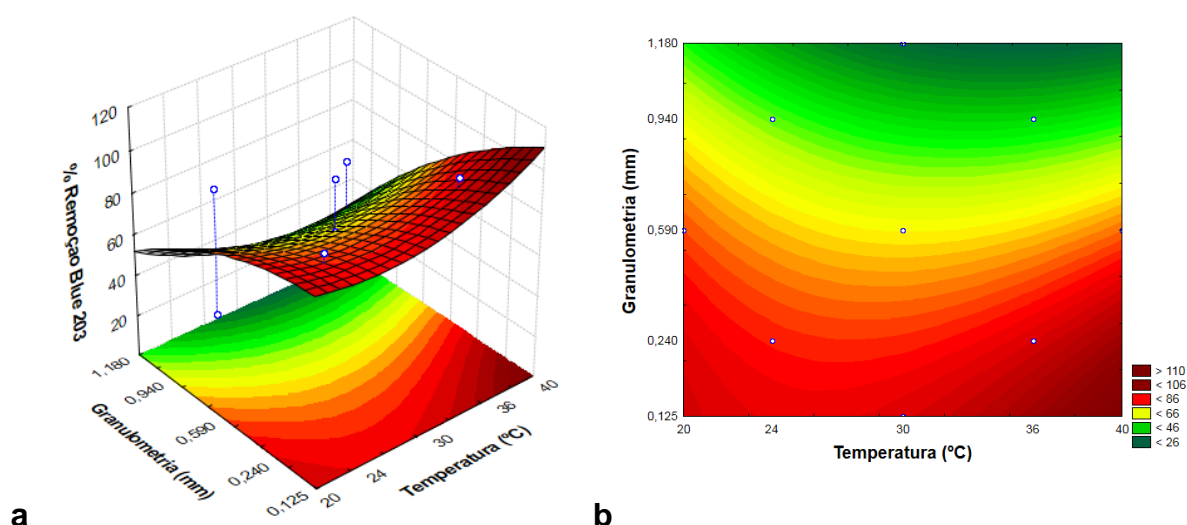
**a** **b**  
**Figura 22.** Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203* em função da granulometria e do pH.

Observa-se que na Figura 22 a resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203* é significativa com valores de pH baixos e valores de tamanho de partícula menores (0,125 mm), ainda os outros tamanhos (0,24 e 0,59 mm) apresentam uma boa resposta porcentagem de remoção de cor. A interação destas duas variáveis produz uma superfície maior obtendo uma alta porcentagem de remoção.

A Equação 40 é a equação do modelo para a variável resposta porcentagem de remoção de corante *Reactive Blue 203* em função das variáveis codificadas granulometria e temperatura.

$$\text{Remoção (\%)} = 63,635 - 0,673x + 4,777x^2 - 18,155y - 2,284y^2xy - 3,847xy \quad (40)$$

Onde,  $x$  é igual a temperatura e  $y$  é igual a granulometria. A Figura 23 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta porcentagem de remoção de corante *Reactive Blue 203* em função dos parâmetros granulometria e temperatura, neste caso a variável pH foi mantida fixa no ponto central



**Figura 23.** Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203* em função da granulometria e da temperatura.

A análise da Figura 23 indica que a resposta porcentagem de remoção de corante *Reactive Blue 203* é fortemente influenciada por valores de granulometria baixos, sendo evidente que os melhores resultados são em tamanhos de partículas de até 0,25 mm. A porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203* na faixa da temperatura estudada é variável pois evidencia-se maiores resultados na faixa de altas temperatura assim como a faixa de baixas temperaturas observando-se que a temperaturas intermediárias a resposta diminui.

A Tabela 20 apresenta análise estatística contendo os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, as interações com parâmetros significativos e não significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes, bem como o valor de  $p$ , para a variável de resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Red 195*. Na análise das estimativas dos efeitos foram considerados os fatores significativos para o intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ). Os fatores que tem significância encontram-se em negrito.

**Tabela 20. Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Red* 195.**

Fatores	Efeitos	Erros efeitos	t <sub>calc</sub>	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	51,67	1,86	27,77	0,00000	51,67	1,86
pH (L)	-24,88	2,02	-12,33	0,00000	-12,44	1,01
pH (Q)	7,22	2,10	3,44	0,00879	3,61	1,05
Temperatura (°C) (L)	6,00	2,02	2,97	0,01778	3,00	1,01
Temperatura (°C) (Q)	6,86	2,10	3,28	0,01127	3,43	1,05
Granulometria (mm) (L)	-42,72	2,02	-21,18	0,00000	-21,36	1,01
Granulometria (mm) (Q)	0,74	2,10	0,35	0,73398	0,37	1,05
pH (L) X T(L)	0,17	2,64	0,06	0,95145	0,08	1,32
<b>pH (L) X G(L)</b>	<b>-12,80</b>	<b>2,64</b>	<b>-4,86</b>	<b>0,00126</b>	<b>-6,40</b>	<b>1,32</b>
T (L) X G(L)	-4,14	2,64	-1,57	0,15490	-2,07	1,32

Fatores estatisticamente significativos (p<0,05).

A partir da Tabela 20 observa-se que para a resposta remoção do corante *Reactive Red* 195 por bagaço de maçã os fatores estatisticamente significativos com p<0,05 foram: efeito linear (L) pH e (L) granulometria o efeito linear da temperatura foi também significativo com um valor de p<0,017 os termos quadráticos (Q) das variáveis pH e temperatura foram significativos com valores de p<0,008 e de p<0,011, respectivamente. A análise estatística também mostrou que a interação entre os fatores pH (L) x G (L) foi significativa (p<0,001). Por tanto, os termos lineares de todos os fatores pH, granulometria e temperatura, e os termos quadráticos das variáveis pH e temperatura foram capazes de produzir variações apreciáveis na resposta, neste caso a porcentagem de remoção do corante *Reactive Red* 195 foi afetado por todas as variáveis independentes.

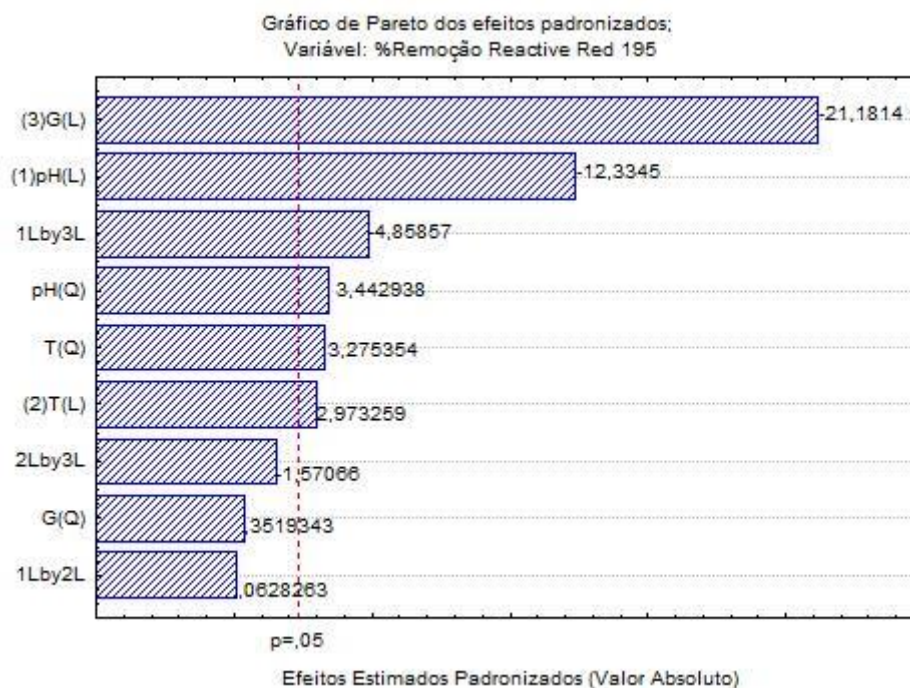
A Tabela 21 apresenta a análise de variância com todos os valores para a variável resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Red* 195 considerando-se o delineamento proposto no planejamento.

**Tabela 21. Análise de Variância para a resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Red* 195.**

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor
pH (L)	2113,079	1	2113,079	152,1399	0,000002
pH (Q)	164,638	1	164,638	11,8538	0,008786
Temperatura (°C) (L)	122,783	1	122,783	8,8403	0,017782
Temperatura (°C) (Q)	149,001	1	149,001	10,7279	0,011266
Granulometria (mm) (L)	6231,355	1	6231,355	448,6523	0,000000
Granulometria (mm) (Q)	1,720	1	1,720	0,1239	0,733978
pH (L) X T(L)	0,055	1	0,055	0,0039	0,951446
<b>pH (L) X G(L)</b>	<b>327,861</b>	<b>1</b>	<b>327,861</b>	<b>23,6057</b>	<b>0,001258</b>
T (L) X G (L)	34,264	1	34,264	2,4670	0,154903
Resíduo	111,112	8	13,889		
Total	9209,783	17			

R<sup>2</sup> = 0,98794; F<sub>tab, 9;8;0,05</sub> = 3,39

A análise de variância ANOVA Tabela 21 para a resposta remoção de corante *Reactive Red 195* mostrou alto coeficiente de determinação, 98,80% indicando que 98,80% da variabilidade dos dados podem ser explicadas pelo modelo proposto. O valor de  $F_{\text{calc}}$ , que neste caso foi bem superior ao valor tabelado, e o alto valor de  $R^2$  sugere que esse modelo é adequado para avaliar o comportamento da porcentagem de remoção do corante frente a variação de todos os parâmetros pH, temperatura e granulometria.



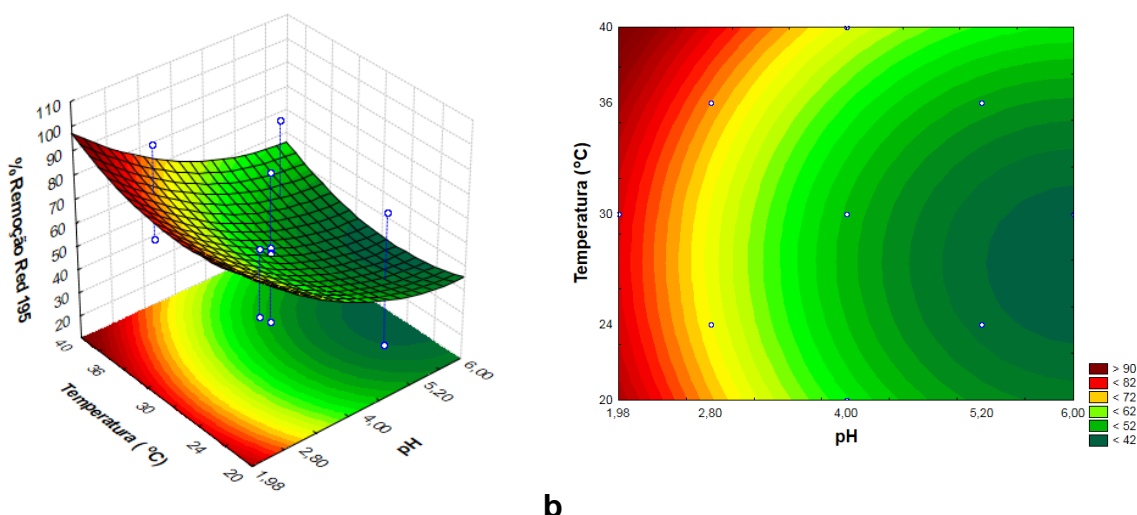
**Figura 24. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados em  $p= 0,05$   
Resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Red*  
195.**

A Figura 24 apresenta o diagrama de Pareto para a resposta remoção de corante *Reactive Red 195*. As barras do diagrama são construídas com os valores dos efeitos, contendo um caráter descritivo, que mostra a contribuição de cada fator sobre a remoção do corante *Reactive Red 195* por bagaço de maçã. Observa-se que os efeitos significativos são: granulometria (L), pH (L), interação pH x Granulometria (L), pH (Q) temperatura (Q) e temperatura (L). Nota-se que a granulometria tem uma contribuição maior sobre a remoção do corante, seguida pelo pH e temperatura.

A Equação 41 descreve a expressão numérica pelo modelo em função das variáveis codificadas temperatura e pH para a variável resposta porcentagem de remoção de corante *Reactive Red 195*.

$$\text{Remoção}(\%) = 51,673 - 12,439x + 3,608x^2 + 2,998y + 3,432y^2 + 0,082xy \quad (41)$$

Onde,  $x$  é igual a pH e  $y$  é igual a temperatura. A Figura 25 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta porcentagem de remoção de corante *Reactive Red 195* em função dos parâmetros temperatura e pH, neste caso a variável granulometria (G) foi mantida fixa no ponto central



**a** **b**  
**Figura 25.** Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Red 195* em função da temperatura e do pH.

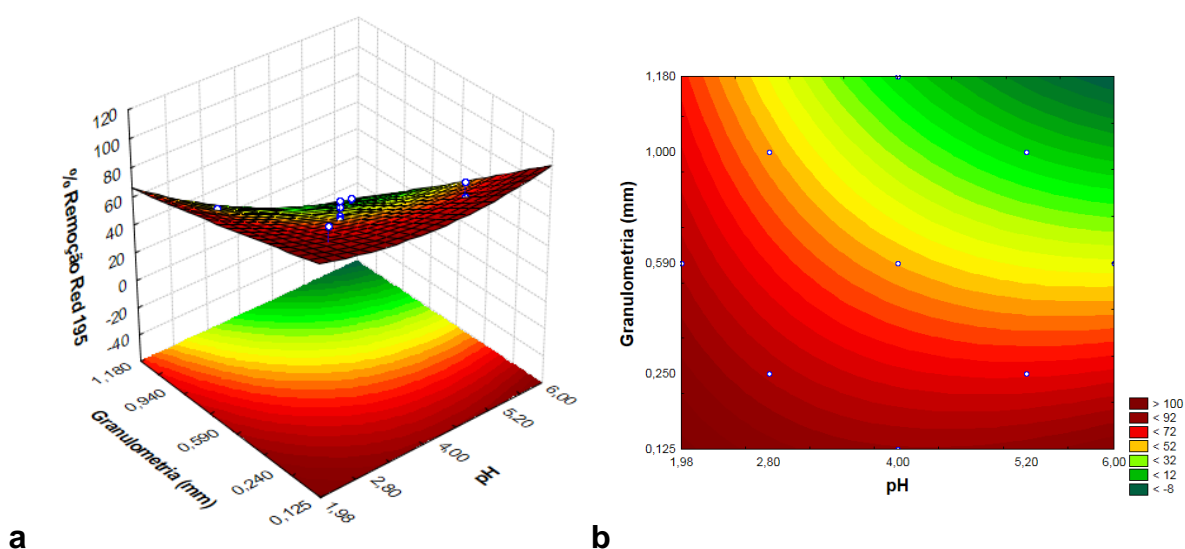
De acordo com a Figura 25 observa-se que a porcentagem de remoção do corante *Reactive Red 195* aumenta com valores de pH baixos e valores de temperatura altos (40 °C).

A Equação 42 é a equação do modelo em função das variáveis codificadas granulometria e pH para a variável resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Red 195*.

$$\text{Remoção}(\%) = 51,673 - 12,439x + 3,608x^2 - 21,361y + 0,369y^2x - 6,402xy \quad (42)$$



Onde,  $x$  é igual a pH e  $y$  é igual a granulometria. A Figura 26 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta porcentagem de remoção de corante *Reactive Red 195* em função dos parâmetros granulometria e pH, neste caso a variável temperatura (T) foi mantida fixa no ponto central



**Figura 26.** Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Red 195* em função da granulometria e do pH.

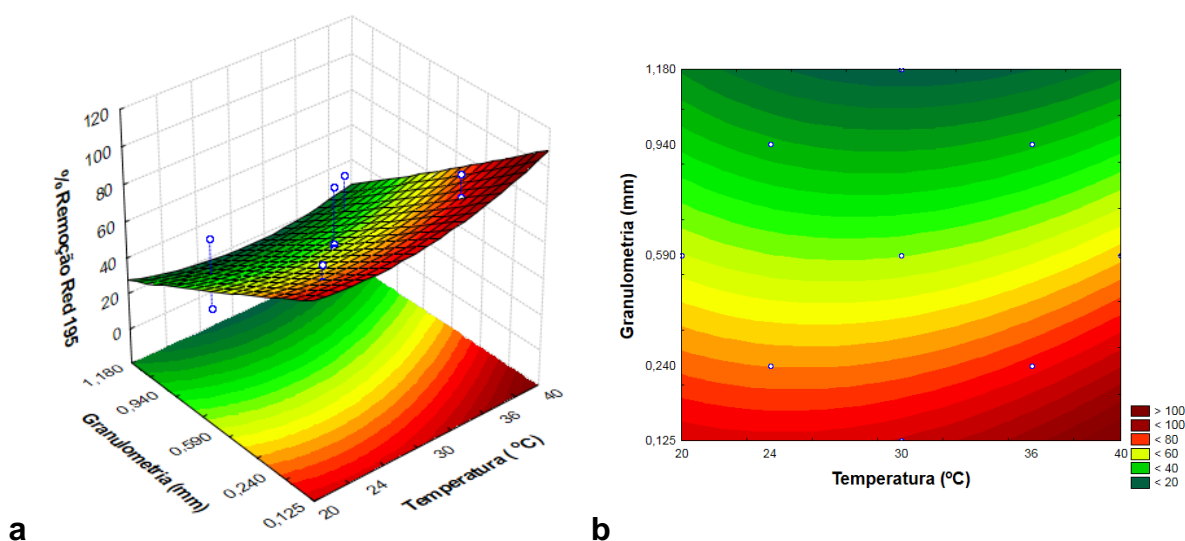
Observa-se que na Figura 26 a resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Red 195* é significativa com valores de pH baixos e valores de tamanho de partícula (0,125 mm).

A Equação 43 é a equação do modelo para a variável resposta porcentagem de remoção de corante *Reactive Red 195* em função dos fatores granulometria e temperatura

$$\text{Remoção (\%)} = 51,673 - 2,998x + 3,432x^2 - 21,361y - 0,369y^2y - 2,069xy \quad (43)$$

Onde,  $x$  é igual a temperatura e  $y$  é igual a granulometria. A Figura 27 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para porcentagem de remoção de corante *Reactive Red 195* em função dos parâmetros granulometria e temperatura, neste caso a variável pH foi mantida fixa no ponto central.





**Figura 27.** Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Red 195* em função da granulometria e da temperatura.

A análise da Figura 27 indica que a resposta porcentagem de remoção de corante *Reactive Red 195* é fortemente influenciada por valores de granulometria baixos (0,125 mm), e valores altos de temperatura (40 °C).

A Influência dos fatores pH, tamanho de partícula e temperatura nos processos de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* sobre bagaço de maçã podem ser analisados por quimiometria. Estes processos podem ser otimizados por este tipo de metodologia.

A temperatura é um indicador da natureza da adsorção este fator ajuda a prever se o processo é exotérmico ou endotérmico. Se a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, a adsorção é caracterizada por um processo endotérmico. Isto pode ser devido ao aumento da mobilidade das moléculas de corante e um aumento do número de locais ativos para a adsorção com o aumento da temperatura. Por outro lado, considerando-se que exista uma diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura indica que a adsorção é um processo exotérmico. Isto pode ser devido ao aumento de temperatura que provoca uma diminuição das forças de adsorção entre as espécies de corantes e os locais ativos na superfície do adsorvente (SALLEH et al. 2011).

A eficiência da adsorção é dependente do pH da solução, uma vez que a variação do pH leva à variação do grau de ionização da molécula por adsorção e as propriedades da superfície do adsorvente. De outro lado é importante conhecer o potencial de carga zero pH ( $pH_{PCZ}$ ), que para o bagaço de maçã foi o valor de 3,5. Isto

significa que neste valor de pH a carga total da superfície do bagaço de maçã é zero, pode se inferir que a superfície do adsorvente se torna parcialmente negativa ou positiva em função do pH. Por este motivo, valores de pH menores ao pH<sub>(PCZ)</sub> 3,5 neste caso pH igual a 2 indicam que a carga superficial do bagaço de maçã será carregada positivamente, ao contato com as soluções dos corantes e por tanto provavelmente o processo de adsorção ocorra pela atração de grupos aniônicos do corante.

O efeito do tamanho de partícula do adsorvente é outro parâmetro importante no processo físico-químico porque o tamanho de partícula irá alterar a capacidade de adsorção do adsorvente (YAGUB et al., 2014).

