



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

NAYARA MELQUIADES DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA ERVA-MATE COMO BIOSSORVENTE

Londrina
2016

NAYARA MELQUIADES DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA ERVA-MATE COMO BIODISSORVENTE

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya

Co-orientador: Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia

Londrina
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Oliveira, Nayara Melquiades de.

Avaliação da erva-mate como bioissorvente / Nayara Melquiades de Oliveira. - Londrina, 2016.

92 f. : il.

Orientador: Antonio Alberto da Silva Alfaya.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Inclui bibliografia.

1. Metais pesados - Absorção e adsorção - Tese. 2. Erva-mate - Bioissorvente - Tese. 3. Compostos aromáticos - Tese. 4. Azul de metileno - Tese. I. Alfaya, Antonio Alberto da Silva . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

NAYARA MELQUIADES DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA ERVA-MATE COMO BIOSSORVENTE

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA



Co-orientador: Prof. Dr. Dimas Augusto
Morozin Zaia
Universidade Estadual de Londrina - UEL



Prof^a. Dr^a. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL



Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
Universidade Estadual de Ponta Grossa -
UEPG

Londrina, Setembro de 2016

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por estar sempre presente em minha vida e por não me deixar desistir de alcançar meus objetivos.

Ao Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya, pelo auxílio e orientação em todos os trabalhos desenvolvidos.

Ao Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia pela co-orientação durante a realização deste trabalho.

A meus pais pelo carinho, compreensão e paciência, por nunca duvidarem da minha capacidade nos momentos de dificuldade e por todo o esforço em contribuir para a minha formação.

Ao meu amor, Davi José da Silva por estar sempre presente, pela paciência em ouvir meus lamentos e pelas palavras de carinho que sempre me ajudaram nos momentos de preocupação.

À minha irmã, Natalia e às amigas Mariana, Fernanda, Bárbara e Ana Paula, por toda a amizade, auxílio e companheirismo e pelos momentos divertidos no laboratório.

Às companheiras de laboratório, Beatriz e Andrea pela colaboração durante a realização dos experimentos.

Ao Laboratório de Apoio à Pesquisa Agropecuária (LAPA), em especial ao professor Paulo Sérgio Parreira do departamento de Física, e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da UEL pela colaboração na realização das análises necessárias.

Aos professores e técnicos do Departamento de Química pela contribuição em tornar possível minha formação.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas, Graças a Deus, não sou o que era antes.”

(Martin Luther King)

OLIVEIRA, Nayara Melquiades. **Avaliação da erva-mate como bioissorvente.** 2016. 92f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

Em processos de tingimento, cerca de 20% dos corantes utilizados são descartados como efluentes devido à fixação incompleta dos corantes às fibras dos tecidos. Alguns destes corantes apresentam características carcinogênicas e teratogênicas e alta toxicidade, sendo prejudiciais à saúde humana e afetando os sistemas aquáticos. O processo de adsorção é um método eficaz no tratamento desse tipo de poluente, mas faz-se necessária a busca por adsorventes de baixo custo. Bioissorventes produzidos a partir de resíduos agrícolas mostram-se interessantes, pois são obtidos em grande escala e praticamente sem custo e são biodegradáveis. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de bioissorventes produzidos a partir de resíduos de erva-mate natural (BN) e torrada (BT) na remoção de azul de metileno em soluções aquosas. As biomassas passaram por modificação química (BNZ e BTZ) com adição de oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2$) para comparação da eficiência de adsorção. Foram avaliadas as influências do tempo de contato, pH da solução, concentração inicial e temperatura, pelo método de adsorção em batelada e a variação da velocidade de fluxo pelo método de adsorção em leito fixo. Para melhor compreensão do processo de adsorção, os dados experimentais foram estudados pelos modelos matemáticos não-lineares de Langmuir, Freundlich e o modelo híbrido de Langmuir-Freundlich (batelada) e os modelos de Thomas e Yoon & Nelson (leito fixo), além da avaliação da cinética e termodinâmica de adsorção. Para o método de batelada, o processo seguiu o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem e o modelo de adsorção de Langmuir-Freundlich. A maior capacidade adsorptiva foi de $78,51\text{mg g}^{-1}$ para o material modificado BTZ. Os dados de adsorção em leito fixo seguiram os modelos de Thomas e Yoon & Nelson, e a maior capacidade adsorptiva foi de $47,42\text{mg g}^{-1}$, obtida para a biomassa BT a $3,5\text{mL min}^{-1}$ segundo o modelo de Thomas. A avaliação termodinâmica indicou que o processo de adsorção de azul de metileno pelas biomassas de erva-mate é independente da temperatura.

Palavras-chave: Erva-mate. Bioissorção. Azul de Metileno.

OLIVEIRA, Nayara Melquiades. **Evaluation of yerba-mate as biosorbent**. 2016. 92p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

ABSTRACT

On dying process, about 20% of dyes used are discarded as effluents, due to incomplete fixation of dyes on fabric fibers. Some dyes have carcinogenic and teratogenic characteristics and high toxicity, being bad for human healthy and affecting aquatic systems. Adsorption process is an effective method for the treatment of this kind of pollutant, but is necessary to find low-cost adsorbents. Biosorbents produced by agricultural wastes are interesting, because are obtained in large scale and almost no cost and are biodegradable. The present work had as objectives evaluate the efficiency of biosorbents produced by yerba mate wastes, natural (BN) and toasted (BT) on adsorption of methylene blue in aqueous solutions. Biomasses were chemically modified (BNZ and BTZ) adding zirconium oxychloride (ZROCl₂) for comparison of adsorption efficiencies. The influences of contact time, solution pH, initial concentration and temperature was studied by batch adsorption and the influence of the flow rate was studied by fixed bed method. The experimental data was studied by Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich non-linear mathematical models (batch method), Thomas and Yoon & Nelson (fixed bed method), and adsorption kinetic and thermodynamic models for better understanding of the adsorption process. For batch method, process follows pseudo-second order kinetic and Langmuir-Freundlich adsorption model. The highest adsorption capacity was 78,51mg g⁻¹ for modified material BTZ. Fixed bed adsorption data follows Thomas and Yoon & Nelson models and the highest adsorptive capacity was 47,42mg g⁻¹ for BT on 3,5mL min⁻¹, by Thomas model. Thermodynamic studies indicate that the adsorption process of methylene blue by yerba mate wastes is temperature-independent.

Key words: Yerba mate. Biosorption. Methylene blue

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Árvore (a) e estrutura botânica (b) da Erva-Mate (<i>Ilex Paraguariensis</i>)	27
Figura 2 – Área de distribuição natural de erva-mate (<i>Ilex Paraguariensis</i>).....	28
Figura 3 – Alguns comostos presentes na erva-mate: (a) cafeína, (b) teobromina, (c) ácido caféico e (d) ácido clorogênico	30
Figura 4 – Evolução do processo de sapeco da erva-mate	31
Figura 5 – Secadores para erva-mate tipo (a) carijo e (b) barbaquá.....	32
Figura 6 – Cancha para moagem da erva-mate.....	33
Figura 7 – Estrutura do corante catiônico Azul de Metileno	36
Figura 8 – Esquema do mecanismo de redução do Azul de Metileno.....	37
Figura 9 - Espectro de absorção do corante AM em diferentes concentrações	37
Figura 10 – Aparelhagem utilizada na modificação química das biomassas	47
Figura 11 – Aparelhagem utilizada no estudo de adsorção em leito fixo	51
Figura 12 – Representação esquemática do processo de incorporação de zircônio.....	52
Figura 13 – Espectros infravermelho das biomassas (a) BN, (b) BT, (c) BNZ, (d) BTZ e do (e) ZrO.....	53
Figura 14 – Imagens de MEV das biomassas (a) BN, (b) BT, (c) BNZ e (d) BTZ aplicadas 500X.....	54
Figura 15 – Dispersão de Zircônio nas amostras (a) BNZ e (b) BTZ	55
Figura 16 – Representação esquemática da modificação da superfície da biomassa pela incorporação de zircônio: hipótese 1.....	57
Figura 17 – Representação esquemática da modificação da superfície da biomassa pela incorporação de zircônio: hipótese 2.....	58
Figura 18 – Representação esquemática da modificação da superfície da biomassa pela incorporação de zircônio	58
Figura 19 – Curvas TGA obtidas para as biomassas (A) BN, (B) BT, (C) BNZ e (D) BTZ	59