A partir dos resultados obtidos do planejamento experimental, pode-se otimizar o processo de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* por bagaço de maçã fixando as variáveis com influência significativa no processo, sendo elas, pH igual a 2 e granulometria do adsorvente em 0,125mm.

### 5.3.2 Modelagem Cinética de Adsorção

Após a análise estatística da influência das variáveis independentes na capacidade de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* foram definidas as faixas de: pH da solução com valor 2 e tamanho de partícula 0,125 mm.

O tempo de equilíbrio determinado para o processo de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* é apresentado nas Figuras 28 (a- b) e 29 (a- b) respectivamente.

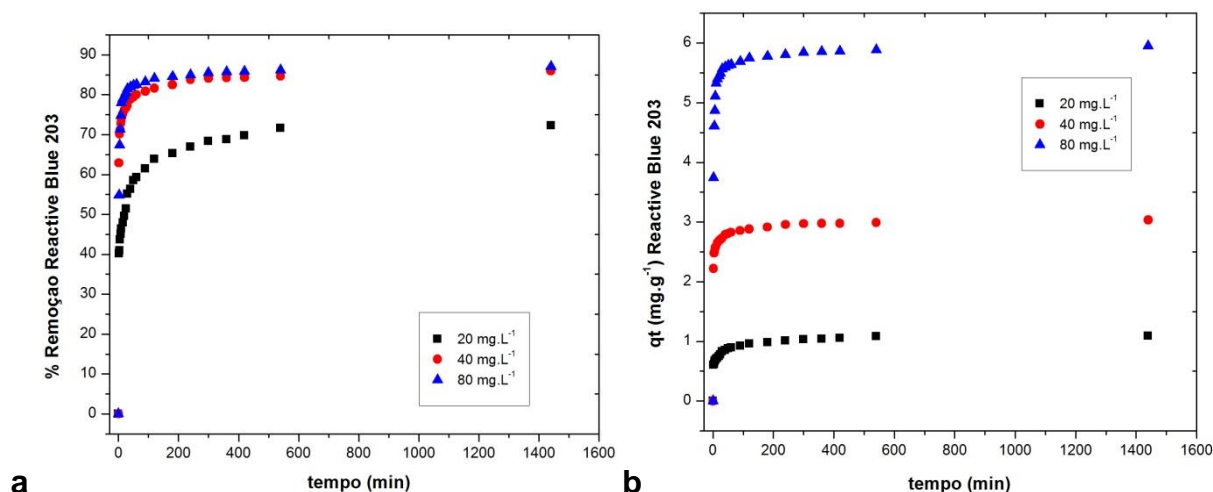


Figura 28. Dados cinéticos de adsorção do corante *Reactive Blue* 203 pelo bagaço de maçã (150 rpm, pH 2, 30°C, 1440 minutos).

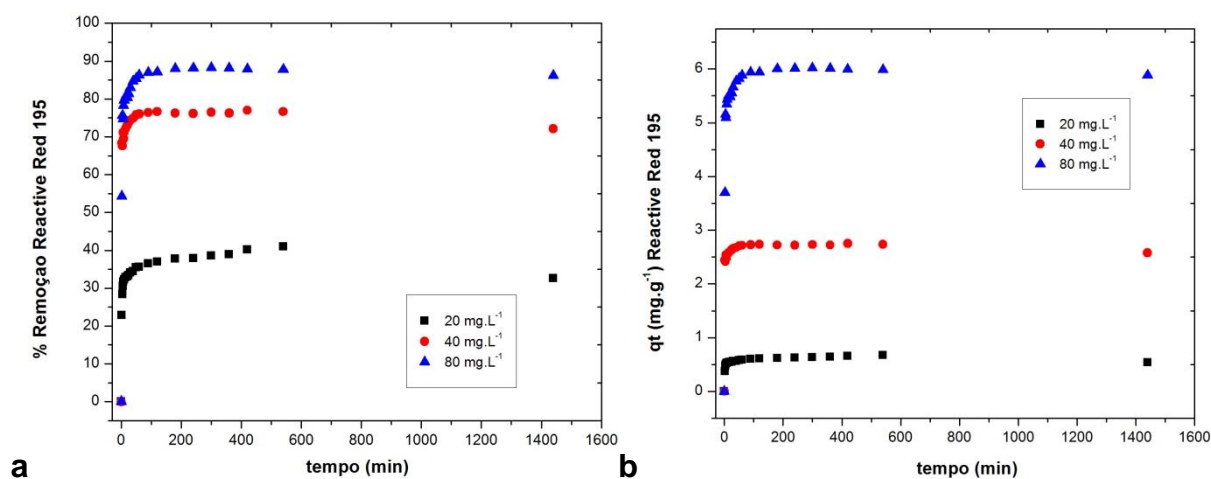


Figura 29. Dados cinéticos de adsorção do corante *Reactive Red* 195 pelo bagaço de maçã (150 rpm, pH 2, 30°C, 1440 minutos).

As figuras 28 (a-b) e 29 (a-b) demonstram que a porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção dos corantes *Reactive Blue* 203 e *Reactive Red* 195 tem um aumento relativamente rápido seguido de uma etapa mais lenta.

A avaliação da cinética de adsorção para o corante *Reactive Blue* 203 se apresenta na Figura 28 (a-b). O tempo de equilíbrio foi estabelecido em 420 minutos (7 horas) para as três concentrações (20, 40, 80 mg.L<sup>-1</sup>) correspondendo a uma porcentagem de remoção de 69,84%; 84,31%; 85,79%, com capacidades de adsorção de 1,054 mg.g<sup>-1</sup>; 2,977 mg.g<sup>-1</sup>; 5,863 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Já para o corante *Reactive Red* 195 Figura 29 (a-b) o tempo de equilíbrio foi estabelecido em 180 minutos (3 horas) para as três concentrações (20, 40, 80 mg.L<sup>-1</sup>) correspondendo a uma porcentagem de remoção de 37,78%; 76,26%; 88,03%

com capacidades de adsorção de  $0,620 \text{ mg.g}^{-1}$ ;  $2,724 \text{ mg.g}^{-1}$ ;  $6,006 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivamente. Este tempo de equilíbrio de 180 minutos foi reportado também por Aksakal e Uzun (2010) para o corante *Reactive Red 195* sobre *Pinus silvestris* L.

Diversos modelos matemáticos podem ser utilizados para testar os dados experimentais e descrever o mecanismo do adsorvato sobre o adsorvente (MAHMOODI et al., 2011).

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de acordo com as equações 14 e 16 na forma linear, estes dados experimentais para os corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* são apresentados nas Figuras 30 (a-b) e 31 (a-b) respectivamente.

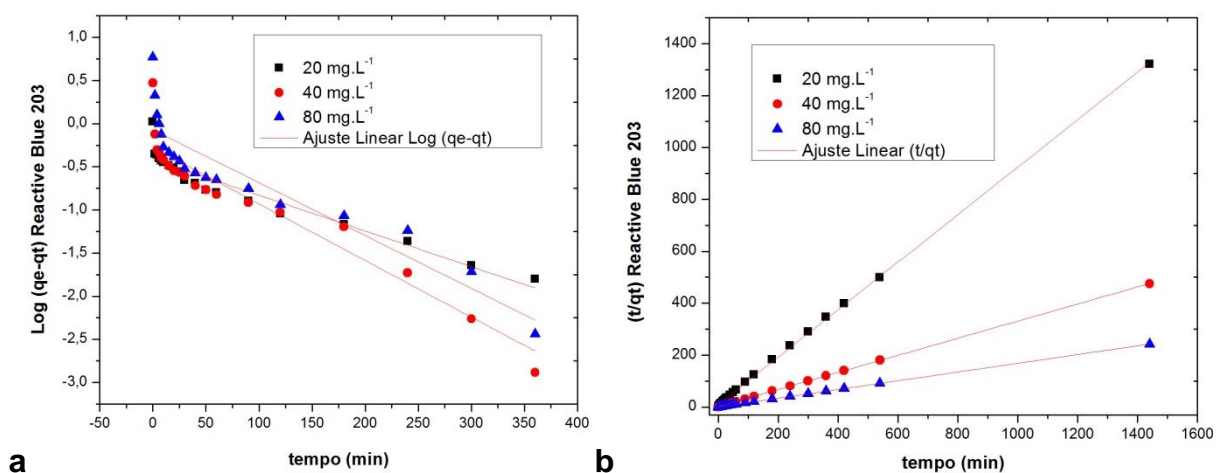


Figura 30. (a) Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem. (b) Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para corante *Reactive Blue 203*

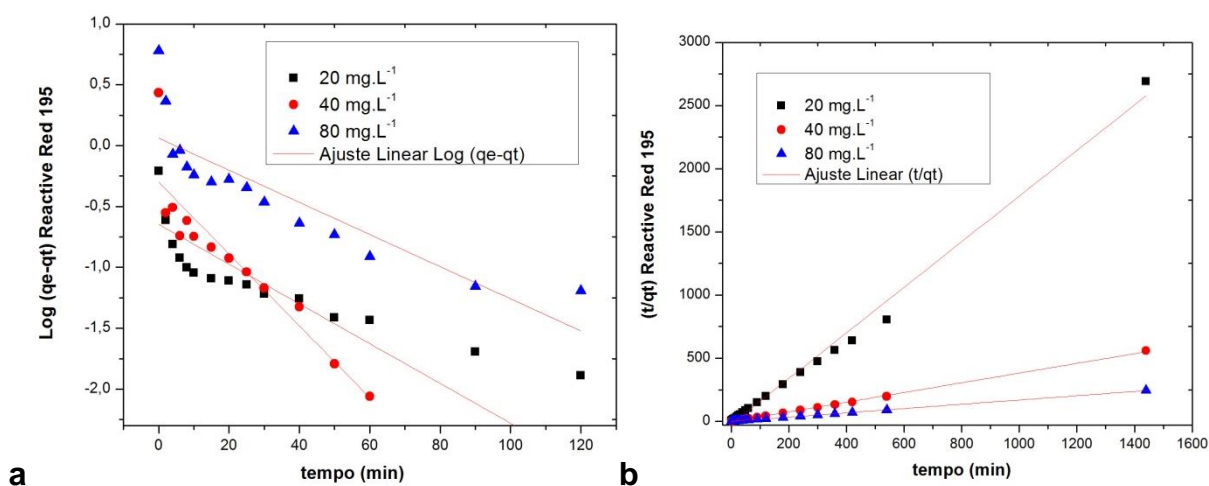


Figura 31. (a) Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem (b) Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o corante *Reactive Red 195*

Nas Tabelas 22 e 23 são apresentados os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os corantes *Reactive Blue* 203 e *Reactive Red* 195 respectivamente.

**Tabela 22. Dados cinéticos de adsorção para o Corante *Reactive Blue* 203, condições experimentais: pH 2, 0,125 mm, 30°C para modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem**

Co (mg.L <sup>-1</sup> )	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	qe,exp (mg.g <sup>-1</sup> )	qe,cal (mg.g <sup>-1</sup> )	k1 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	qe,cal (mg.g <sup>-1</sup> )	k2 (g.mg <sup>1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	1,054	0,3837	-9,4423x10 <sup>-3</sup>	0,9241	1,092	9,002x10 <sup>-2</sup>	0,9996
40	2,997	0,5401	-1,5660 x10 <sup>-2</sup>	0,9168	3,032	8,993x10 <sup>-2</sup>	0,9999
80	5,863	0,8462	-1,4048 x10 <sup>-2</sup>	0,8418	5,945	5,966x10 <sup>-2</sup>	1

**Tabela 23. Dados cinéticos de adsorção para o Corante *Reactive Red* 195, condições experimentais: pH 2, 0,125 mm, 30°C para modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem**

Co (mg.L <sup>-1</sup> )	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	qe,exp (mg.g <sup>-1</sup> )	qe,cal (mg.g <sup>-1</sup> )	k1 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	qe, cal (mg.g <sup>-1</sup> )	k2 (g.mg <sup>1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	0,620	0,1885	3,270 x10 <sup>-2</sup>	0,6808	0,5540	-0,1524	0,9919
40	2,724	0,5011	6,793 x10 <sup>-2</sup>	0,8444	2,6042	-0,08712	0,9992
80	6,006	1,5184	4,620 x10 <sup>-2</sup>	0,7513	5,9066	-0,24269	0,9999

Pode-se verificar na Tabela 22 que o coeficiente de determinação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o corante *Reactive Blue* 203 diferem em grande parte, embora para o modelo de pseudo-primeira ordem ele esteja nas faixas de 0,84 a 0,92, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou uma melhor correlação para adsorção do corante *Reactive Blue* 203 sobre o bagaço de maçã, além disso o valor de  $q_{eq}$  calculado se aproximou ao valor de  $q_{eq}$  experimental.

Na Tabela 23 pode-se verificar que os valores do coeficiente de determinação do modelo de pseudo-primeira ordem para o corante *Reactive Red* 195 são muito baixos, portanto os valores dos coeficientes de determinação que apresentaram melhores resultado foram àqueles do modelo de pseudo-segunda ordem, além disso, os valores de  $q_{eq}$  calculado também se aproximaram mais ao valor de  $q_{eq}$  experimental.

Assim, para os dois corantes *Reactive Blue* 203 e *Reactive Red* 195 o modelo de pseudo-segunda ordem é aquele que descreve os dados experimentais.

### 5.3.3 Isotermas de Adsorção

A avaliação da relação entre a quantidade de corantes adsorvidos e a concentração da solução por unidade de massa de adsorvente a diferentes temperaturas (20, 30, 40, 50 e 60 °C), foram explicadas através da utilização de diferentes isotermas. As Figuras 29 e 30 apresentam os dados de equilíbrio experimentais obtidos para o bagaço de maçã na remoção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195*, respectivamente.

De acordo com Ho e Yuh Shan (2006), para a obtenção das Isotermas de adsorção, o método não linear quando comparado com o linear pode ser melhor para obter os respectivos parâmetros.

As isotermas de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* demonstraram que o processo de adsorção destes corantes pelo bagaço de maçã apresentou uma variação com a temperatura numa faixa de concentrações intermediárias, já a concentrações baixas e altas não apresenta variações significativas, dado que existe uma sobreposição dos dados experimentais que podem ser observados nas Figuras 32 e 33.

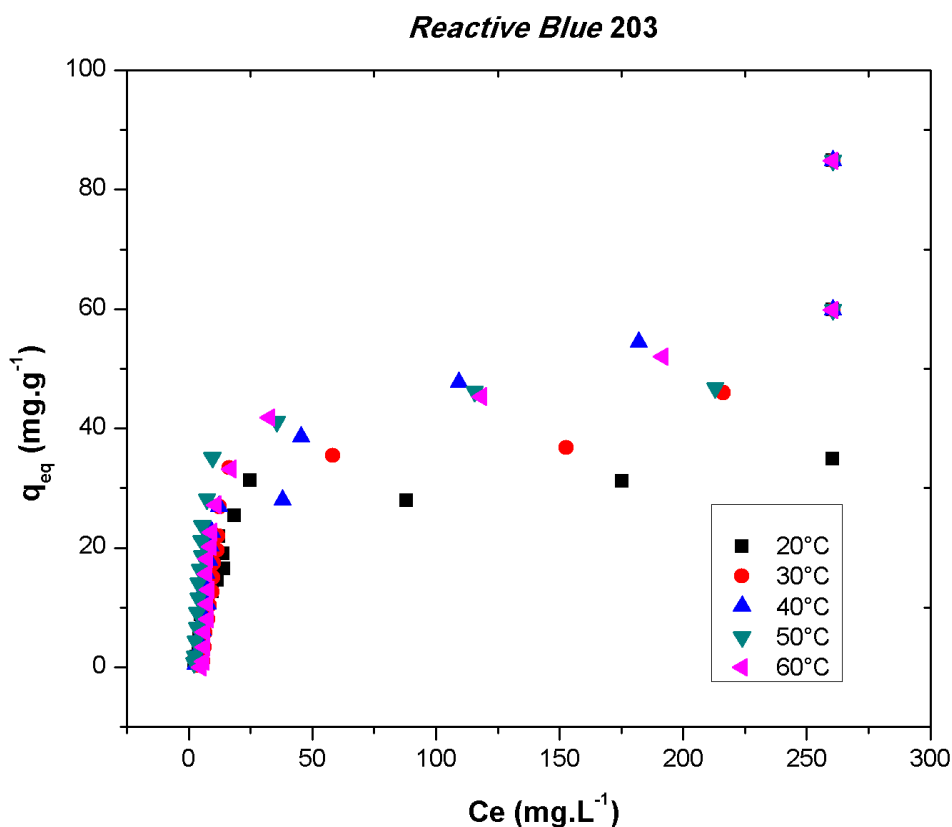
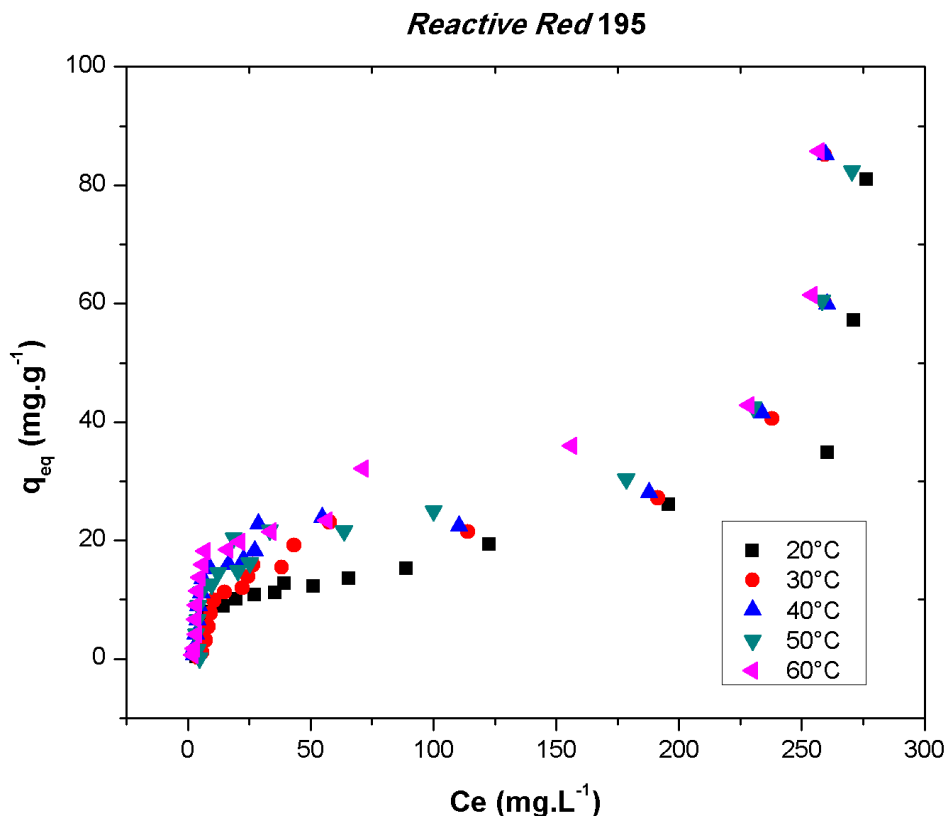


Figura 32. Dados experimentais das isotermas de adsorção do corante *Reactive Blue 203* temperaturas (20, 30, 40, 50, 60°C) ( 0,125 mm, 200 mg,  $C_0=5-600$  mg.L<sup>-1</sup>, pH 2, 150 rpm, 7 horas)



**Figura 33.** Dados experimentais das isotermas de adsorção do corante *Reactive Red 195* temperaturas (20, 30, 40, 50, 60°C) (0,125 mm, 200 mg, Co = 5-600 mg.L<sup>-1</sup>, pH 2, 150 rpm, 3 horas)

O sistema de classificação de (Giles et al., 1960) sugere que a forma das isotermas de adsorção em solução, pode ser utilizada para diagnosticar o mecanismo de adsorção, para se obter informações sobre a natureza física do soluto e a superfície do substrato, e para medir a área superficial específica do substrato. Este sistema mencionado até agora, tem sido o principal uso das isotermas de adsorção em solução, mas tem sido dificultado pela falta de informações sobre o significado detalhado das curvas.

No presente trabalho, na faixa de concentração estudada, as curvas das isotermas para os dois corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* se apresentou crescente, Figuras 32 e 33. E de acordo com a classificação feita por Giles et al. (1960) estas isotermas são características das isotermas da classe H e do subgrupo 3.