Figura 20 – Taxa de remoção de Azul de Metileno a 40mg L ⁻¹ a 25°C por 0,1g de biomassa (●) BN, (■) BT, (▼) BNZ e (▲) BTZ com tempo de contato de 5 a 180 minutos	61
Figura 21 – Espectro eletrônico na região do visível da solução do corante Azul de Metileno com pH ajustado de 2 a 9	62
Figura 22 – Taxa de remoção de Azul de Metileno a 40mg L ⁻¹ a 25°C e pH ajustado de 2 a 9 por 0,1g de biomassa (●) BN, (■) BT, (▼) BNZ e (▲) BTZ com tempo de contato de 120 minutos.....	63
Figuras 23 –Estruturas de ressonância do corante catiônico Azul de Metileno.....	64
Figura 24 – Taxa de remoção de Azul de Metileno com concentração de 10 a 1000mg L ⁻¹ a 25°C por 0,1g de biomassa (●) BN, (■) BT, (▼) BNZ e (▲) BTZ com tempo de contato de 120 minutos.....	65
Figura 25 – Análise gráfica dos modelos de cinética de pseudo-primeira (a) e pseudo segunda ordem (b) para a remoção de Azul de Metileno a 25°C pelas biomassas (●) BN, (■) BT, (▼) BNZ e (▲) BTZ com tempo de contato de 120 minutos.....	67
Figura 26 – Isotermas de adsorção do corante Azul de Metileno nas concentrações de 10 a 1000mg L ⁻¹ pelas biomassas (●) BN, (■) BT, (▼) BNZ e (▲) BTZ com tempo de contato de 120 minutos	69
Figura 27 – Quantidade de Azul de Metileno a 40 mg L ⁻¹ removido por grama de biomassa (●) BN, (■) BT, (▼) BNZ e (▲) BTZ nas temperaturas de 15 a 45°C	72
Figura 28 – Representação da dinâmica da coluna de leito fixo	73
Figura 29 – Curvas de adsorção do corante azul de metileno com velocidades de percolação de 3,5 (□), 5,5 (○) e 6,5 (Δ) mL min ⁻¹ utilizando as biomassas BN (a) e BT (b).....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Biomassas residuais utilizadas na adsorção de corantes e suas capacidades adsorptivas.....	26
Tabela 2 – Aplicação industrial da erva-mate e seus usos alternativos.....	29
Tabela 3 – Análise de fluorescência de Raios-X das biomassas.....	56
Tabela 4 – Temperatura de início de degradação (T_{onset}) e taxa de resíduo a 800°C (R_{800}) das biomassas	60
Tabela 5 – Porcentagem de remoção de Azul de Metileno nas concentrações de 10 a 1000mg L ⁻¹ pelas biomassas BN, BT, BNZ e BTZ pelo método de batelada com tempo de contato de 120 minutos.....	66
Tabela 6 – Parâmetros obtidos pelos modelos de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de Azul de Metileno a 25°C pelas biomassas BN, BT, BNZ e BTZ com tempo de contato de 120 minutos	68
Tabela 7 – Parâmetros obtidos pelos modelos não-lineares de Freundlich, Langmuir e Langmuir-Freundlich para a adsorção de Azul de Metileno pelo método de batelada	70
Tabela 8 – Taxa de remoção de Azul de Metileno a 40mg L ⁻¹ em diferentes temperaturas	71
Tabela 9 – Tempo de ruptura, tempo de exaustão, taxa de remoção e parâmetro ZTM das colunas de adsorção do corante AM.....	75
Tabela 10 – Parâmetros obtidos pelos modelos matemáticos de Thomas e Yoon & Nelson para a adsorção de AM em leito fixo	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
CONAMA	Comissão Nacional do Meio Ambiente
pH	potencial hidrogeniônico
ΔH	Entalpia
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔS	Entropia
q_e	quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio
C_e	concentração do adsorvato no equilíbrio
q_m	capacidade máxima de adsorção
k_L	constante de Langmuir
R_L	fator de separação de Lanmguir
k_F	constante de Freundlich
$1/n$	fator de heterogeneidade de Freundlich
k_{LF}	constante de Langmuir-Freundlich
c	fator de heterogeneidade de Langmuir-Freundlich
C_0	concentração do soluto na solução de entrada
C	concentração do soluto na solução de saída
Q	vazão volumétrica
m	massa de adsorvente
V	volume de efluente
k_{TH}	constante de Thomas
$Q_{m\acute{a}x}$	quantidade máxima de soluto adsorvido
t	tempo
τ	tempo necessário para atingir 50% da curva de rupture
k_{YN}	coeficiente cinético de Yoon & Nelson
q	quantidade de soluto adsorvida no tempo t
k_{p1}	constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
$q_{e(cal)}c$	quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio obtida pelo modelo
k_{p2}	constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
pH_{PCZ}	pH do ponto de carga zero
BT	biomassa torrada

BN	biomassa natural
BTZ	biomassa torrada modificada com zircônio
BNZ	biomassa natural modificada com zircônio
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TGA	Análise Termogravimétrica
EDXRF	Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
T_{onset}	temperatura de início de degradação
$T_{\text{máx}}$	temperatura máxima de degradação
R^2	coeficiente de correlação
ZTM	zona de transferência de massa
L	altura do leito
t_b	tempo necessário para alcançar o primeiro ponto de ruptura
t_e	tempo necessário para alcançar o segundo ponto de ruptura
θ	velocidade de fluxo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	EFLUENTES TÊXTEIS	18
2.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	18
2.2.1	Tratamento Químico.....	19
2.2.2	Tratamento Biológico.....	19
2.2.3	Tratamento Físico.....	20
2.3	ADSORÇÃO.....	20
2.3.1	Quimissorção e Fisiossorção	21
2.3.1.1	Biossorção.....	22
2.4	MODIFICAÇÃO QUÍMICA	22
2.5	RESÍDUOS AGRÍCOLAS	24
2.5.1	Erva-Mate (<i>Ilex Paraguariensis</i>)	26
2.5.1.1	Composição	29
2.5.1.2	Processamento da erva-mate	31
2.6	CORANTES TÊXTEIS	33
2.6.1	Corantes Ácidos	34
2.6.2	Corantes Básicos	34
2.6.3	Corantes Dispersivos	34
2.6.4	Corantes Reativos	35
2.6.5	Corantes de Enxofre.....	35
2.6.6	Corantes Diretos.....	35
2.6.7	Azul de Metileno	36
2.7	MODELOS MATEMÁTICOS	38
2.7.1	Isotermas de Adsorção em Batelada.....	38
2.7.1.1	Isoterma de Langmuir.....	38
2.7.1.2	Isoterma de Freundlich.....	39
2.7.1.3	Modelo híbrido de Langmuir-Freundlich	40
2.7.2	Isoterma de Adsorção em Leito Fixo	41

2.7.2.1	Isoterma de Thomas.....	41
2.7.2.2	Isoterma de Yoon & Nelson.....	41
2.7.3	Cinética de Adsorção	42
2.7.3.1	Pseudo-primeira ordem	43
2.7.3.2	Pseudo-segunda ordem	44
2.8	PONTO DE CARGA ZERO	44
3	OBJETIVO	46
3.1	OBJETIVO GERAL.....	46
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1	MATERIAIS	46
4.1.1	Biomassas Puras.....	46
4.1.2	Biomassas Modificadas.....	47
4.2	METODOLOGIA.....	48
4.2.1	Caracterização dos Materiais	48
4.2.1.1	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	48
4.2.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
4.2.1.3	Fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF)	48
4.2.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	49
4.2.1.5	Ponto de carga zero	49
4.2.2	Testes de Adsorção em Batelada	49
4.2.2.1	Influência do tempo de contato	49
4.2.2.2	Influência do pH.....	50
4.2.2.3	Influência da concentração inicial.....	50
4.2.2.4	Influência da temperatura	50
4.2.3	Testes de Adsorção em Leito Fixo	50
4.2.4	Cinética de Adsorção	51
4.2.5	Isotermas de Adsorção.....	51

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	CARACTERIZAÇÃO	52
5.1.1	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	52
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
5.1.3	Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF)	56
5.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	59
5.2	TESTES DE ADSORÇÃO EM BATELADA	60
5.2.1	Influência do Tempo de Contato	60
5.2.2	Influência do pH	62
5.2.3	Influência da Concentração Inicial	64
5.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	66
5.4	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM BATELADA	69
5.5	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	71
5.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	72
5.6.1	Modelo Matemático de Thomas	77
5.6.2	Modelo Matemático de Yoon & Nelson	77
6	CONCLUSÕES	78
	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil consome uma grande quantidade de água durante a confecção, o tingimento e o acabamento de seus produtos. Parte dos corantes utilizados durante a etapa de tingimento é descartada como efluente, devido à fixação incompleta dos corantes às fibras dos tecidos (DALLAGO; SMANIOTTO, 2005, DOTTO, et al., 2011, LI et al., 2009) provocando diversos problemas, como a poluição de rios e lagos, levando-os à eutrofização (HOUAS et al., 2001).