Esta classificação ajuda a inferir sobre o tipo de isoterma devido ao fato que os dados experimentais obtidos foram para isotermas de adsorção em solução, diferente das isotermas de Brunauer, Emmet e Teller (1938) que descrevem bem a

adsorção física para sistema de gases mas não podem explicar relativamente bem todos os fenômenos observados.

As isotermas da classe H e do subgrupo 3 se caracterizam porque estabelecem que a adsorção do soluto no adsorvente se produz de maneira rápida, indicando que o soluto tem uma alta afinidade pelo adsorvente. À baixas concentrações a massa do soluto em solução é completa e instantaneamente adsorvida, por esta razão a parte inicial da curva desta isoterma é vertical. As espécies adsorvidas são muitas vezes grandes unidades, como por exemplo, micelas iônicas ou moléculas poliméricas, mas às vezes eles são íons aparentemente únicos que trocam com outros de afinidade muito menor para a superfície, como por exemplo, íons de corantes sulfonados. Já na forma mais extrema da curva, esta é uma linha horizontal que corre após para o eixo vertical. (GILES et al. 1960).

Assim neste estudo pode se inferir que inicialmente as moléculas dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* possuem uma alta afinidade pelo bagaço de maçã, pois a adsorção ocorreu de maneira rápida como pode ser observado nas Figuras 32 e 33 onde a parte inicial da curva das isotermas tem uma forma vertical seguida de uma linha horizontal, portanto se ajustam ao tipo de isotermas H3.

As Figuras 34 (a-e) apresentam os ajustes dos dados de equilíbrio experimentais nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduskevich para o corante *Reactive Blue 203* nas cinco temperaturas 20, 30, 40, 50 e 60 °C respectivamente. As Figuras 35 (a-e) apresentam os ajustes polinomiais dos dados de equilíbrio experimentais no modelo BET para o corante *Reactive Blue 203* nas cinco temperaturas 20, 30, 40, 50 e 60 °C respectivamente.

As Figuras 36 (a-e) representam os ajustes dos dados de equilíbrio experimentais no modelo de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Raduskevich para o corante *Reactive Red 195* nas cinco temperaturas 20, 30, 40, 50 e 60 °C.

As Figuras 37 (a-e) apresentam o ajuste polinomial dos dados de equilíbrio experimentais no modelo BET para o corante *Reactive Red 195* nas cinco temperaturas 20, 30, 40, 50 e 60 °C respectivamente.



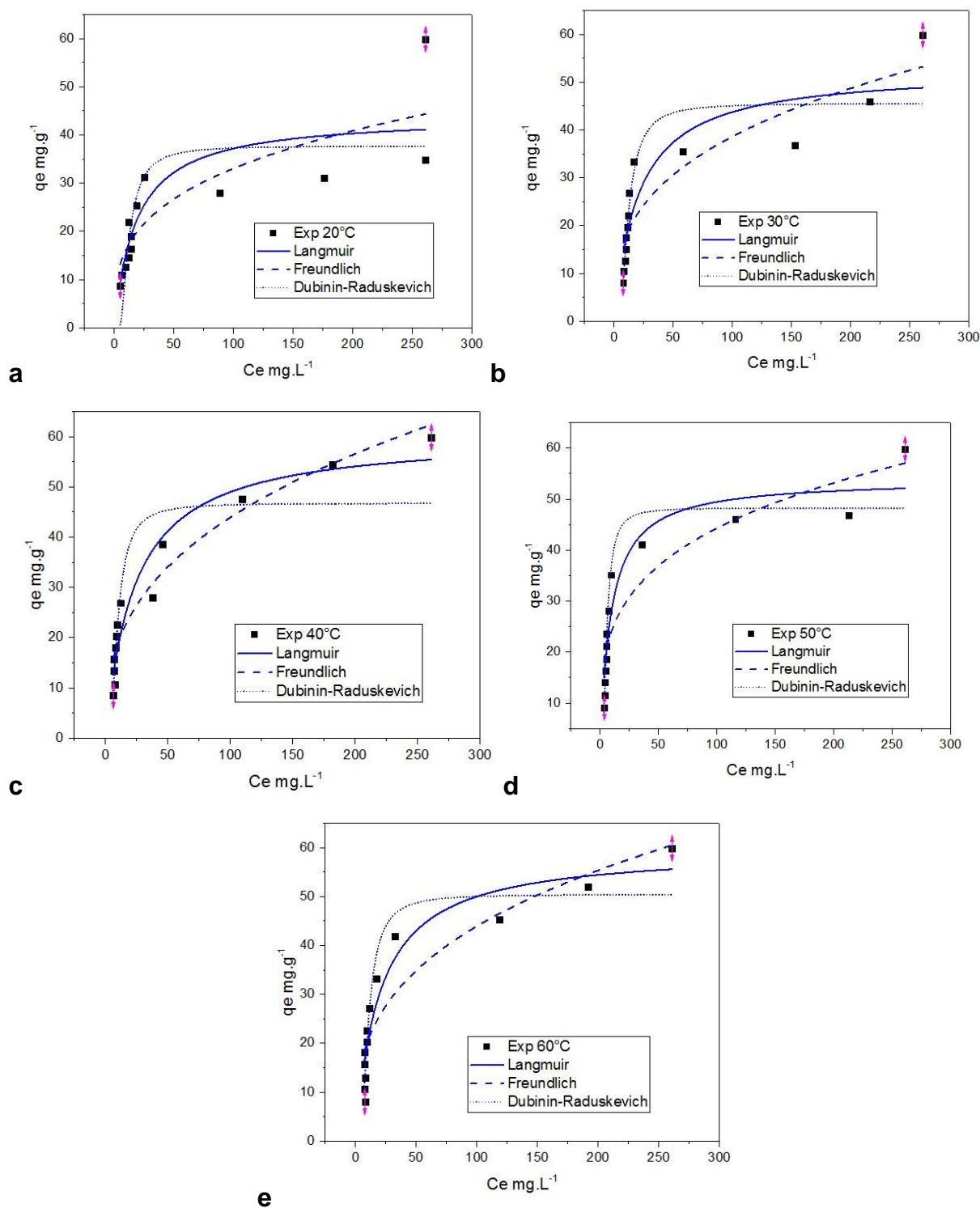


Figura 34. Ajustes dos dados experimentais nas isotermas de Langmuir, Freundlich, e Dubinin-Raduskevich para o corante *Reactive Blue 203* nas temperaturas (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C, (e) 60°C.

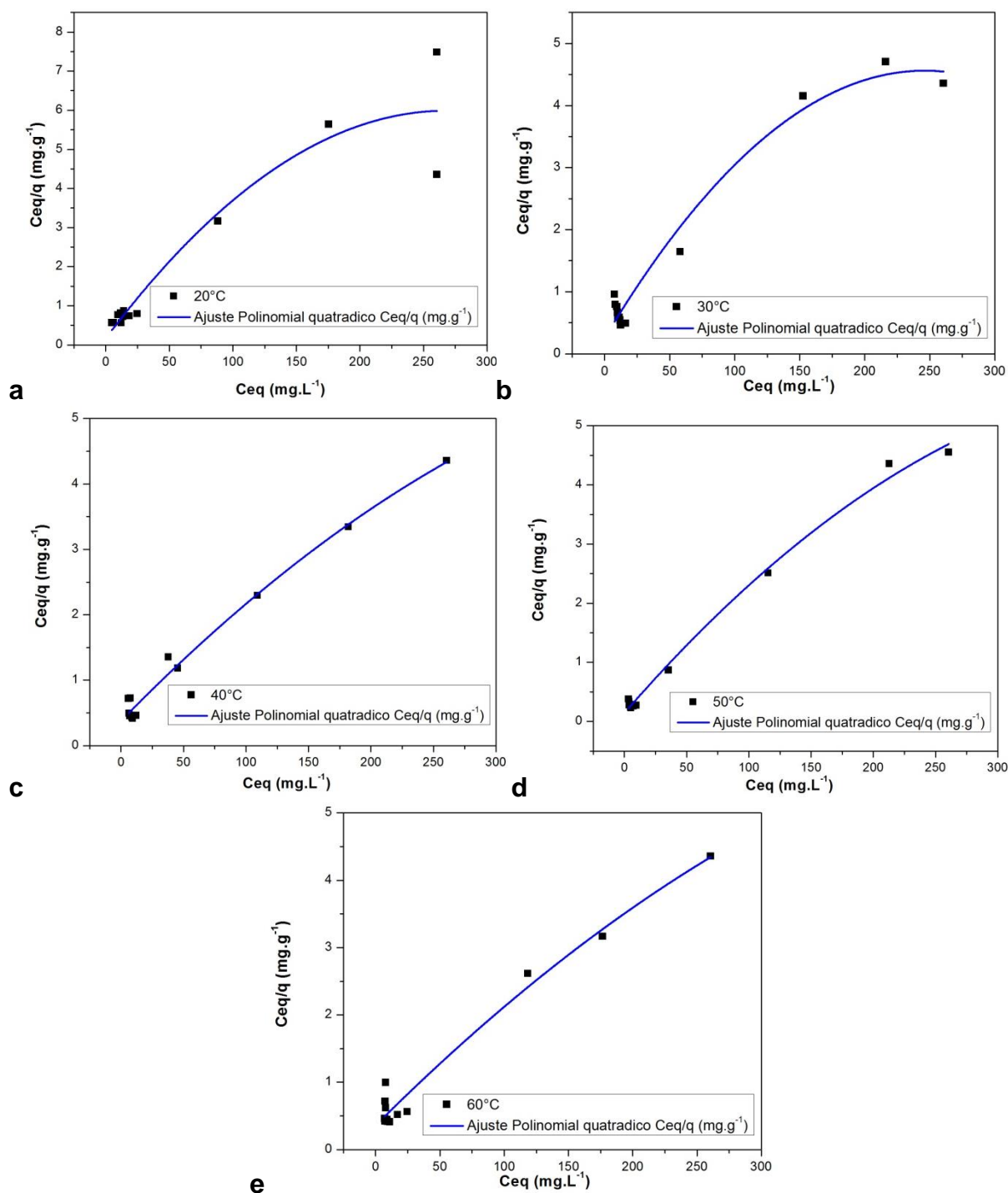


Figura 35. Ajuste polinomial dos dados experimentais na isoterma BET para o corante *Reactive Blue 203* nas temperaturas (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C, (e) 60°C.

Na Tabela 24 são apresentados os parâmetros de equilíbrio e os coeficientes de determinação  $R^2$  para os modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e BET nas diferentes temperaturas para o corante *Reactive Blue 203*.

**Tabela 24. Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e BET para o corante *Reactive Blue 203***

Modelos de Isotermas	Temperatura °C				
	20	30	40	50	60
<b>Langmuir</b>					
$q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	43,9981	52,6557	60,3645	53,8808	59,7040
$K_L$ (mg.L <sup>-1</sup> )	0,0547	0,0491	0,0431	0,1119	0,0515
$R^2_{adj}$	0,6950	0,8160	0,9251	0,9081	0,9051
<b>Freundlich</b>					
$K_F$ (L.mg <sup>-1</sup> )	8,0629	8,2655	8,1613	13,1897	9,4697
$n$	3,2629	2,9864	2,7358	3,7994	3,0001
$R^2_{adj}$	0,7016	0,8077	0,9297	0,8332	0,8419
<b>Dubinin Radushkevich</b>					
$Q_s$ (mg.g <sup>-1</sup> )	37,7434	45,5717	46,7726	48,2782	50,4623
$K_{ad}$	20,2816	17,7765	11,1783	3,8170	11,6483
$E$	0,1570	0,1677	0,2115	0,3619	0,2072
$R^2_{adj}$	0,5988	0,8506	0,8119	0,9258	0,9139
<b>BET</b>					
$K_I$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$1,8483 \times 10^{-3}$	$2,0023 \times 10^{-3}$	$8,4762 \times 10^{-4}$	$1,06136 \times 10^{-3}$	$7,48356 \times 10^{-4}$
$K_s$ (mg.L <sup>-1</sup> )	0,2644	0,1410	$5,3561 \times 10^{-2}$	0,1694	$5,4646 \times 10^{-2}$
$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	22,7403	27,7677	49,4560	40,8720	51,0289
$R^2$	0,9173	0,9768	0,9881	0,9952	0,9757

Pode-se observar na Tabela 24 que para o corante *Reactive Blue 203* as isotermas foram melhores representadas pelo modelo BET, com uma quantidade máxima de adsorção de 51,0289 mg.g<sup>-1</sup> para uma temperatura de 60 °C.

Os coeficientes de determinação  $R^2$  foram melhores para o modelo BET comparado com os outros modelos em todas as temperaturas estudadas.

Os resultados da modelagem das isotermas demonstram que os dados não se ajustam as isotermas de Langmuir e Freundlich mesmo que sejam as isotermas mais comuns.

O modelo BET indica que a adsorção pode ocorrer com formação de multicamadas devido à interação adsorvato-adsorvente.

Na Tabela 25 são apresentados os parâmetros de equilíbrio e os coeficientes de determinação  $R^2$  para os modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e BET nas diferentes temperaturas para o corante *Reactive Red 195*.

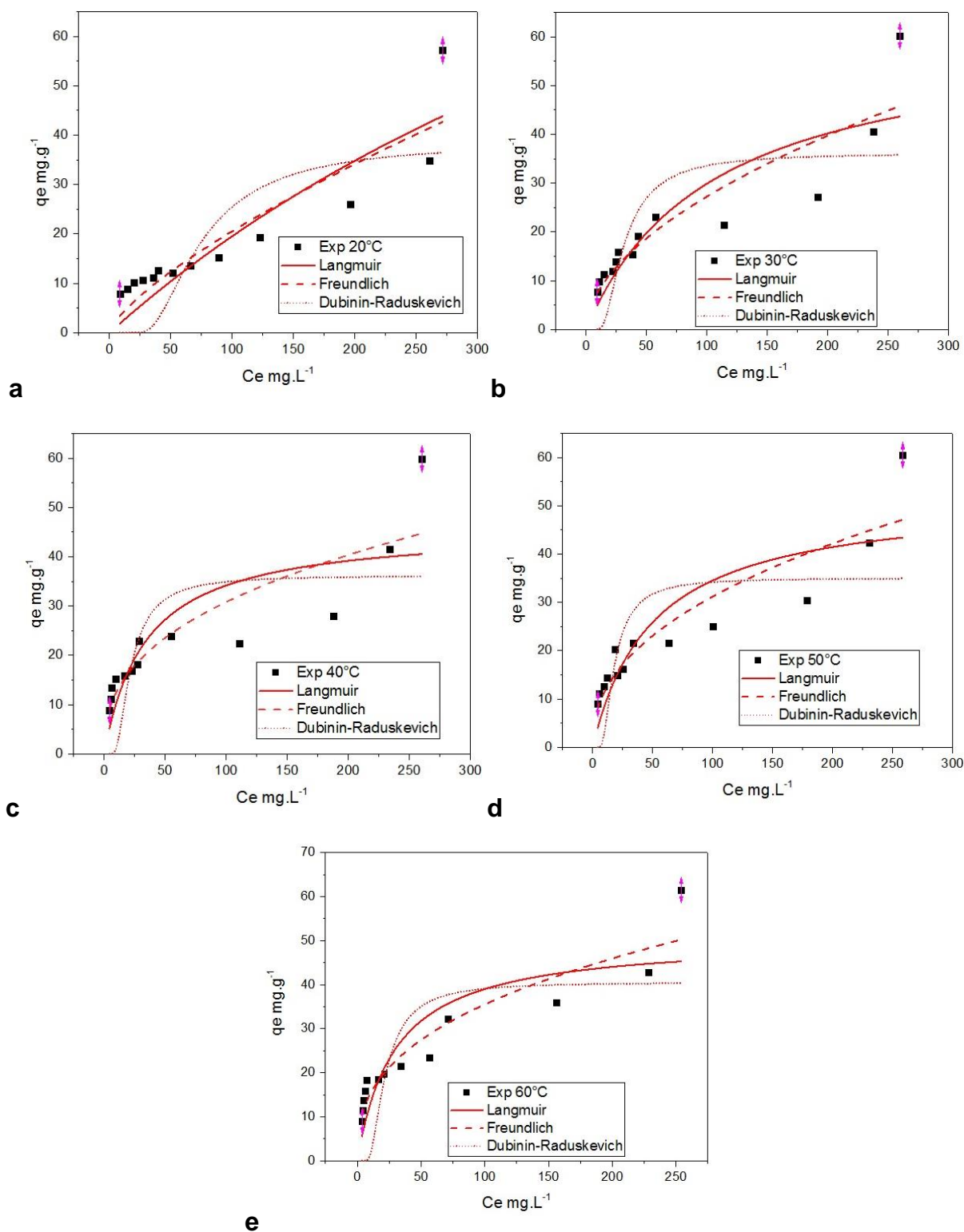


Figura 36. Ajustes dos dados experimentais nas isothermas de Langmuir, Freundlich, e Dubinin-Raduskevich para o corante *Reactive Red 195* nas temperaturas (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C, (e) 60°C.

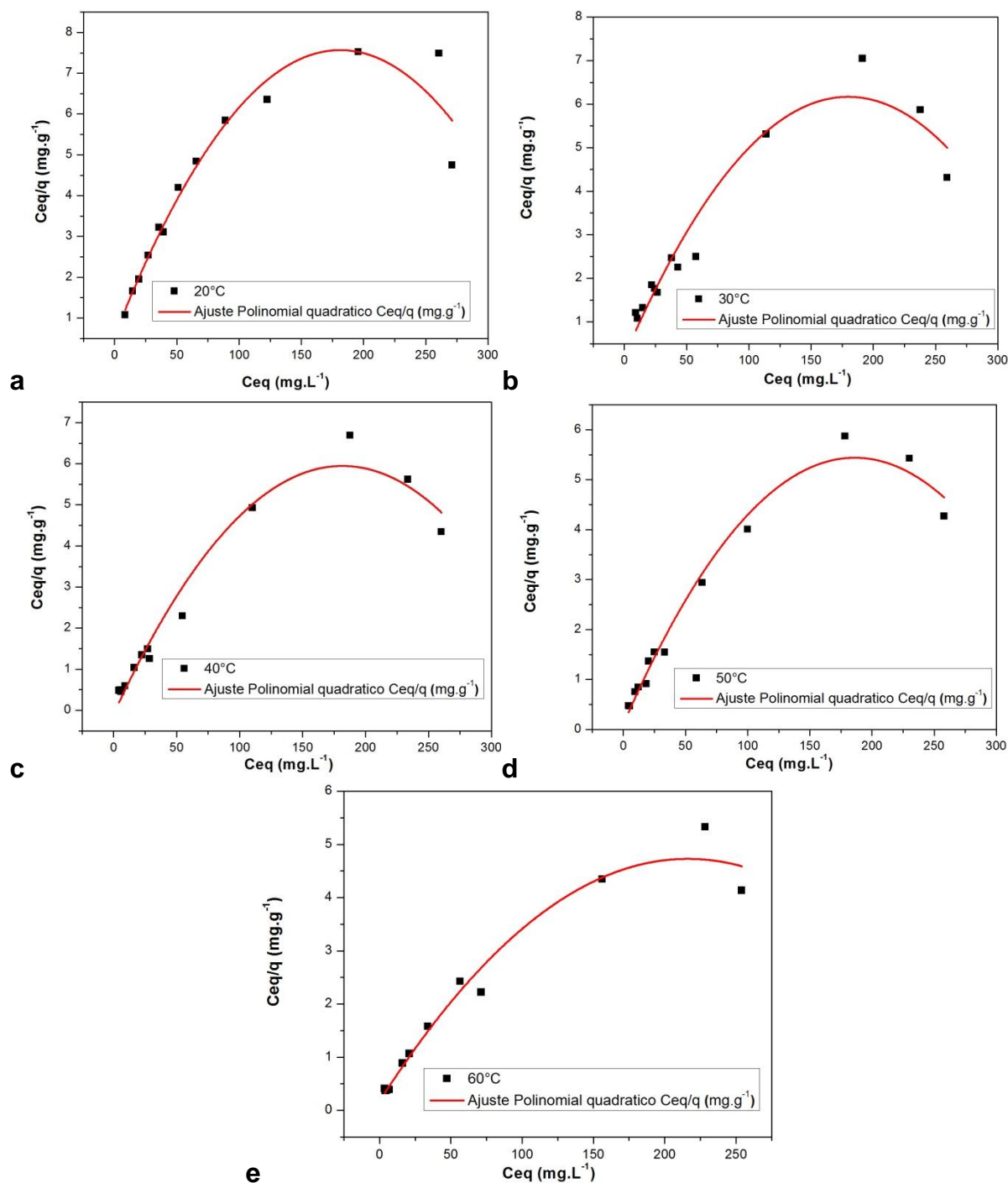


Figura 37. Ajuste polinomial dos dados experimentais na isoterma BET para o corante *Reactive Red 195* nas temperaturas (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C, (e) 60°C.

**Tabela 25. Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e BET para o corante *Reactive Red 195*.**

Modelos de Isotermas	Temperatura °C				
	20	30	40	50	60
<b>Langmuir</b>					
$q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	160,1848	61,3571	45,8766	51,8436	50,5597
$K_L$ (mg.L <sup>-1</sup> )	0,0014	0,0095	0,0293	0,0200	0,0337
$R^2$	0,7709	0,7416	0,6284	0,6997	0,7261
<b>Freundlich</b>					
$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> ) (L.mg <sup>-1</sup> )	0,7018	2,2244	5,1534	4,2202	6,4138
$n$	1,3638	1,8374	2,5735	2,3013	2,6912
$R^2$	0,8060	0,8114	0,7708	0,8317	0,8875
<b>Dubinin Radushkevich</b>					
$q_s$ (mg.g <sup>-1</sup> )	38,6008	36,1779	36,2168	35,0654	40,5505
$K_{ad}$	709,8059	118,7692	54,0668	35,5149	48,7985
$E$	0,0265	0,0649	0,0962	0,1187	0,1012
$R^2$	0,4249	0,4723	0,2779	0,3721	0,2539
<b>BET</b>					
$K_I$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$2,7059 \times 10^{-3}$	$2,7577 \times 10^{-3}$	$2,7630 \times 10^{-3}$	$2,67287 \times 10^{-3}$	$2,29147 \times 10^{-3}$
$K_s$ (mg.L <sup>-1</sup> )	0,1434	0,3434	0,7372	0,5631	0,2513
$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	12,4419	14,8163	15,1526	17,2743	23,2812
$R^2$	0,9434	0,9406	0,9715	0,9834	0,9763

A partir da Tabela 25 pode se inferir que para o corante *Reactive Red 195* as isotermas foram melhores representadas pelo modelo BET. Os coeficientes de determinação  $R^2$  foram melhores para o modelo BET comparado com os outros modelos em todas as temperaturas estudadas.

Os resultados da modelagem das isotermas demonstram que os dados experimentais se ajustam mais ao modelo BET do que aos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Para isoterma BET, pode ocorrer com formação de multicamadas devido à interação adsorvato-adsorvente.

De acordo com a Equação 28  $K_s$  é a constante de equilíbrio de adsorção da primeira camada e  $K_I$  é a constante de equilíbrio de adsorção para as camadas superiores do adsorvato sobre o adsorvente, assim, a equação BET (Equação 28) por adsorção em fase líquida tem três graus de liberdade de  $q_m$ ,  $K_s$  e  $K_I$ , para ser determinada a partir de dados experimentais e estes são observados nas Tabelas 24 e 25 para os corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* respectivamente.

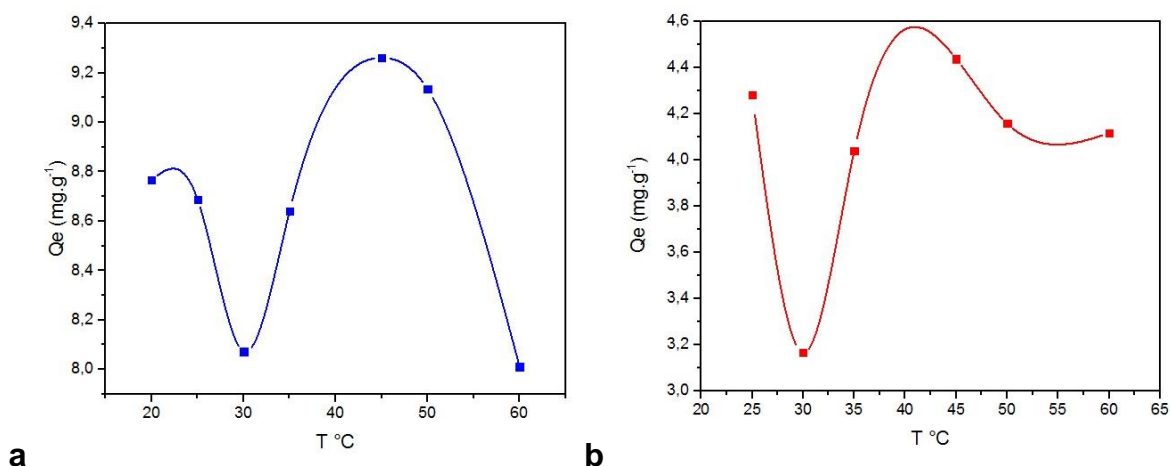
### 5.3.4 Parâmetros Termodinâmicos

No processo de adsorção é de grande utilidade determinar os parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs  $\Delta G$ , a variação de entalpia  $\Delta H$  e de entropia  $\Delta S^\circ$ .

Com a utilização das equações 30 e 31 foi possível obter os valores da energia livre de Gibbs, e a partir da constante de equilíbrio, determinada com o modelo de isoterma BET, utilizou-se a equação de Van't Hoff (equação 32) para determinar a entalpia e a mudança na entropia da adsorção em função da temperatura.

A variação de entalpia  $\Delta H$  e a variação de entropia  $\Delta S$  foi calculada a partir do gráfico de  $\ln = Kb$  versus  $\frac{1}{T}$ .

As Figura 38 (a-b) apresentam o comportamento da temperatura em relação a quantidade de material adsorvido para os corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195*, respectivamente.



**Figura 38. (a) Variação da quantidade de corante *Reactive Blue 203* adsorvido pelo bagaço maçã com a temperatura; (b) Variação da quantidade de corante *Reactive Red 195* adsorvido pelo bagaço maçã com a temperatura.**

De acordo com a Figura 38 (a) pode-se observar claramente a aplicação do princípio de Le-Chatelier que permite prever que um aumento na temperatura faz diminuir a quantidade de material adsorvido, este princípio é válido, porém somente em certas faixas de temperaturas, assim operando num sistema aberto e a pressão

constante, se verifica que a quantidade de material adsorvido diminui com o aumento da temperatura, depois cresce, num valor intermediário, para decrescer novamente a valores maiores.

A partir do efeito da temperatura na quantidade de adsorção do corante *Reactive Blue* 203 foram determinados os parâmetros termodinâmicos para a faixa de 20, 25 e 30 °C e para o *Reactive Red* 195 foram determinados na faixa de 30, 35 e 40 °C. A Figura 39 (a-b) apresenta os gráficos de Van't Hoff dos corantes *Reactive Blue* 203 e *Reactive Red* 195, respectivamente.

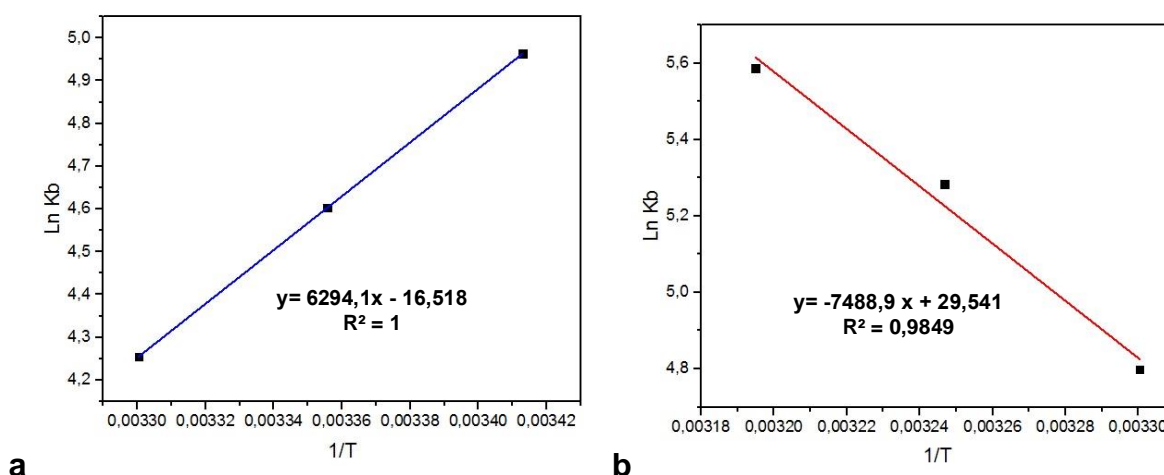


Figura 39. Gráficos de Van't Hoff (a) *Reactive Blue* 203 e (b) *Reactive Red* 195.

As Tabelas 26 e 27 apresentam os parâmetros termodinâmicos dos corantes *Reactive Blue* 203 e *Reactive Red* 195, respectivamente.

Tabela 26. Parâmetros Termodinâmicos da adsorção do corante *Reactive Blue* 203 sobre bagaço de maçã

Temperatura °C	$Kb$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> )
20	143,0566	-12,0911		
25	99,8446	-11,4064	-52,3321	-137,3384
30	70,4053	-10,7177		

A partir da Tabela 26 pode-se observar que a energia livre de Gibbs apresenta valores negativos o que indica que a reação de adsorção é de natureza espontânea e termodinamicamente favorável, o que representa a afinidade do corante *Reactive Blue* 203 sobre bagaço de maçã. Valores negativos da entalpia sugerem uma natureza exotérmica da adsorção essa natureza vem acompanhada com liberação de energia. Valores negativos de entropia sugerem que existe uma barreira de energia no sistema o que representa uma diminuição na aleatoriedade. O



valor negativo da variação de entropia de adsorção indica então um aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das partículas do corante em multicamadas na superfície do adsorvente. Ele indica ainda, que não ocorre dissociação ou aumento de mobilidade das partículas na superfície do adsorvente, valores negativos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram reportados previamente para bagaço de maçã na eliminação de Cádmio em solução aquosa por Chand et al. (2014).

A natureza exotérmica da reação de adsorção do corante *Reactive Blue 203* sobre bagaço de maçã é também apoiado pelo valor de  $\Delta G$  que diminui e se desloca no sentido de valores positivos à medida que a temperatura aumenta.

A adsorção do corante *Reactive Blue 203* em bagaço de maçã foi favorecido pelas baixas temperaturas por causa de sua natureza exotérmica.

**Tabela 27. Parâmetros Termodinâmicos da adsorção do corante *Reactive Red 195* sobre bagaço de maçã**

Temperatura °C	<i>Kb</i>	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> )
30	121,2478	-12,0871		
35	197,0419	-13,5301	62,2662	245,6178
40	266,8154	-14,5386		

De acordo com a Tabela 27 pode-se observar que a constante de equilíbrio, *Kb*, sofreu alteração com o aumento da temperatura, os valores negativos da energia livre de Gibbs do corante *Reactive Red 195* sobre o bagaço de maçã indicam uma adsorção energeticamente favorável o que significa a espontaneidade do processo, valores positivos de entalpia implicam uma interação endotérmica entre o corante e o adsorvente bagaço de maçã, e valores positivos de Entropia indicam um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido que ocorre durante a adsorção isto é um aumento no grau de liberdade das moléculas do corante *Reactive Red 195* adsorvido. Valores positivos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram reportados previamente por Aksakal e Uzun (2010) para a eliminação do corante *Reactive Red 195* sobre *Pinus Silvestris L.*

A magnitude do valor  $\Delta H$  dá uma indicação do tipo de adsorção que pode ocorrer, existem dois tipos principais de adsorção, a adsorção química e a adsorção física. Se o calor de adsorção, varia de 0,5 a 5 kcal.mol<sup>-1</sup> (2,09-20,9 kJ.mol<sup>-1</sup>), pode-se dizer que é adsorção física, e para a adsorção química é da mesma magnitude que o calor de reações químicas, 5 a 100 kcal.mol<sup>-1</sup> (20,9 - 418,4 kJ.mol<sup>-1</sup>) (DENG et al., 2007). Os valores de  $\Delta H$  obtidos para a adsorção dos dois corantes *Reactive*

*Blue 203* e *Reactive Red 195* em bagaço de maçã mostram que foram da mesma ordem de grandeza que o calor de quimissorção.

A energia de ativação da reação de adsorção  $E_a$ . Para os dois corantes foi determinada mediante a equação de Arrhenius (equação 33). As Figuras 40 (a, b) apresentam os gráficos de Arrhenius, relação linear entre  $\ln k$  versus  $\frac{1}{T}$  para os corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195*, respectivamente.

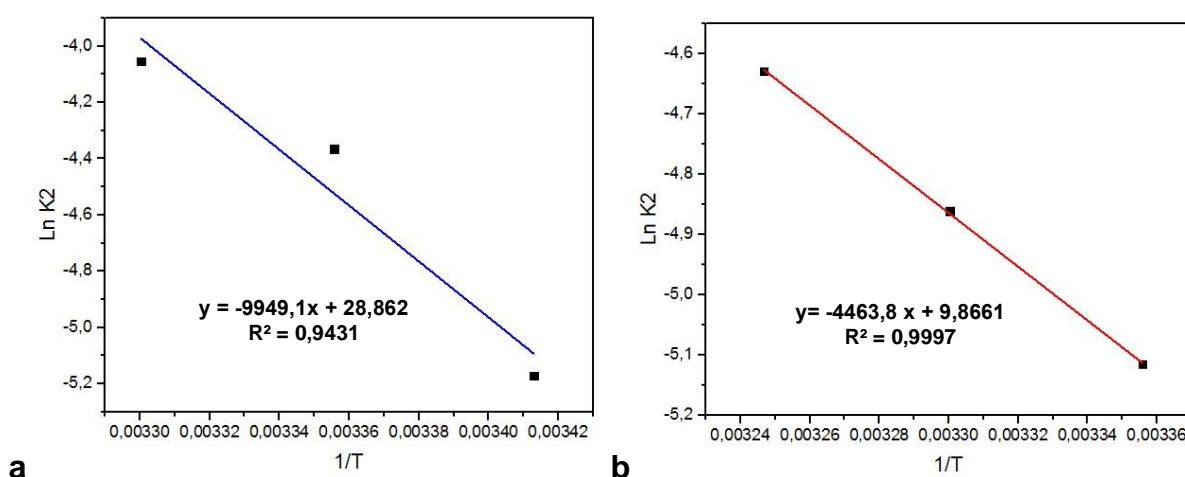


Figura 40. Gráficos de Arrhenius (a) *Reactive Blue 203* e (b) *Reactive Red 195*.

A partir da Figura 40 (a, b) mediante a obtenção do coeficiente angular foi calculado o valor de energia de ativação para a adsorção do corante *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* sobre o bagaço de maçã. As Tabelas 28 e 29 apresentam as constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem que foi o modelo que mais se ajustou ao processo da cinética de adsorção dos dois corantes a diferentes temperaturas e os valores da energia de ativação para adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* sobre bagaço de maçã respectivamente.

Tabela 28. Parâmetros para o cálculo da energia de ativação da adsorção do corante *Reactive Blue 203* sobre bagaço de maçã

Temperatura °C	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\ln K_2$	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
20	$5,6746 \times 10^{-3}$	-5,1717	82,7215
25	$1,2715 \times 10^{-2}$	-4,3649	
30	$1,7357 \times 10^{-2}$	-4,0537	

**Tabela 29. Parâmetros para o cálculo da energia de ativação da adsorção do corante *Reactive Red 195* sobre bagaço de maçã**

Temperatura °C	$K_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	$\text{Ln } K_2$	$E_a$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
25	$6,0030 \times 10^{-3}$	-5,1154	37,1141
30	$7,7399 \times 10^{-3}$	-4,8613	
35	$9,7622 \times 10^{-3}$	-4,6292	

A partir das Tabelas 28 e 29 é possível observar que as constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem tem incrementado com o aumento da temperatura para os dois corantes. Encontrando igualmente que os valores de energia de ativação para o corante *Reactive Blue 203* foi de  $82,7215 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e para o corante *Reactive Red 195* foi de  $37,1141 \text{ kJ.mol}^{-1}$  estes valores são da mesma ordem de grandeza que a energia de ativação da quimissorção ativada de acordo com Aksakal e Uzun (2010).

A partir da magnitude da energia de ativação também é possível ter uma ideia sobre o tipo de adsorção. Na fisissorção o equilíbrio é geralmente alcançado rapidamente porque as necessidades de energia são pequenas. A energia de ativação para fisissorção não é maior do que  $4,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , no entanto a quimissorção envolve forças mais fortes e, por conseguinte a energia de ativação é da mesma magnitude que nas reações químicas. São encontrados dois tipos de quimissorção, ativada e não ativada. Na quimissorção ativada a energia de ativação varia com a temperatura com valores finitos entre ( $8,4$  e  $83,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) e a quimissorção não ativada pode apresentar valores próximos de zero (AKSAKAL; UCUN, 2010).

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE DEPOIS DA ADSORÇÃO

### 5.4.1 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR para o Bagaço de Maçã depois da adsorção

Para inferir se algum tipo de interação química estava ocorrendo no processo de adsorção dos corantes sobre o bagaço de maçã, foi feita a caracterização do adsorvente depois da adsorção por meio de espectroscopia de infravermelho FT-IR. Foram analisados os espectros de bagaço de maçã para cada resíduo obtido do

planejamento de acordo com a Tabela 16 onde se apresenta a matriz do delineamento experimental para o estudo do processo de adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* pelo bagaço de maçã, totalizando 18 amostras de bagaço depois da adsorção para cada corante.

As Figuras 41 e 42 apresentam os espectros do bagaço de maçã depois da adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* respectivamente, junto com bagaço de maçã *in natura* e o corante respectivo.

A partir das Figuras 41 e 42 é possível observar que os espectros depois da adsorção apresentam semelhanças com o espectro do bagaço de maçã *in natura*, mas foi necessário fazer uma análise detalhada de cada banda dos 18 espectros para observar se todas coincidiam ou se elas mudavam de tamanho e intensidade.

No planejamento fatorial foram estudadas as variáveis granulometria do adsorvente, pH da solução e temperatura da solução, assim os espectros foram classificados por grupos de acordo com estas variáveis a fim de determinar as diferenças entre os espectros.

As Figuras 43 e 44 apresentam todos os espectros de bagaço de maçã, do corante e do bagaço de maçã depois da adsorção de todos os ensaios, para o corante *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* respectivamente, classificados de acordo com o pH.

Com a análise feita se observa que a classificação por pH é aquela que ajudou a encontrar diferenças nos espectros, portanto foram construídas umas Tabelas (Apêndices D e E). Nestas estão apresentados todas as bandas de absorção encontradas nos espectros do bagaço de maçã depois da adsorção das 18 amostras de bagaço com os corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* respectivamente. A partir destas Tabelas é possível observar as bandas que estão presentes em todos os espectros e que bandas desaparecem nos espectros.