A remoção de corantes dos efluentes tem sido amplamente discutida no setor têxtil, devido à sua alta estabilidade biológica, à luz e a agentes oxidantes e, sobretudo, porque os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos e, por isso, requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

O processo de adsorção é um método eficaz e econômico no tratamento desse tipo de poluente, porém, faz-se necessária a pesquisa de materiais de baixo custo para que possa ser utilizado industrialmente. Biossorventes mostram-se interessantes, pois podem ser obtidos a partir de resíduos agrícolas, como caule de milho, polpa de beterraba, diferentes tipos de chá, resíduos de café moído ou de outras fontes (COPELLO et al., 2011).

Há um grande consumo de erva mate no Brasil, sendo na forma de chá ou chimarrão, além de sua utilização industrial, na produção de doces, cosméticos e medicamentos. A produção brasileira representa 63,4% da produção mundial, sendo os estados do Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Mato Grosso do Sul os maiores produtores (GORENSTEIN et al., 2007). Os resíduos obtidos após o consumo da erva-mate são descartados, uma vez que não se conhece utilização para tais resíduos.

2 REVISÃO BILIOGRÁFICA

2.1 EFLUENTES TÊXTEIS

A indústria têxtil consome uma grande quantidade de água durante a confecção, o tingimento e o acabamento de seus produtos. Na etapa de tingimento, grandes quantidades de corantes são liberadas devido à fixação incompleta às fibras do tecido, sendo que aproximadamente 20% do total de corantes usados nos processos de tingimento são descartados como efluentes (DALLAGO; SAMNIOTTO, 2005; DOTTO et al., 2011; LI et al., 2009; BORBA et al., 2012).

Atualmente, são fabricados mais de 100.000 tipos de corantes e pigmentos para as mais diversas utilizações industriais, o que correspondia a uma produção superior a 700.000 toneladas anuais e a 850 m³ de efluente por dia, em média. (NETO et al., 2011).

A água contaminada por efluente têxtil afeta a fotossíntese dos sistemas aquáticos, uma vez que a coloração presente na água, detectável a olho nu mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm, diminui a passagem de luz solar (DALLAGO; SAMNIOTTO, 2005; DOTTO et al., 2011; WANG et al., 2005). Alguns corantes apresentam características carcinogênicas e teratogênicas e alta toxidez, atribuída à presença de substâncias aromáticas, metais e cloretos presentes em sua estrutura (AKSU, 2005; UDDIN; ISLAM; MAHMUD, 2009). A resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 estipula que, para águas doces de classe 2 e 3 (destinadas ao consumo humano, irrigação, pesca e recreação): “não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais” (BRASIL, 2005). Estes fatos justificam a necessidade de tratamento deste tipo de efluente antes de sua disposição no meio ambiente.

2.2 TRATAMENTOS DE EFLUENTES

A remoção de corantes dos efluentes tem sido amplamente discutida no setor têxtil, devido à sua alta estabilidade biológica, à luz e a agentes oxidantes e, sobretudo, por apresentarem estruturas sintéticas complexas, pertencentes a diferentes classes de compostos químicos e, por isso, requerem métodos

específicos para identificação, quantificação e degradação (ZANONI; CARNEIRO 2001; DOTTO et al., 2011; BARRETO; BERNARDINO; AFONSO, 2011). Atualmente, existem muitas propostas de tratamento para a remediação de efluentes contendo corantes têxteis, incluindo sistemas de origem física, química ou biológica.

2.2.1 Tratamento Químico

Entre os processos químicos destacam-se a floculação (ABOULHASSAN et al, 2005), eletrofloculação (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005), e oxidação (SALGADO et al., 2009).

No caso da floculação, existe a necessidade de se utilizar agentes floculantes/coagulantes, como alumínio e sulfato ferroso, considerando-se que muitas espécies de corantes são estáveis ou insolúveis em água. Já a eletrofloculação é baseada na geração de bolhas de gás através de um processo eletroquímico, que substituem os agentes coagulantes e, conseqüentemente, evitam a formação de lodo residual. Procedimentos como a eletrofloculação permitem a recuperação e reutilização do corante (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005, KUNZ et al., 2002). Processos oxidativos geralmente utilizam agentes oxidantes fortes, como peróxido (H_2O_2) ou ozônio (O_3) (SALGADO et al., 2009).