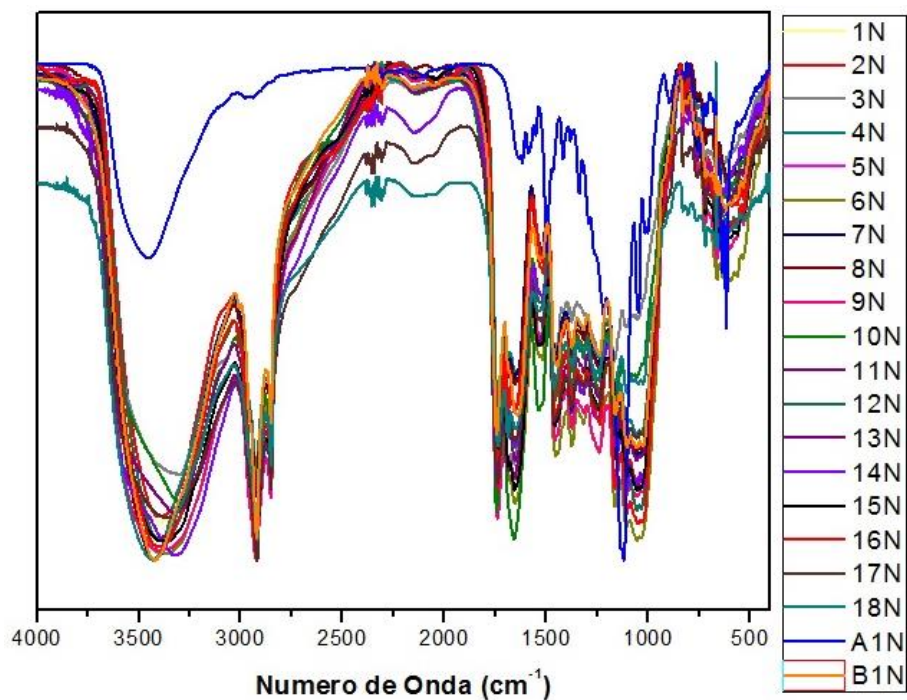


Figura 41. Espectro normalizado das amostras de bagaço depois de adsorção do corante *Reactive Blue 203* 1N até 18N amostras de bagaço depois da adsorção do corante, A1N espectro do corante *Reactive Blue 203*, B1N espectro do bagaço

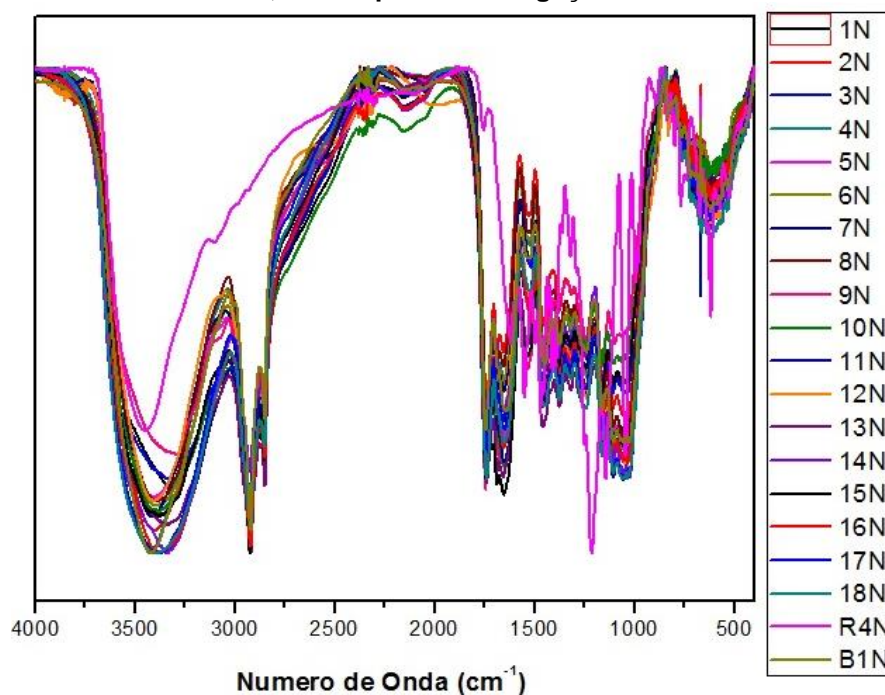
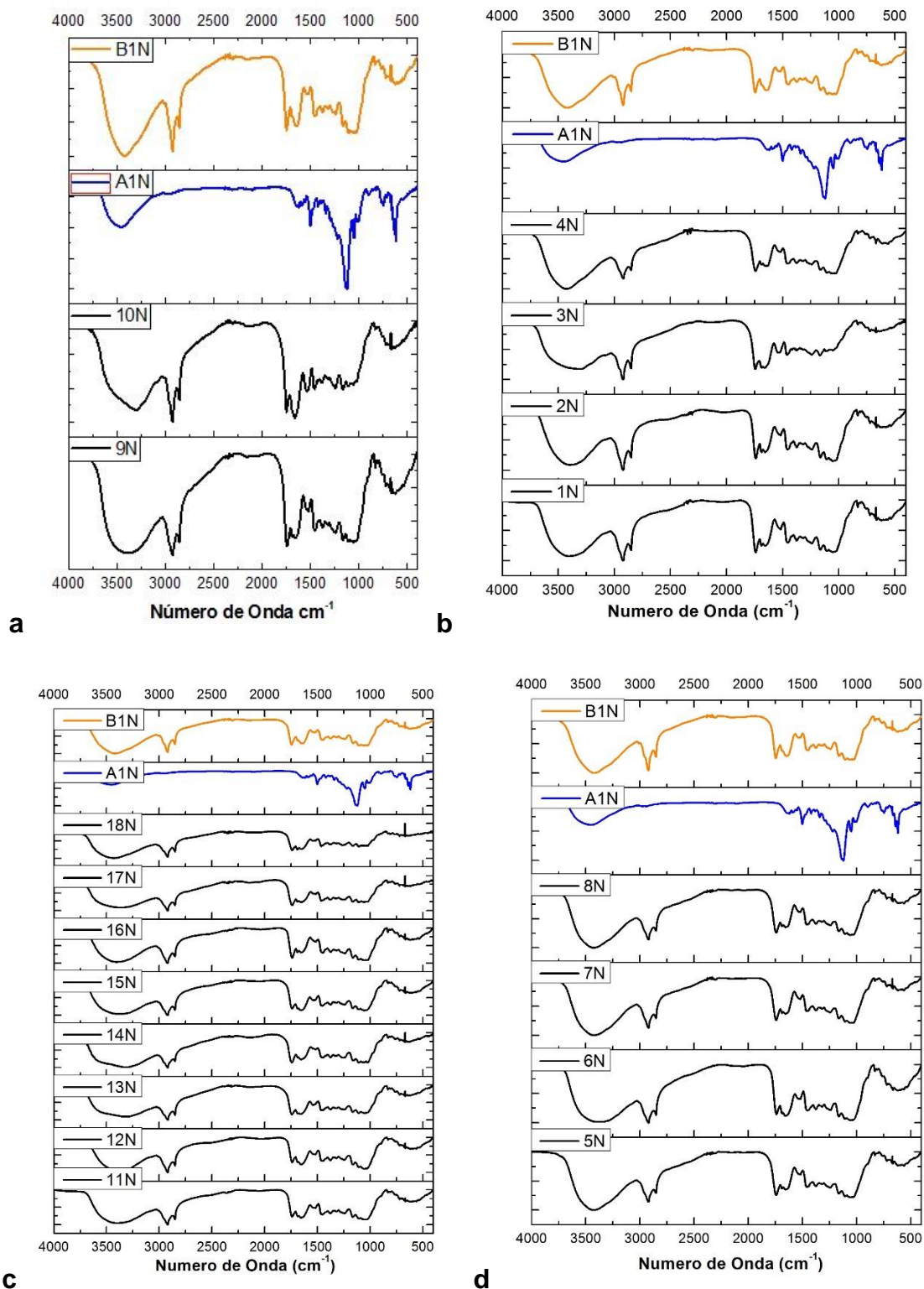
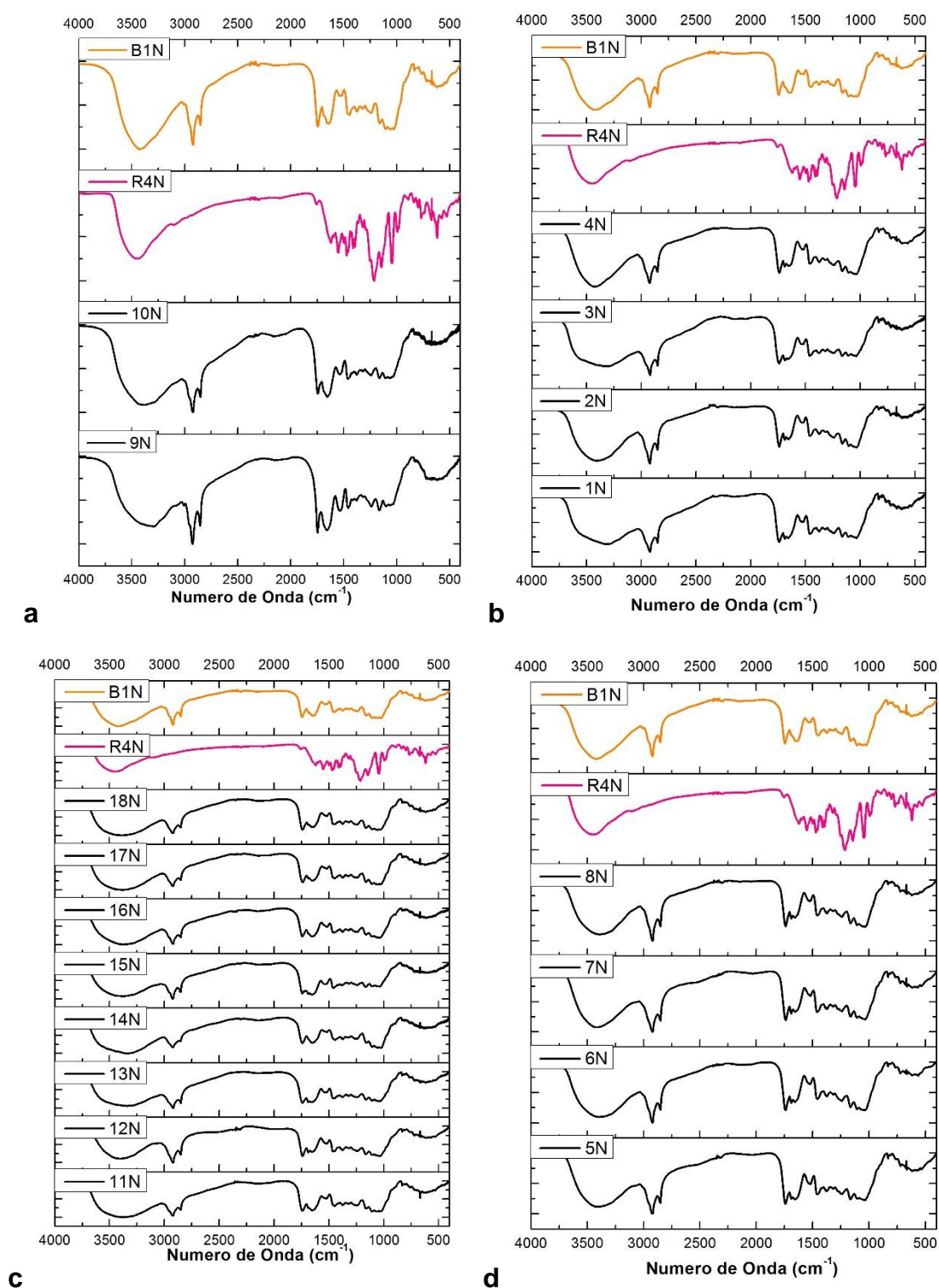


Figura 42. Espectro normalizado das amostras de bagaço depois de adsorção do corante *Reactive Red 195* 1N até 18N amostras de bagaço depois da adsorção do corante, R4N espectro do corante *Reactive Red 195*, B1N espectro do bagaço.



**Figura 43.** Comparação dos espectros normalizados de bagaço de maçã depois de adsorção do corante *Reactive Blue 203*. (a) pH 2 e 6, (b) pH 2,8 (c) pH 4 (d) pH 5,2. B1N-amostra de bagaço; A1N-espectro do corante *Reactive Blue 203*; 1N até 18N-espectros do bagaço depois da adsorção do corante *Reactive Blue 203*.





**Figura 44.** Comparação dos espectros normalizados de bagaço de maçã depois de adsorção do corante *Reactive Red 195*. (a) pH 2 e 6, (b) pH 2,8 (c) pH 4 (d) pH 5,2; B1N- amostra de bagaço; A1N- espectro do corante *Reactive Red 195*; 1N até 18N- espectros do bagaço depois da adsorção do corante *Reactive Red 195*.

Para uma melhor ilustração das diferenças encontradas nos espectros, a Figura 45 (a, b, c) apresenta uma imagem ampliada das faixas onde estão identificadas as alterações das bandas antes e depois da adsorção para o corante *Reactive Blue 203*.

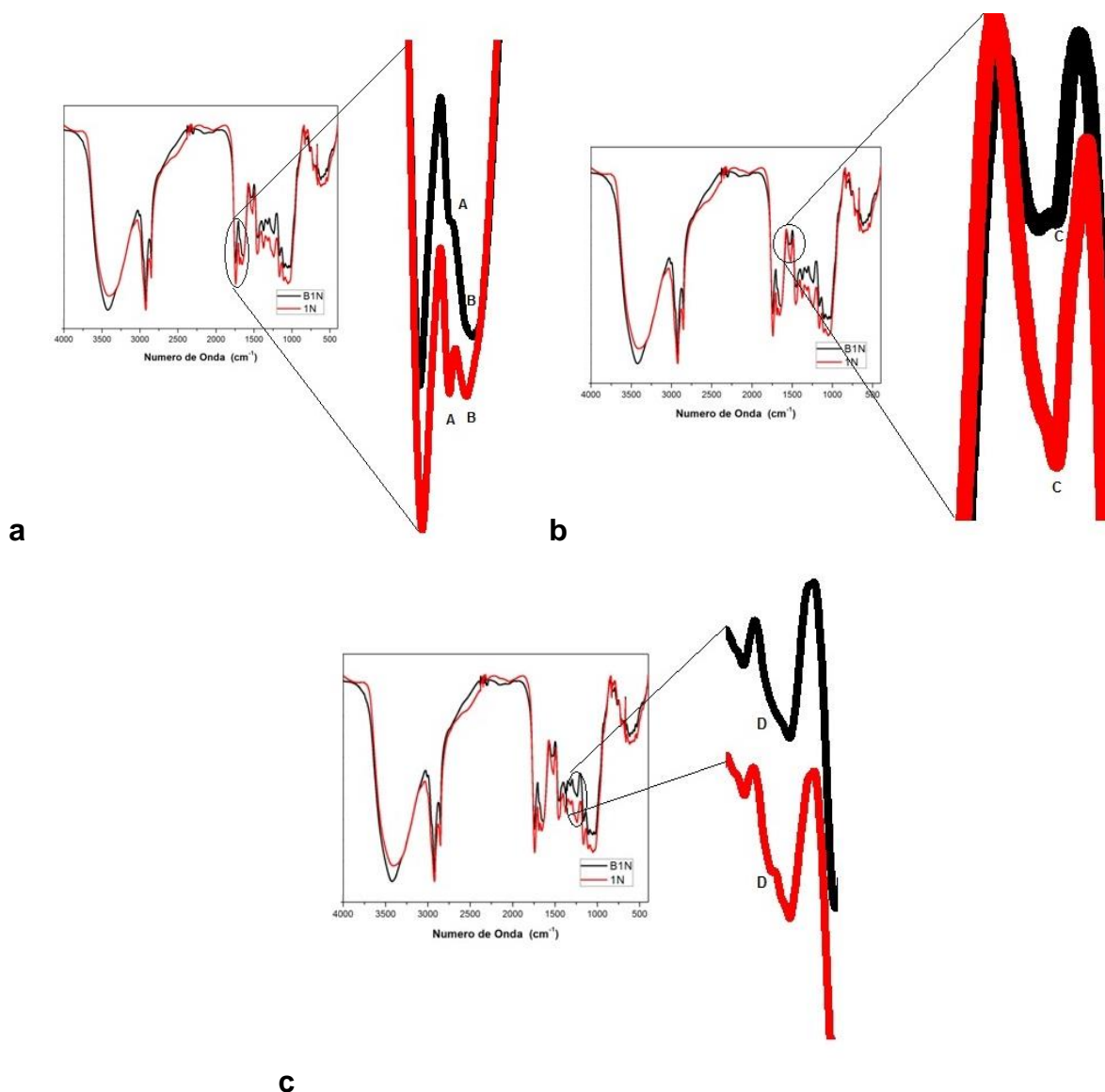


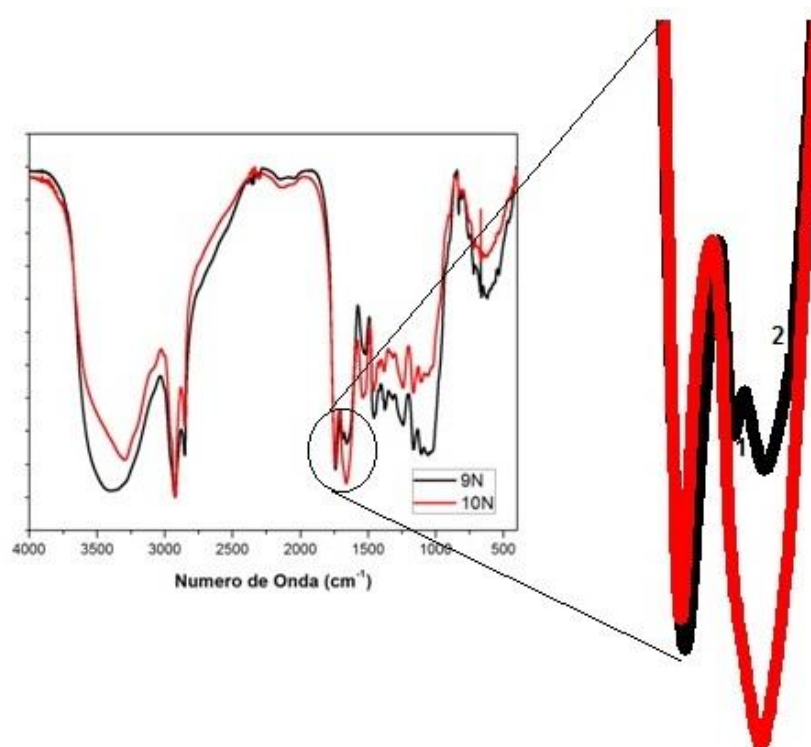
Figura 45. (a) Ampliação das bandas na região de  $1690$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$  (b) na região de  $1570$  a  $1490\text{ cm}^{-1}$ , (c) na região de  $1300$  a  $1195\text{ cm}^{-1}$  para o espectro normalizado do bagaço de maçã depois da adsorção do corante *Reactive Blue 203*. B1N espectro do bagaço de maçã e 1N espectro de bagaço de maçã depois da adsorção do corante.

Assim é possível observar que encontram-se quatro diferenças nos espectros depois da adsorção. A primeira está na região entre  $1690$  a  $1680\text{ cm}^{-1}$ , no qual o ombro é mais evidente nesta região. A segunda é que aparece uma banda nova entre  $1660$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$  para todos os espectros depois da adsorção, provavelmente seja um deslocamento da banda inicial de  $1640\text{ cm}^{-1}$  do espectro do



bagaço de maçã *in natura*, aproximadamente uma diferença de 10-20  $\text{cm}^{-1}$ . A terceira é que a banda entre 1510 a 1518  $\text{cm}^{-1}$  é mais intensa, por último, observa-se uma mudança na intensidade da banda entre 1270 a 1240  $\text{cm}^{-1}$ .

De acordo com a Tabela do Apêndice D pode-se observar que das 32 bandas do espectro do bagaço de maçã depois da adsorção do corante *Reactive Blue 203* só as bandas nos números de onda entre 1680-1690  $\text{cm}^{-1}$  e 1610-1620  $\text{cm}^{-1}$  não se encontram para o ensaio número 10, cujas características são diferentes dos outros ensaios, pois ele foi feito em pH 6 ver Figura 46.



**Figura 46.** Ampliação das bandas na região de 1762 a 1608  $\text{cm}^{-1}$  para o espectro normalizado do bagaço de maçã depois da adsorção do corante *Reactive Blue 203*. 9N espectro de bagaço de maçã depois da adsorção do corante (ensaio 9), 10N espectro de bagaço de maçã depois da adsorção do corante (ensaio 10).

A Figura 46 indica que para o ensaio 10, em vermelho, desaparecem as bandas em 1690  $\text{cm}^{-1}$  e 1620  $\text{cm}^{-1}$  que estão presentes em todos os espectros do bagaço de maçã depois da adsorção.

A Figura 47 (a, b, c) apresenta as ampliações para a adsorção do corante *Reactive Red 195*, dos espectros onde estão identificadas as alterações das bandas antes e depois da adsorção do corante.

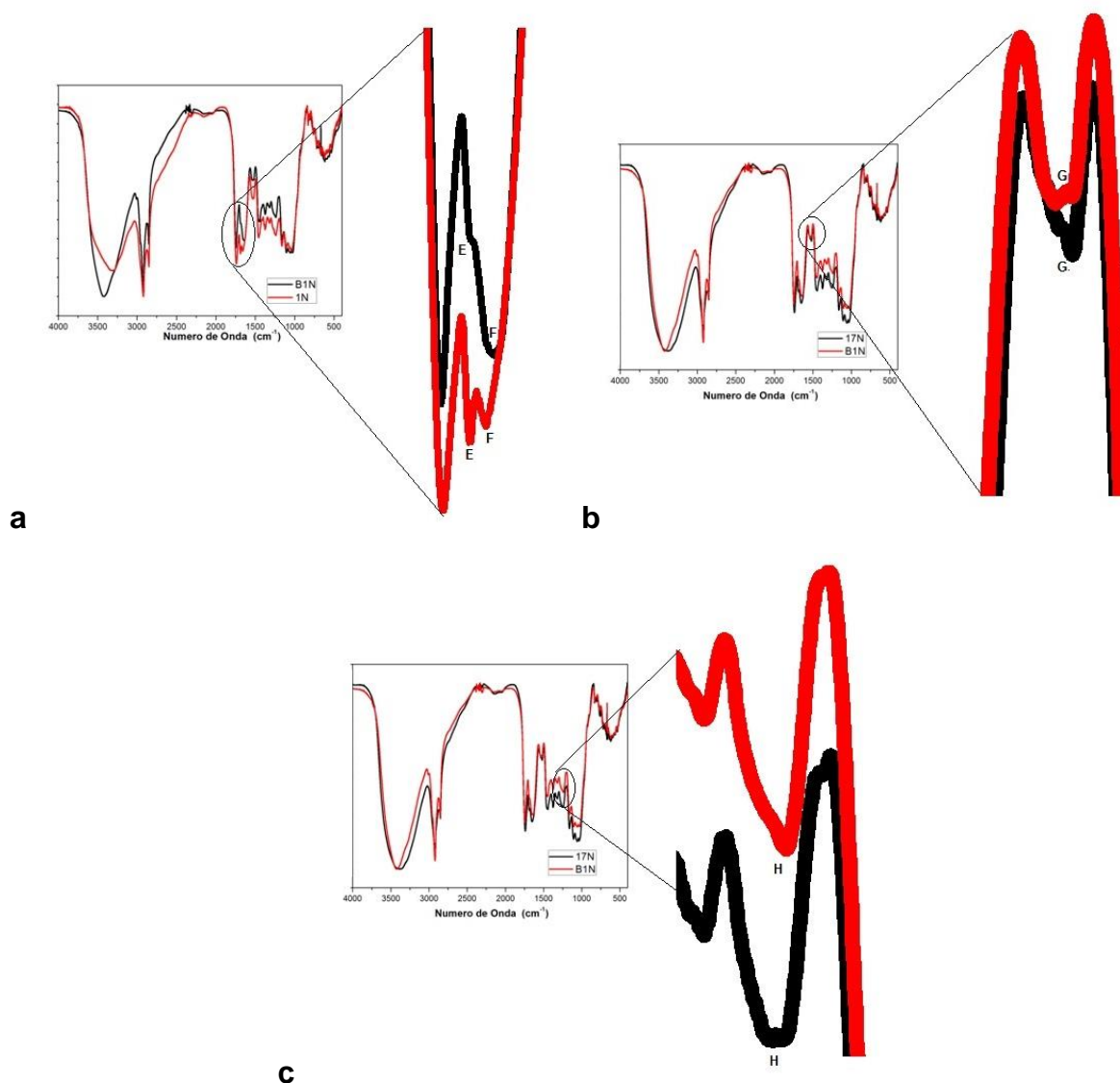
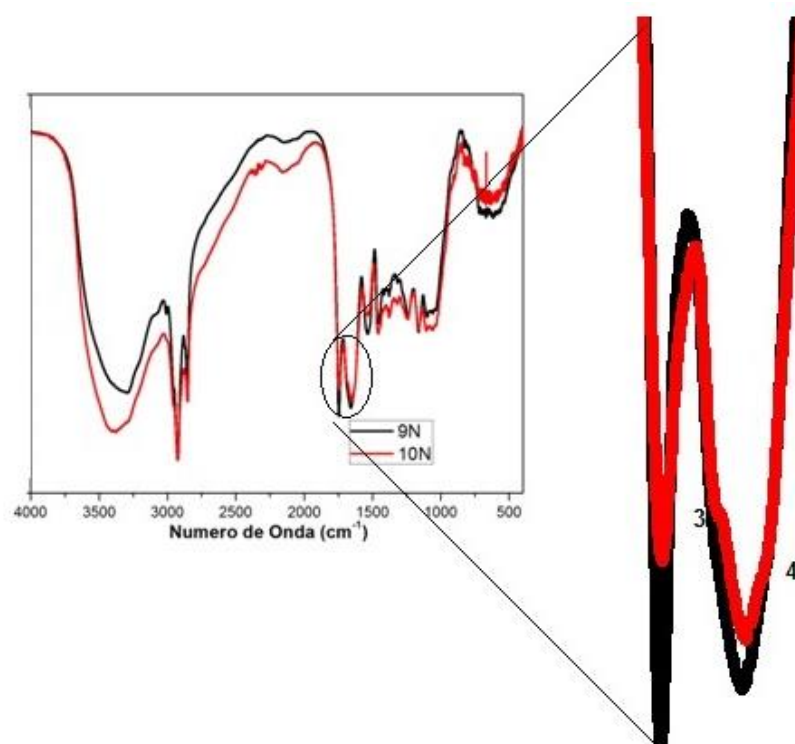


Figura 47. (a) Ampliação das bandas na região de  $1690$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$  (b) na região de  $1570$  a  $1490\text{ cm}^{-1}$  (c) na região de  $1300$  a  $1195\text{ cm}^{-1}$  para o espectro normalizado do bagaço de maçã depois da adsorção do corante *Reactive Red 195*. B1N espectro do bagaço de maçã e 1N espectro de bagaço de maçã depois da adsorção do corante

A partir da Figura 47 (a, b, c) é possível observar que se encontram também quatro diferenças nos espectros depois da adsorção do corante, a primeira está na região entre  $1680$  a  $1690\text{ cm}^{-1}$  na qual a banda é mais intensa. A segunda diferença aparece em uma banda nova na região de  $1660$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$  para todos os espectros, provavelmente ela está deslocada da banda inicial de  $1643\text{ cm}^{-1}$  como observado no espectro do bagaço de maçã sem adsorção, aproximadamente uma diferença de  $23$  a  $13\text{ cm}^{-1}$ . A terceira diferença é a banda entre  $1510$  a  $1518\text{ cm}^{-1}$

que é mais intensa, e, por último, houve uma mudança na forma da banda entre 1270 a 1240  $\text{cm}^{-1}$ .

De acordo com a Tabela Apêndice E pode-se observar que das 33 bandas do espectro do bagaço de maçã depois da adsorção do corante *Reactive Red 195* somente as bandas nos números de onda entre 1680 a 1690  $\text{cm}^{-1}$  e 1620 a 1630  $\text{cm}^{-1}$  não se encontram para o ensaio número 9, cujas características são diferentes dos demais ensaios, pois foi realizado em pH 2, ver Figura 48.



**Figura 48.** Ampliação das bandas na região de 1760 a 1606  $\text{cm}^{-1}$  para o espectro normalizado do bagaço de maçã depois da adsorção do corante *Reactive Red 195*. (9N) espectro de bagaço de maçã depois da adsorção do corante ensaio 9. (10N) espectro de bagaço de maçã depois da adsorção do corante ensaio 10.

A Figura 48 apresenta a ampliação das bandas compreendidas entre 1760 a 1606  $\text{cm}^{-1}$  no qual pode-se observar que não se encontram presentes para o espectro do ensaio 9 em (preto) a banda em 1690  $\text{cm}^{-1}$  e 1620  $\text{cm}^{-1}$ .

Como foi comentado anteriormente por Christie (2003), os corantes reativos reagem quimicamente para formar uma ligação covalente com a fibra, estas ligações ocorrem entre um átomo de carbono da molécula do corante e algum átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre da fibra.

Assim mesmo observa-se que as regiões que tiveram modificações podem ser atribuídas aos seguintes grupos funcionais: bandas entre  $1690\text{ cm}^{-1}$  a  $1680\text{ cm}^{-1}$  e bandas entre  $1660\text{ cm}^{-1}$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento ( $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}$ ) de uma imina ou oxima. Estas, geram uma absorção de intensidade variável na faixa de ( $1690\text{ cm}^{-1}$  a  $1640\text{ cm}^{-1}$ ). Uma imina tem um átomo de carbono  $sp^2$ . A ligação  $\text{C}=\text{N}$  absorve aproximadamente na mesma faixa que uma ligação  $\text{C}=\text{C}$ , a banda de  $\text{C}=\text{N}$  pode variar em intensidade de composto para composto; alcenos  $\text{C}=\text{C}$  ( $1680\text{ cm}^{-1}$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ );  $\text{C}=\text{O}$  de amidas ( $1680\text{ cm}^{-1}$  a  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) ou mesmo monômero nitro alifáticos da forma  $-\text{C}-\text{N}=\text{O}$  ( $1690\text{ cm}^{-1}$ ). Bandas entre  $1510\text{ cm}^{-1}$  a  $1518\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a monômeros nitrosos aromáticos  $-\text{Ar}-\text{N}=\text{O}$  ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ); deformação de  $\text{CH}_2$  ( $1500\text{ cm}^{-1}$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ ), Benzeno ( $1500\text{ cm}^{-1}$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) e finalmente bandas entre  $1260\text{ cm}^{-1}$  a  $1240\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à deformação de  $\text{CH}_2$  ( $1400\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{O}$  de álcoois, éteres ou ésteres ( $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{N}$  de Aminas ( $1350\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) dímero nitroso aromático ou alifático ( $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ ), (PAVIA *et al.*, 2010). Observa-se que nessas regiões para todos os espectros do bagaço com corante estes apresentaram o mesmo comportamento, excluindo os ensaios 9 e 10.

Pelas modificações observadas no FTIR sugere-se que estes grupos funcionais podem formar ligações químicas covalentes com o carbono do grupo reativo do corante, participando no mecanismo do processo da adsorção.

#### 5.4.2 Modelagem da Análise de Componentes Principais -ACP para a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Depois de se verificar que existem algumas diferenças nos espectros depois da adsorção em algumas regiões do infravermelho, e tendo em conta os resultados do planejamento fatorial verificado pela técnica de espectroscopia no UV-vis, foram analisadas as 18 amostras dos espectros do bagaço de maçã depois da adsorção e observou-se o comportamento das cinco amostras que obtiveram melhores porcentagens de remoção conforme Tabela 16. Para o corante *Reactive Blue 203* os ensaios que tiveram as melhores porcentagens de remoção do maior para o menor

valor foram os ensaios: (3, 9, 13, 1, 7) e para o corante *Reactive Red 195* foram os ensaios (3, 13, 9, 7, 1) na ordem dada.

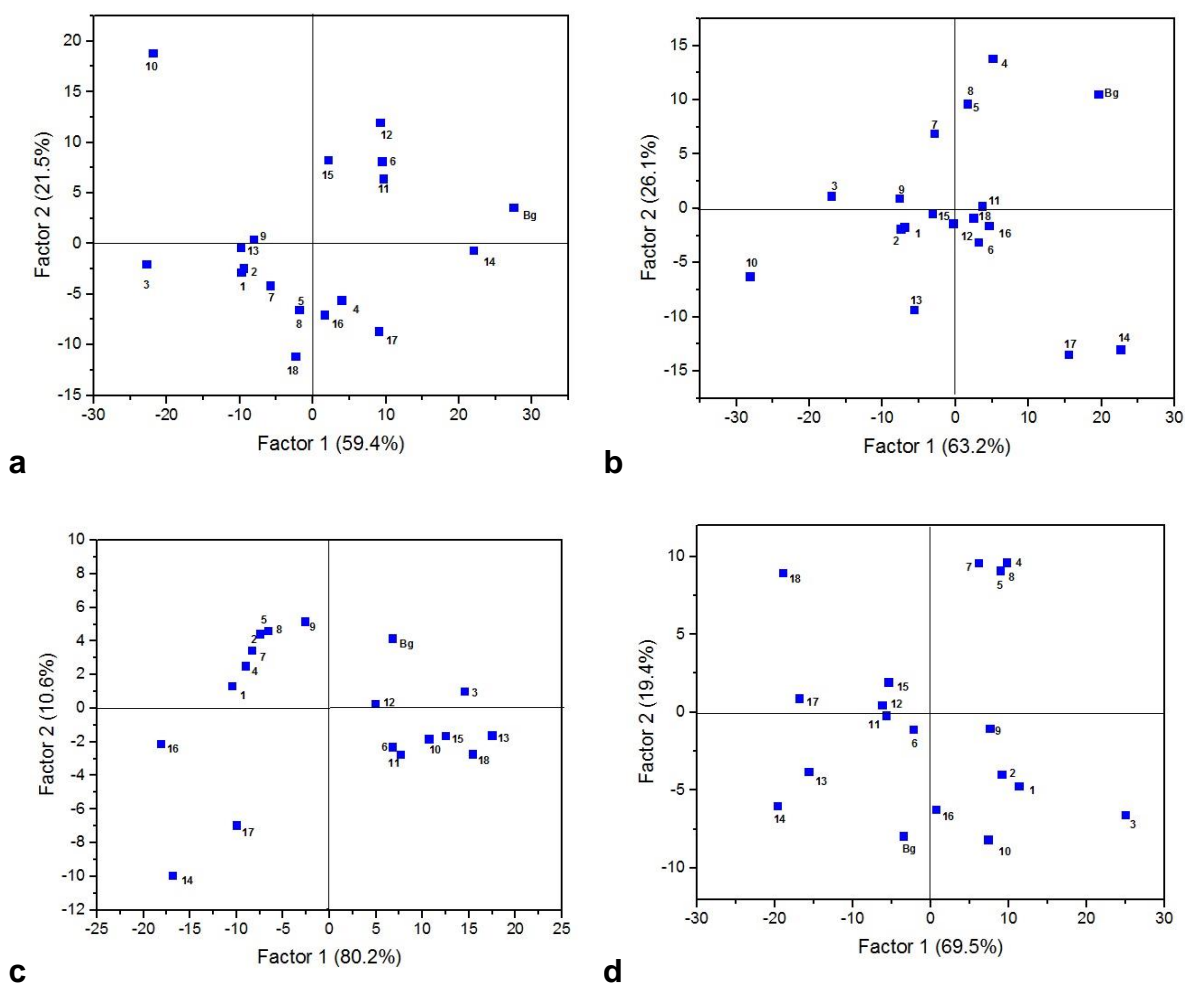
Foi feita uma análise de componentes principais (ACP) para identificar a relação entre características extraídas dos dados de infravermelho, primeiramente foi selecionado um conjunto de quatro regiões para a modelagem cujas faixas foram aquelas que apresentavam mudanças nos espectros entre o bagaço antes e depois da adsorção, as regiões foram as seguintes ( $1700$  a  $1560\text{ cm}^{-1}$ ), ( $1670$  a  $1560\text{ cm}^{-1}$ ), ( $1570$  a  $1490\text{ cm}^{-1}$ ) e ( $1300$  a  $1195\text{ cm}^{-1}$ ), pois foi nelas que se observou o maior número de informações.

De acordo com Sabin et al. (2004), a Análise de Componentes Principais consiste em promover uma transformação linear nos dados de modo que estes, após esta transformação, tenham suas componentes mais ressaltantes nas primeiras dimensões em eixos denominados principais. A (ACP) também é muito utilizada em algoritmos de compressão de imagem como os espectros de infravermelho.

A análise de componentes principais reduz a dimensionalidade dos dados multivariados. Esta técnica foi empregada sobre o conjunto de dados das análises espectroscópicas de infravermelho de 18 amostras do bagaço de maçã depois da adsorção dos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195*.

A Figura 49 (a-d) apresenta os escores dos dois primeiros componentes principais de uma ACP de dados espectroscópicos de infravermelho do bagaço de maçã depois da adsorção do corante *Reactive Blue 203* para as quatro regiões ( $1700$  a  $1560\text{ cm}^{-1}$ ); ( $1670$  a  $1560\text{ cm}^{-1}$ ); ( $1570$  a  $1490\text{ cm}^{-1}$ ) e ( $1300$  a  $1195\text{ cm}^{-1}$ ), pode se observar que todos os ensaios estão representados com os seus respectivos números.

Se observa a formação de vários grupos, os posicionamentos de cada ensaio em quadrantes diferentes no gráfico de escores mostram as diferenças existentes entre os 18 ensaios.



**Figura 49.** Gráfico da relação entre as componentes principais (componente 1 e componente 2) para a análise espectroscópica de infravermelho FTIR sobre o conjunto de dados (a) região ( $1700$  a  $1560\text{ cm}^{-1}$ ) (b) região ( $1670$  a  $1560\text{ cm}^{-1}$ ) (c) região ( $1570$  a  $1490\text{ cm}^{-1}$ ) (d) região ( $1300$  a  $1195\text{ cm}^{-1}$ ) do corante *Reactive Blue 203*.

A análise da eficiência do processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* sobre bagaço de maçã foi avaliada com os ensaios (3, 9, 13, 1, 7) do planejamento fatorial, os quais apresentaram melhores porcentagens de remoção de cor, isto foi confirmado pela técnica de espectroscopia no UV-vis. A partir da Figura 49 (a) pode-se observar que a primeira modelagem da análise de componentes principais (ACP) para a região entre  $1700$  a  $1560\text{ cm}^{-1}$  mostrou um poder classificatório dos ensaios. As duas componentes principais (CP1 e CP2), juntas podem explicar 80,9% da variabilidade dos dados. As amostras dos ensaios (3, 9, 13, 1, 7) foram mais homogêneas, pois os pontos que representam estes ensaios estão mais próximos entre si ficando nos quadrantes II e III.

O segundo, terceiro e quarto grupo de infravermelho, nas suas componentes principais representadas nas Figuras 49 (b, c, d) (CP1 e CP2), podem explicar 89,3%; 90,8% e 88,9% da variabilidade dos dados respectivamente, observa-se também a formação de vários grupos indicados pelo posicionamento de cada ensaio em quadrantes diferentes no gráfico de escores, as amostras dos ensaios (3, 9, 13, 1, 7) para estes grupos estão distribuídas nos quadrantes (II, III); (I, II, IV); (I, III, IV) para o segundo, terceiro e quarto grupo respectivamente.

Ainda pode-se concluir que a componente principal do primeiro grupo região entre 1700 a 1560  $\text{cm}^{-1}$  foi a responsável pela separação das amostras dos ensaios, o que foi também observado por UV-vis para as melhores amostras, indicando que esta é a região responsável pelas modificações.

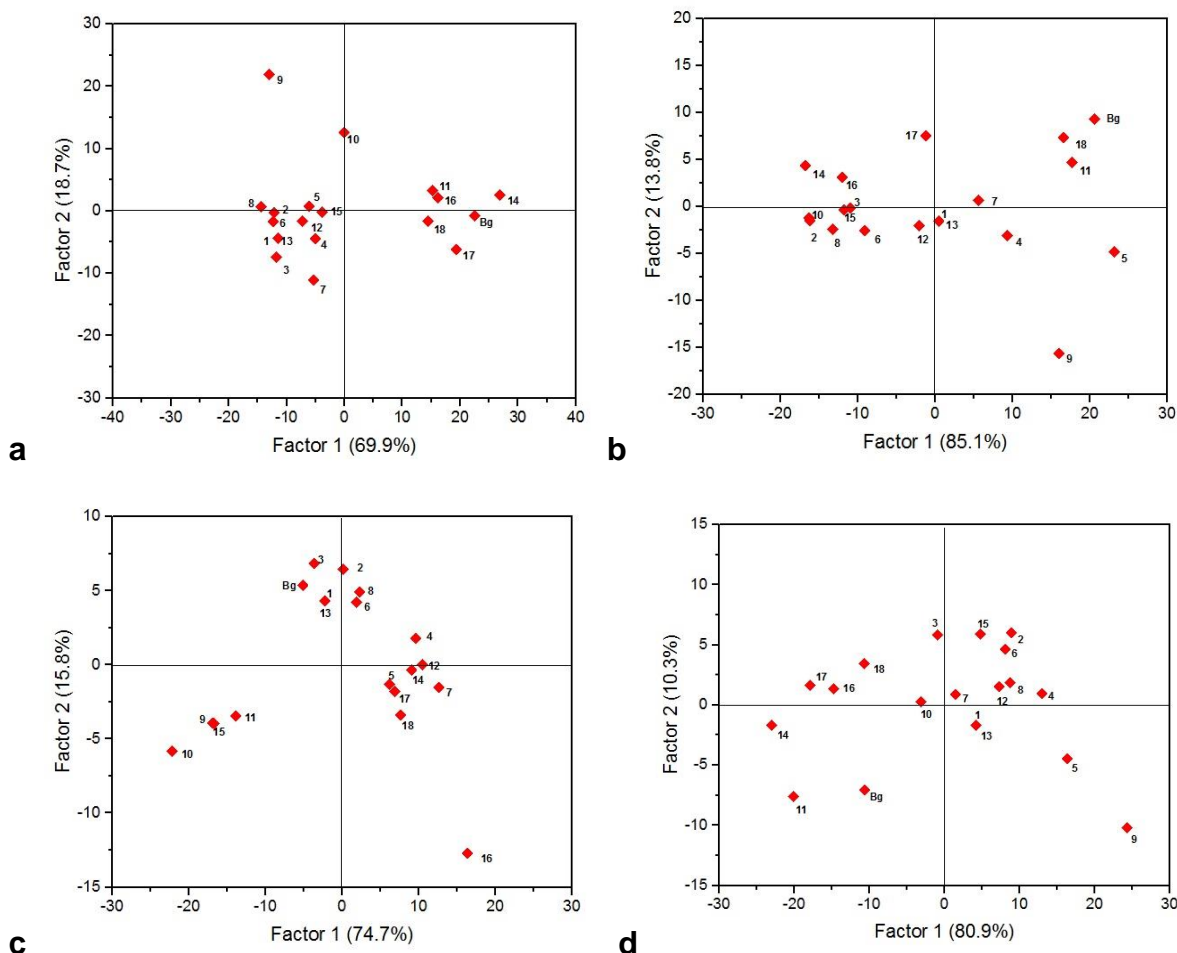
Estes dados também são coerentes com os observados pelas análises de UV-Vis, pois esta permitiu separar os espectros de infravermelho das 18 amostras depois da adsorção do corante *Reactive Blue* 203, e tornando possível o agrupamento dos espectros quanto à similaridade de porcentagem de remoção dos melhores resultados da espectroscopia UV-Vis.

A Figura 50 (a-d) apresenta os escores dos dois primeiros componentes principais de uma ACP de dados espectroscópicos de infravermelho do bagaço de maçã depois da adsorção do corante *Reactive Red* 195 para as seguintes quatro regiões (1700 a 1560  $\text{cm}^{-1}$ ); (1670 a 1560  $\text{cm}^{-1}$ ); (1570 a 1490  $\text{cm}^{-1}$ ) e (1300 a 1195  $\text{cm}^{-1}$ ).

No caso do processo de adsorção do corante *Reactive Red* 195 foi avaliada a sua eficiência com os ensaios (3, 13, 9, 7, 1) do planejamento fatorial, os quais apresentaram melhores porcentagens de remoção de cor sendo os mesmos ensaios realizados para o corante *Reactive Blue* 203 porém em diferente ordem. A partir da Figura 50 (a) pode-se observar que a primeira modelagem da análise de componentes principais (ACP) para região entre 1700 a 1560  $\text{cm}^{-1}$  mostrou um poder classificatório nos ensaios. As duas componentes principais (CP1 e CP2), juntas podem explicar 88,6% da variabilidade dos dados.

Se observa a formação de vários grupos, os posicionamentos de cada ensaio em quadrantes diferentes no gráfico de escores mostram as diferenças existentes entre os 18 ensaios, as amostras dos ensaios (3, 13, 9, 7, 1) foram mais homogêneas, pois os pontos dos ensaios (3, 13, 7, 1) estão mais próximos entre si

ficando no quadrante III já o ensaio 9 ficou no quadrante II, dadas suas características diferentes apresentadas no espectro.



**Figura 50.** Gráfico da relação entre as componentes principais (componente 1 e componente 2) para a análise espectroscópica de infravermelho FTIR sobre o conjunto de dados (a) região ( $1700$  a  $1560\text{ cm}^{-1}$ ) (b) região ( $1670$  a  $1560\text{ cm}^{-1}$ ) (c) região ( $1570$  a  $1490\text{ cm}^{-1}$ ) (d) região ( $1300$  a  $1195\text{ cm}^{-1}$ ) do corante *Reactive Red 195*.

O segundo, terceiro e quarto grupo nas suas componentes principais representadas nas Figuras 50 (b, c, d) (CP1 e CP2), podem explicar o 98,9%; 90,5%; 91,2% da variabilidade dos dados, respectivamente. Se observa também a formação de vários grupos indicado pelo posicionamento de cada ensaio em quadrantes diferentes no gráfico de escores, as amostras dos ensaios (3, 13, 9, 7, 1) para estes grupos estão distribuídas nos quadrantes (I, III, IV); (II, III, IV); (I, II, IV) para o segundo terceiro e quarto grupo respectivamente.



Ainda pode-se concluir que a componente principal do primeiro grupo para o corante *Reactive Red 195*, na região entre 1700 a 1560  $\text{cm}^{-1}$  foi a responsável pela separação das amostras dos ensaios.

Estes dados também são coerentes com os observados pelas análises de UV-Vis, pois esta permitiu separar os espectros de infravermelho das 18 amostras depois da adsorção do corante *Reactive Red 195* e tornando possível o agrupamento dos espectros quanto à similaridade de porcentagem de remoção dos melhores resultados da espectroscopia UV-Vis.

## 6 CONCLUSÃO

Os corantes utilizados neste estudo com nomes comerciais Azul Reativo BF-5G e Vermelho Reativo BF-4B são catalogados no *Colour Index* como: *C.I. Reactive Blue 203* e *C.I. Reactive Red 195*, os quais não tinham sido reportados na literatura com o *Colour Index*. Desta maneira, também foram reportadas as estruturas químicas corretas.

Da etapa inicial da caracterização do bagaço de maçã da variedade *Fuji*, pode-se identificar que este material como adsorvente apresenta um alto teor de fibra bruta, 35,64%. A superfície do bagaço de maçã tem maiores sítios ácidos e o pH<sub>(pcz)</sub> é de 3,5. A determinação das características texturais indicaram uma área superficial de 1,980 (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e 2,088 (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) para os tamanhos de partícula de 0,25 e 0,125 mm respectivamente.

As capacidades máximas teóricas de adsorção do bagaço de maçã para os corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* determinadas por meio das isotermas foram de 51,03 mg.g<sup>-1</sup> e 23,28 mg.g<sup>-1</sup> respectivamente.

A partir do planejamento fatorial encontram-se que os parâmetros que tem uma influência significativa no processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* são pH (Linear), G (Linear), T (Quadrático) e a interação pH (Linear) x G (Linear) e para o corante *Reactive Red 195* pH (Linear), pH (Quadrático), T (Linear), T (Q), G (Linear) e a interação pH (Linear) x G (Linear).

Verificou-se a partir do planejamento que as melhores condições para a adsorção dos dois corantes sobre bagaço de maçã foram um pH 2 e um tamanho de partícula de 0,125 mm.

O modelo cinético que obteve o melhor ajuste aos dados experimentais da adsorção dos dois corantes foi o modelo de pseudo-segunda ordem.

O equilíbrio de adsorção entre o bagaço de maçã e os corantes foi atingido após 7 horas para o corante *Reactive Blue 203* e 3 horas para o corante *Reactive Red 195*.

A partir da forma das isotermas de adsorção para os dois corantes sobre bagaço de maçã elas podem se classificar em isotermas da classe H e do subgrupo 3.

O Modelo de Isoterma BET foi o que melhor se ajustou para a adsorção dos dois corantes sobre bagaço de maçã favorecendo uma adsorção em multicamadas.

Além disso, foi confirmado que o uso direto da equação BET clássica na adsorção em fase líquida, conduz a resultados errados e tem sido reportada por diferentes autores, onde o valor da pressão de saturação é substituído pela concentração de saturação da monocamada ocasionando erros no cálculo dos parâmetros, portanto mediante uma ampla revisão na literatura foi encontrada a equação correta BET para a modelagem de adsorção em fase líquida

Os parâmetros termodinâmicos demonstram que os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  indicam a espontaneidade do processo de adsorção para os dois corantes, valores negativos para  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  no processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* indicam a natureza exotérmica e uma diminuição na aleatoriedade na interface sólido-líquido, no entanto para adsorção do corante *Reactive Red 195* valores positivos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  indicam a sua natureza endotérmica e um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido que ocorre durante a adsorção.

Os valores de energia de ativação da adsorção dos dois corantes sobre bagaço de maçã indicam que o tipo de adsorção que está ocorrendo é do tipo de adsorção química ativada.

O adsorvente foi caracterizado por espectroscopia FTIR antes e depois da adsorção demonstrando que os grupos funcionais C=N, C=O, -C-N=O, -Aryl-N=O, C-O, C-N podem participar no mecanismo da adsorção pois são eles os que indicam as modificações nos espectros do bagaço de maçã com corante na sua superfície.

Sugere-se que haja uma sutil interação química fraca, entre o bagaço e os dois corantes, como também foi observado pelas análises de ACP dos FT-IR.

O bagaço de maçã pode ser considerado como um excelente adsorvente na remoção de corantes têxteis *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195*, pois mostrou-se altamente favorável apresentando alta eficiência de remoção dos corantes com valores entre 95,135%; 94,297% respectivamente.

## 7 PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS

Para complementação do trabalho sugere-se fazer os estudos de dessorção para o resíduo bagaço de maçã com os corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* e complementar o estudo isotérmico com a avaliação de outros modelos matemáticos de isothermas. Em trabalhos futuros poderiam ser realizados estudos em leito fixo e também testes com efluente real.

## REFERÊNCIAS

ABIT. **Relatório de Atividades ABIT 2013**. . São Paulo-SP: [s.n.] , 2013

ABIT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Perfil do setor têxtil e de confecção**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/Servicos.aspx#43|SD|C>>. Acesso em: 8 dez. 2014.

ADVANCED CHEMISTRY DEVELOPMENT INC. ACD/LABS. **ACD/ChemSketch**. . Toronto, On, Canada: [s.n.]. Disponível em: <[www.acdlabs.com](http://www.acdlabs.com)>. , 2014

AKSAKAL, Ozkan; UCUN, Handan. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 666–72, 15 set. 2010.

ALI, Naeem; HAMEED, Abdul; AHMED, Safia. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 322–328, 2009.

ANANTHASHANKAR, R et al. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 05, n. 01, p. 1–18, 2014.

ANASTOPOULOS, Ioannis; KYZAS, George Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, nov. 2014.

ARGUN, Mehmet Emin; GÜCLÜ, Dünyamin; KARATAS, Mustafa. Adsorption of Reactive Blue 114 dye by using a new adsorbent: Pomelo peel. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 1079–1084, maio 2014.

ARORA, Sucharita. Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 05, n. 03, p. 6199, 2014.

ASGHER, Muhammad; AZIM, Naseema; BHATTI, Haq Nawaz. Decolorization of practical textile industry effluents by white rot fungus *Coriolus versicolor* IBL-04. **Biochemical Engineering Journal**, v. 47, n. 1-3, p. 61–65, dez. 2009.

ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio. **Físico-Química**. 9<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: LTC Livros Técnicos e Científicos, 2012.

BASTIAN, E. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil - Série P + L**. São Paulo: [s.n.], 2009.

BOEHM, H P. Surface oxides on carbon and their analysis : a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145–149, 2002.

BORBA, Carlos Eduardo; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando Rodolfo; RIBEIRO, Caroline. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. **ENGEVISTA**, v. 14, n. 2, p. 135–142, 2012.

BRASIL. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n 357, 18 de março de 2005**. Diário Oficial, n. 053, p. 58–63, 2005.

BRASIL. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução N° 430, De 13 De Maio de 2011**. p. 8, 2011.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P H; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CALISKAN, Necla et al. Adsorption of Zinc ( II ) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite : A kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 193, p. 27–36, 2011.

CAS 147826-71-9 chemicalbook.com. Disponível em:  
<[http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB6968991\\_EN.htm](http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB6968991_EN.htm)>. Acesso em: 15 mar. 2014.

CAS 93050-79-4 chemicalbook.com. Disponível em:  
<[http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4241898\\_EN.htm](http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4241898_EN.htm)>. Acesso em: 15 mar. 2014.

CHAND, Piar et al. Improved adsorption of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified apple pomace: Mechanism, kinetics, and thermodynamics. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 90, p. 8–16, maio 2014.

CHAND, Piar; PAKADE, Yogesh B. Removal of Pb from water by adsorption on apple pomace: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2013.

CHEN, Suhong et al. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from Phragmites Australis. **Desalination**, v. 252, n. 1-3, p. 149–156, mar. 2010.

CHRISTIE, Robert. **La Química del color**. Zaragoza: Editorial ACRIBIA, S.A., 2003.

CIOLA, Remolo. **Adsorção. Fundamentos da Catálise**. São Paulo-SP: Editora Moderna, 1981. p. 29–97.

DE MARIA, Carlos A. B. De; MOREIRA, Ricardo F.A. Cafeína: Revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 99–105, 2007.

DE OLIVEIRA BRITO, Suzana Modesto et al. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 84–92, 15 fev. 2010.

DENG, Liping et al. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1-2, p. 220–225, 2007.

DURSUN, Arzu Y; TEPE, Ozlem. Removal of chemazol reactive red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 303–311, 2011.

EBADI, Amanollah; SOLTAN MOHAMMADZADEH, Jafar S.; KHUDIEV, Anvar. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? **Adsorption**, v. 15, n. 1, p. 65–73, 2009.

ELEMEN, Seniha; AKÇAKOCA KUMBASAR, Emriye Perrin; YAPAR, Saadet. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 1, p. 102–111, out. 2012.

FAO FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Value of Agricultural Production**. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/S>>. Acesso em: 19 mar. 2014.

FARABEGOLI, G. et al. Decolorization of reactive red 195 by a mixed culture in an alternating anaerobic–aerobic sequencing batch reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 52, n. 2-3, p. 220–226, nov. 2010.

FEBRIANTO, Jonathan et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616–45, 15 mar. 2009.

FIORENTIN, Leila D. et al. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 1-2, p. 68–77, set. 2010.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 1 jan. 2010.

GILES, T. H. et al. Studies in Adsorption. Part XI. A System A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Chemical Society**, v. 846, p. 3973–3993, 1960.

GIMBERT, Frédéric et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 34–46, 30 ago. 2008.

GONZÁLEZ NAVARRO, María Fernanda; GIRALDO, Liliana; MORENO PIRAJÁN, Juan Carlos. Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste african oil-palm by microwave-induced LiOH basic activation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 82–86, maio 2014.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. [S.l.: s.n.], 1982.

GUERRERO, M. R. Baray et al. Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–9, jul. 2014.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

HAI, Faisal Ibney; YAMAMOTO, Kazuo; FUKUSHI, Kensuke. Hybrid treatment systems for dye wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 315–377, 16 maio 2007.

HO, Yuh Shan. Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 1, p. 81–86, 2006.

HO, Yuh-Shan. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

HO, Yuh-Shan; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115–124, 1998.

HOHMANN, Kurt et al. **Prevention of fabric hand harshening on printing of dyeing cellulosic textiles** US 005634949A. . United states: [s.n.], 1997

IGBE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric/default.asp?t=2&z=t&o=11&u1=1&u2=1&u3=1&u4=1&u5=1&u6=1>>. Acesso em: 1 set. 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. IV edição ed.São Paulo: [s.n.], 2008.

KANT, Rita. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 4, n. 1, p. 22–26, 2012.

KIMURA, Irene Y. et al. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, n. 3, p. 7, set. 1999.

LANGMUIR, I. the Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 252, 1916.

LEWIS, David M.; WANG, Jian Chen. The use of fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy to study the state of heterobifunctional reactive dyes. **Dyes and Pigments**, v. 39, n. 2, p. 111–123, set. 1998.

LORENZI, Harri et al. **Frutas Brasileiras e exóticas cultivadas (de consumo in natura)**. São Paulo: [s.n.], 2006.

MAHMOODI, Niyaz Mohammad et al. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 268, n. 1-3, p. 117–125, mar. 2011.

MARON, Samuel H.; PRUTTON, Carl F. **Fundamentos de Fisicoquímica**. Mexico DF: LIMUSA, NORIEGA EDITORES, 2005.

MAYS, T J. A new classification of pore sizes. **Studies in Surface Science and Catalysis** v. 44, n. 0, p. 57–62, 2007.

MORIN-CRINI, Nadia; BADOT, Pierre-marie. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system : Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 34–46, 2008.

NEEDLES, Howard L. **Textile Fibers, Dyes, Finishes and Processes A Concise Guide**. New Jersey: Noyes Publications, 1986.

NGUYEN, C; DO, D.D. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. **Carbon**, v. 39, n. 9, p. 1327–1336, ago. 2001.

NOH, Joong S; SCHWARZ, James A. Effect of HNO<sub>3</sub> treatment on the surface acidity of activated carbons. **Carbon**, v. 28, n. 5, 1990.

ODJEGBA, V.J.; BAMGBOSE, N.M. Toxicity assessment of treated effluents from a textile industry in Lagos, Nigeria. **African Journal of Environmental Science and Technology**, v. 6, n. 11, p. 438–445, 2012.

PAGANINI, Cícero et al. Aproveitamento de bagaço de maçã para a produção de álcool e obtenção de fibras alimentares. **Ciência Agrotecnologia**, v. 29, n. 6, p. 1231–1238, 2005.

PAVAN, Flávio a. et al. 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, n. 2, p. 256–266, 2007.

PAVIA, Donald et al. **Espectroscopia no infravermelho. Introdução à Espectroscopia**. Tradução ed.São Paulo-SP: Cengage Learning, 2010. p. 15–98.

PEREIRA, Maria Adelina. **Manual de Têxteis Técnicos Classificação, Identificação e Aplicações**. 2ª Edição ed.São Paulo: ABINT, 2005.



POLETTI, Isabela; MASSELLI, Alves. Efeito da Granulometria e da Percentagem de Bagaço de Maçã no Crescimento Lentinula edodes por Fermentação Submersa. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 13, n. 3, p. 399–410, 2011.

PRIYA, E Sanmuga; SELVAN, P Senthamil. Water hyacinth ( *Eichhornia crassipes* ) – An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment – A review. **ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY**, 2014.

RAO, K S et al. Review on cadmium removal from aqueous solutions. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, n. 7, p. 81–103, 2010.

ROBINSON, T; CHANDRAN, B; NIGAM, P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2824–30, jun. 2002.

RODRIGUES, Maria Isabel; LEMMA, Antonio Francisco. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 2a. Ed. ed.[S.I.]: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

RODRÍGUEZ ESTUPIÑAN, Paola; GIRALDO, Liliana; MORENO PIRAJÁN, Juan Carlos. Energetic changes in the surface of activated carbons and relationship with Ni(II) adsorption from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 286, p. 351–357, dez. 2013.

RODRÍGUEZ, R.; LINARES, R.; GUADALUPE, E. Adsorción y desorción de cromo hexavalente en relaves mineros. **Revista del Instituto de investigaciones FIGMMG**, v. 12, n. 24, p. 108–117, 2009.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [S.I.]: John Wiley & Sons, 1984.

SABIN, Janusa Goelzer; FERRÃO, Marco Flôres; FURTADO, João Carlos. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos . Parte II : Análise por componentes principais ( PCA ) e o método de classificação SIMCA. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 40, n. 3, p. 387–396, 2004.

SALEM, Vidal. **Tingimento Têxtil Fibras, Conceitos e Tecnologias**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2010.

SALLEH, Mohamad Amran Mohd et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1–13, 2011.

SAYGIDEGER, Saadet et al. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by Lemna minor L.: effect of physicochemical environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, n. 1-3, p. 96–104, 11 nov. 2005.

SHAH, Maulin P; PATEL, Kavita A. Microbial degradation of reactive red 195 by three bacterial isolates in anaerobic-aerobic bioprocess. **International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation**, v. 2, n. 1, p. 5–11, 2014.

SILVA, Dirceu Jorge; QUEIROZ, Augusto Cesar De. **Análise de Alimentos Métodos Químicos e Biológicos**. 3ª edição ed.Viçosa: Editora UFV, 2012.

SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS. **Colour Index: Fourth Edition Online**. Disponível em: <[http://www.colour-index.com/assets/files/upl/CI\\_leaflet.pdf](http://www.colour-index.com/assets/files/upl/CI_leaflet.pdf)>. Acesso em: 5 mar. 2014.

SOMAYAJULA, Anusha et al. Sono-electrochemical oxidation for decolorization of reactive red 195. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 19, n. 4, p. 803–11, jul. 2012.

TANYILDIZI, M. Şaban. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1234–1240, abr. 2011.

TOIVONEN, Peter; RODRIGUES, Juliana; SOUZA, Maria Inês. **Processamento mínimo de maçã.** In: **MORETTI, CELSO (Org.) . Manual de Processamento Mínimo de Frutas e Hortaliças.** 1<sup>a</sup>. ed. [S.l: s.n.], 2007. p. 527.

TÜFEKCI, Neşe; SIVRI, Nüket; TOROZ, İsmail. Pollutants of Textile Industry Wastewater and Assessment of its Discharge Limits by Water Quality Standards. Turkish **Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 103, p. 97–103, 2007.

VIEIRA, Adriana P et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1272–8, 30 jul. 2009.

WU, Liangyu et al. The batch adsorption of the epigallocatechin gallate onto apple pomace. **Food Chemistry**, v. 160, p. 260–5, 1 out. 2014.

YAGUB, Mustafa T et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–84, jul. 2014.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A – Medições de pH para a solução de corante *Reactive Blue 203*

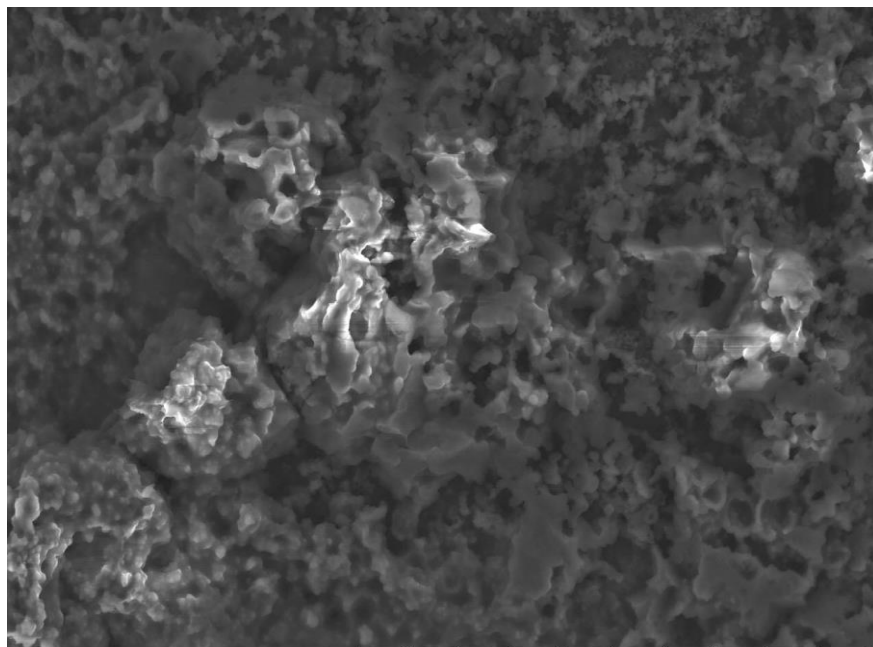
Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	pH			Média	Desvio padrão	Coefficiente de Variação CV
10	7,880	8,080	7,780	7,913	0,153	1,930
20	8,240	8,100	7,890	8,077	0,176	2,181
30	8,270	8,110	8,320	8,233	0,110	1,332
40	8,230	8,100	8,180	8,170	0,066	0,803
50	8,370	8,080	8,180	8,210	0,147	1,794
60	8,340	8,080	8,250	8,223	0,132	1,606
70	8,360	8,090	8,110	8,187	0,150	1,838
80	8,290	8,040	8,070	8,133	0,137	1,678
90	8,220	8,060	8,070	8,117	0,090	1,104
100	8,330	8,100	8,060	8,163	0,146	1,785
<b>Media</b>				<b>8,143</b>	<b>0,033</b>	<b>0,406</b>

### APÊNDICE B – Medições de pH para a solução de corante *Reactive Red 195*

Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	pH			Média	Desvio padrão	Coefficiente de Variação CV
10	7,930	7,940	8,540	8,137	0,349	4,293
20	8,800	8,110	8,510	8,473	0,346	4,089
30	8,270	8,180	8,520	8,323	0,176	2,116
40	8,303	8,230	8,510	8,348	0,145	1,740
50	8,228	8,230	8,490	8,316	0,151	1,812
60	8,279	8,250	8,490	8,340	0,131	1,571
70	8,270	8,260	8,490	8,340	0,130	1,559
80	8,249	8,300	8,500	8,350	0,133	1,589
90	8,231	8,400	8,480	8,370	0,127	1,519
100	8,217	8,410	8,450	8,359	0,125	1,491
<b>Media</b>				<b>8,336</b>	<b>0,089</b>	<b>1,069</b>

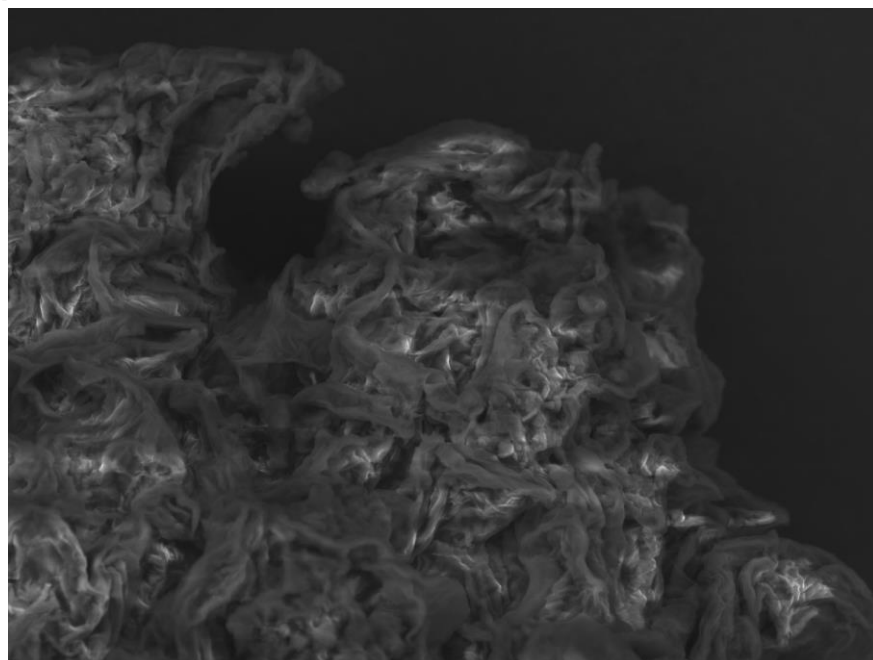
//

APÊNDICE C – (a) Micrografias do bagaço de maçã (BM) com amplificação de 1000 X tamanho de partícula 0,125 mm antes de adsorção (b) depois da adsorção do corante *Reactive Blue 203*.



HL D4,5 x1,0k 100 um

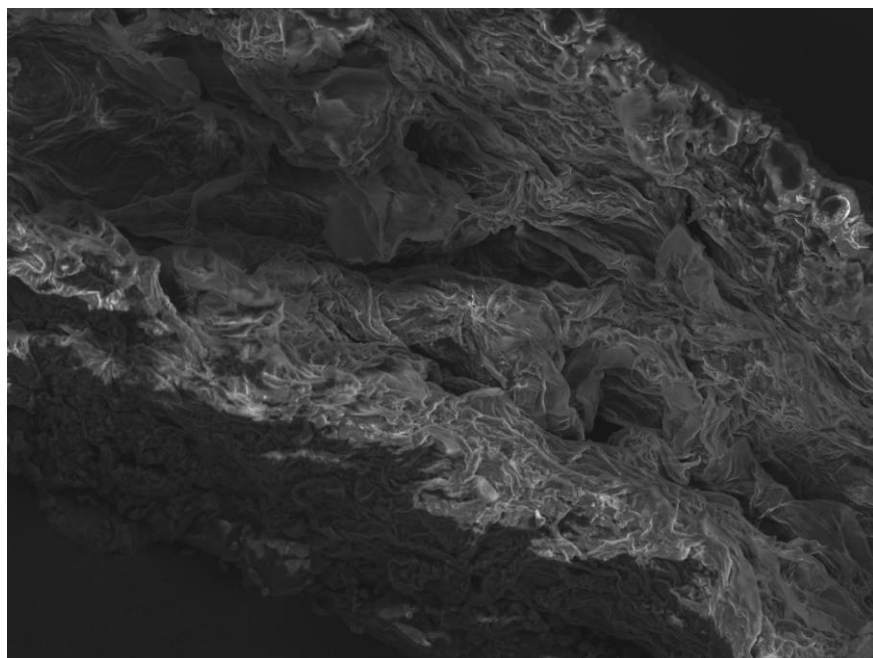
a



HL D5,1 x1,0k 100 um

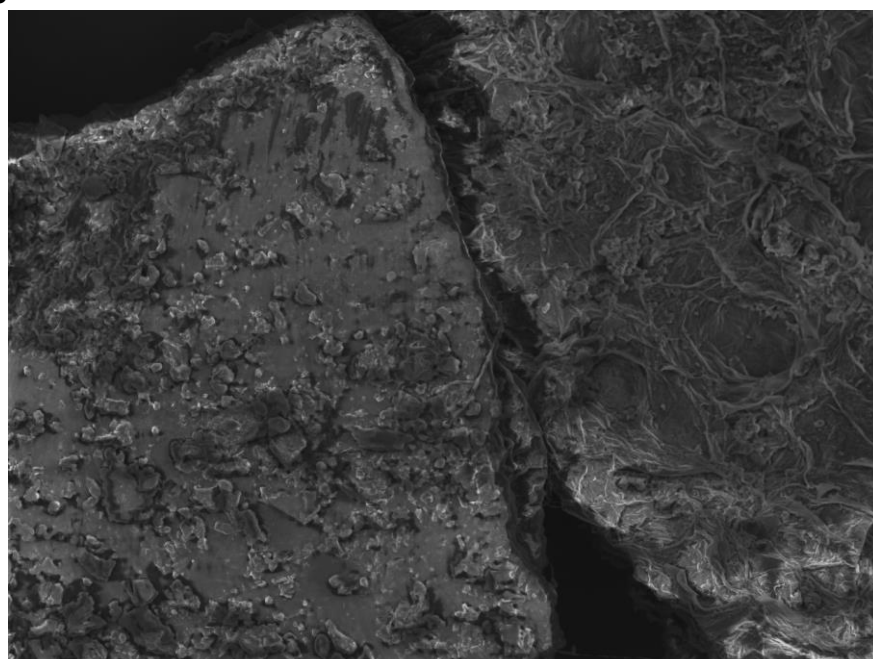
b

APÊNDICE C – (c) Micrografias do bagaço de maçã (BM) com amplificação de 400 X tamanho de partícula 1 mm antes de adsorção (d) depois da adsorção do corante *Reactive Red 195* 300 X.



NL D5,1 x400 200 um

c



HL D5,0 x300 300 um

d

**APÊNDICE D – Tabela com as principais bandas de absorção presentes no bagaço de maçã depois da adsorção do corante *Reactive Blue 203* na região do infravermelho**

N° Bandas	pH																		Comparação
	pH 2,8					pH 5,2		pH 2		pH6		pH 4							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	3401	3383	3384	3433	3431	3374	3428	3433	3393	3300	3400	3388	3328	3337	3376	3408	3366	3436	Presente em todas
2	2923	2923	2923	2921	2920	2920	2922	2922	2925	2930	2920	2921	2919	2919	2921	2920	2919	2920	Presente em todas
3	2851	2851	2851	2853	2853	2853	2850	2850	2853	2856	2849	2851	2849	2849	2849	2851	2848	2849	Presente em todas
4	1740	1738	1740	1740	1740	1738	1738	1743	1740	1741	1740	1738	1743	1738	1740	1738	1742	1738	Presente em todas
5	1690	1690	1686	1690	1690	1690	1687	1690	1690		1686	1690	1690	1688	1691	1689	1690	1689	<b>Falta ensaio 10</b>
6	1660	1660	1657	1657	1657	1657	1661	1658	1652	1658	1658	1658	1654	1653	1656	1651	1660	1652	Presente em todas
7	1619	1621	1622	1621	1625	1624	1626	1628	1620		1622	1618	1617	1619	1622	1624	1628	1626	<b>Falta ensaio 10</b>
8	1543	1543	1535	1547	1545	1543	1541	1545	1531	1543	1540	1544	1542	1547	1546	1545	1548	1545	Presente em todas
9	1518	1522	1515	1516	1518	1510	1518	1518	1515	1512	1514	1517	1518	1515	1516	1515	1517	1513	Presente em todas
10	1458	1458	1457	1454	1441	1457	1457	1462	1454	1454	1458	1460	1465	1463	1452	1453	1466	1463	Presente em todas
11	1417	1417	1419	1417	1438	1420	1421	1429	1414	1418	1414	1414	1416	1417	1418	1414	1414	1417	Presente em todas
12	1390	1390	1390	1389	1389	1389	1390	1394	1387	1382	1387	1391	1391	1391	1393	1393	1394	1393	Presente em todas
13	1377	1374	1377	1377	1371	1377	1377	1377	1374	1379	1374	1375	1376	1377	1378	1374	1379	1376	Presente em todas
14	1316	1315	1318	1323	1320	1318	1315	1321	1314	1319	1315	1315	1316	1327	1316	1318	1326	1319	Presente em todas
15	1273	1275	1275	1277	1275	1273	1276	1281	1278	1279	1277	1275	1277	1275	1275	1276	1265	1265	Presente em todas
16	1239	1240	1241	1243	1238	1241	1243	1235	1239	1240	1243	1243	1237	1256	1239	1239	1237	1239	Presente em todas
17	1167	1166	1163	1166	1165	1166	1163	1168	1166	1162	1162	1166	1163	1162	1167	1162	1163	1166	Presente em todas
18	1113	1107	1110	1110	1109	1110	1104	1112	1113	1110	1109	1109	1107	1106	1109	1112	1106	1106	Presente em todas
19	1073	1075	1075	1073	1073	1077	1079	1078	1076	1075	1075	1075	1074	1075	1075	1076	1071	1075	Presente em todas
20	1049	1051	1051	1056	1059	1059	1056	1057	1055	1055	1054	1056	1057	1050	1057	1054	1055	1047	Presente em todas
21	1022	1024	1024	1022	1021	1029	1024	1027	1026	1023	1023	1034	1013	1019	1035	1027	1023	1021	Presente em todas
22	960	969	963	967	966	968	963	962	967	962	957	956	955	959	958	968	964	960	Presente em todas
23	917	918	920	903	915	915	914	915	915	915	916	914	914	917	914	916	918	918	Presente em todas
24	891	894	891	891	895	893	895	891	891	892	895	890	891	891	894	891	890	891	Presente em todas
25	832	830	830	830	828	831	831	831	830	831	831	830	831	829	831	830	831	831	Presente em todas

---

26	811	808	806	803	802	804	810	807	807	807	807	808	806	807	806	804	804	806	Presente em todas
27	771	771	768	763	767	767	762	765	768	753	755	764	763	761	754	756	764	763	Presente em todas
28	720	720	720	725	719	722	722	719	720	719	719	722	719	721	720	721	722	722	Presente em todas
29	662	664	664	664	663	663	663	663	658	665	663	664	663	666	662	665	669	664	Presente em todas
30	635	638	640	619	623	617	615	618	622	635	620	619	617	619	618	619	620	613	Presente em todas
31	560	563	563	559	558	561	564	562	555	554	559	560	559	558	557	559	559	564	Presente em todas
32	531	533	533	527	531	537	527	529	530	529	529	535	531	530	533	531	533	529	Presente em todas

---

**APÊNDICE E – Tabela com as principais bandas de absorção presentes no bagaço de maçã depois da adsorção do corante *Reactive Red 195* na região do infravermelho**

N° Bandas	pH																		Comparação
	pH 2,8				pH 5,2				pH 2		pH 6		pH 4						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	3318	3400	3331	3424	3408	3391	3416	3388	3288	3394	3392	3408	3344	3342	3384	3376	3390	3391	Presente em todas
2	2919	2929	2918	2921	2925	2921	2921	2922	2959	2961	2923	2921	2917	2921	2921	2920	2921	2924	Presente em todas
3	2849	2849	2848	2851	2853	2850	2850	2851	2855	2853	2849	2849	2851	2850	2853	2849	2849	2852	Presente em todas
4	1739	1740	1741	1740	1740	1740	1738	1738	1746	1744	1739	1741	1741	1741	1741	1740	1739	1740	Presente em todas
5	1688	1688	1689	1690	1688	1686	1686	1689	?	1690	1689	1689	1689	1688	1690	1693	1690	1690	<b>Falta em ensaio 9</b>
6	1658	1652	1658	1648	1658	1657	1653	1657	1658	1657	1655	1658	1659	1654	1654	1653	1654	1653	Presente em todas
7	1627	1629	1626	1625	1625	1625	1622	1626	?	1622	1628	1626	1622	1610	1626	1622	1622	1626	<b>Falta em ensaio 9</b>
8	1543	1542	1546	1546	1542	1541	1540	1541	1550	1546	1542	1546	1542	1550	1550	1546	1542	1540	Presente em todas
9									1533	1530									<b>Presente em 9 e 10</b>
10	1517	1511	1518	1513	1514	1518	1516	1516	1509	1513	1516	1516	1509	1513	1510	1514	1516	1514	Presente em todas
11	1458	1462	1461	1460	1458	1458	1461	1458	1454	1459	1450	1459	1459	1445	1457	1462	1450	1454	Presente em todas
12	1414	1414	1413	1413	1414	1414	1414	1413	1414	1415	1416	1414	1414	1418	1414	1420	1416	1416	Presente em todas
13	1390	1390	1393	1394	1390	1393	1393	1391	1390	1392	1395	1393	1390	1390	1392	1392	1390	1393	Presente em todas
14	1376	1374	1376	1373	1378	1374	1377	1372	1378	1377	1374	1374	1374	1374	1377	1378	1374	1375	Presente em todas
15	1315	1321	1317	1318	1319	1315	1317	1316	1318	1319	1319	1318	1318	1325	1317	1318	1318	1318	Presente em todas
16	1279	1277	1277	1279	1279	1278	1277	1278	1286	1282	1273	1276	1279	1279	1289	1283	1277	1283	Presente em todas
17	1243	1243	1245	1243	1243	1240	1255	1240	1239	1239	1242	1238	1243	1250	1242	1246	1251	1244	Presente em todas
18	1163	1165	1165	1163	1166	1164	1161	1163	1163	1162	1160	1166	1163	1162	1162	1163	1163	1163	Presente em todas
19	1106	1107	1109	1109	1110	1107	1107	1107	1100	1104	1108	1108	1108	1108	1108	1110	1110	1110	Presente em todas
20	1060	1062	1064	1064	1076	1060	1077	1068	1058	1060	1072	1076	1060	1071	1060	1063	1065	1064	Presente em todas
21	1033	1031	1037	1033	1031	1031	1031	1027	1034	1034	1027	1035	1032	1028	1034	1035	1037	1032	Presente em todas
22	1007	1006	1007	1008	1011	1014	1016	1012	1011	1018	1012	1011	1011	1014	1013	1014	1013	1014	Presente em todas
23	971	959	964	976	960	964	960	971	968	973	959	968	956	959	958	955	961	963	Presente em todas
24	915	922	918	916	916	916	915	920	914	918	916	916	916	914	919	917	919	919	Presente em todas



25	891	894	891	888	890	891	888	890	890	895	891	891	894	893	889	896	893	892	Presente em todas
26	831	832	831	829	830	828	830	832	830	831	832	831	834	832	832	831	832	830	Presente em todas
27	804	807	807	807	803	804	806	808	811	808	806	803	806	807	805	809	807	807	Presente em todas
28	765	772	761	767	767	768	767	768	764	763	762	768	766	763	768	761	765	762	Presente em todas
29	720	720	721	721	720	722	722	720	723/703	721	725	719	721	719	723	723	721	723	Presente em todas
30	663	668	665	665	660	663	663	664	668	671	667	663	668	667	672	669	667	664	Presente em todas
31	619	617	619	621	617	619	618	619	619	639	624	621	621	617	619	617	617	620	Presente em todas
32	559	564	563	563	559	559	564	563	562	556	559	564	559	558	561	561	557	560	Presente em todas
33	533	527	530	526	529	532	533	531	527	527	533	529	527	529	527	529	531	532	Presente em todas