A utilização de agentes coagulantes e floculantes, necessários para os tratamentos químicos, acabam por gerar grandes quantidades de lodo ou resíduos tóxicos ao meio-ambiente, além de aumentarem o custo do tratamento (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005).

2.2.2 Tratamento Biológico

Os processos biológicos mais utilizados são representados pelos sistemas de lodo ativado, que consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, de forma a metabolizar e flocular a matéria orgânica (KUNZ et al., 2002).

Este tipo de tratamento é muito utilizado, devido à possibilidade de se trabalhar em grande escala e por apresentar custo de produção relativamente baixo, quando comparados a técnicas convencionais (KUNZ et al., 2002, SELVAKUMAR; MANIVASAGAN.; CHINNAPPAN, 2013). Atualmente, são conhecidos processos de

descoloração utilizando fungos (COUTO, 2009), bactérias aeróbias e anaeróbias (FRANCISCON et al., 2009, FRANCISCON et al., 2009), algas e leveduras.

Porém, tratamentos biológicos apresentam algumas limitações, como a necessidade de utilização de microorganismos específicos para determinados corantes, sensibilidade à variação de pH e/ou temperatura do efluente e produção de grande volume de lodo.

2.2.3 Tratamento Físico

Diferentes tratamentos físicos também são muito utilizados na remoção de corantes, como processos de filtração por membrana (KIM; PARK; KIM, 2005) (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise), troca iônica (WU et al., 2008) e adsorção.

A maior desvantagem da utilização de membranas é sua vida útil limitada, devido à ocorrência de entupimentos, aumentando o custo da técnica, uma vez que as membranas precisam ser trocadas periodicamente (CRINI, 2006).

A adsorção do tipo sólido-líquido é um dos métodos mais utilizados para o tratamento de água, especialmente se o adsorvente apresenta baixo custo e não exige pré-tratamento. Esta técnica é amplamente utilizada devido a simplicidade e facilidade de operação, alta eficiência e por não gerar resíduos nocivos.

O processo de adsorção física é reversível, se energia suficiente for aplicada (LOPES et al., 2013). Dessa forma, é possível realizar a regeneração do adsorvente, em alguns casos.

2.3 ADSORÇÃO

A utilização de técnicas de adsorção em tratamentos de água para a remoção de poluentes solúveis, especialmente quando estão presentes em baixas concentrações (ONYANGO; MATSUDA, 2006).

O processo de adsorção sólido-líquido envolve uma fase sólida (adsorvente) e uma fase líquida (solvente). A espécie a ser adsorvida (adsorvato) encontra-se dissolvida na fase líquida (SUD; AHAKAN; KAUR, 2008). A capacidade de adsorção de uma espécie presente em uma fase líquida sobre um sólido varia dependendo da

natureza do adsorvente e do adsorvato e das condições do processo, como a concentração do adsorvato, o pH do meio, temperatura, agitação, entre outros.

Dependendo do tipo de interação do adsorvato com o adsorvente, o processo pode ser classificado como adsorção química (quimissorção) ou adsorção física (fisiossorção).

2.3.1 Quimissorção e Fisiossorção

No processo de fisiossorção, a interação entre adsorvato e adsorvente se dá por interações de Van der Waals. A distância entre o adsorvato e a superfície do adsorvente é longa e as interações entre eles são fracas, dessa forma, o processo de fisiossorção é reversível, possibilitando a reutilização do adsorvente. Como não ocorre a formação de ligações químicas, o recobrimento do adsorvente pode ocorrer em multicamadas (GHOSH, 2009; TAO; RAPPE, 2014).

Valores típicos de entalpia de fisiossorção são encontrados na faixa de 20kJ mol^{-1} . Essa baixa variação de entalpia é insuficiente para levar à quebra de ligações, então uma molécula fisiossorvida retém sua identidade, embora possa ser distorcida na presença da superfície (ATKINS; de PAULA, 2006).

O conceito de adsorção química, ou quimissorção, foi proposto por Langmuir (1916). No interior do adsorvente, a força de ligação é balanceada pelos átomos adjacentes, enquanto que os átomos da superfície apresentam força residual, devido a elétrons não compartilhados, que pode ser compartilhada com a espécie a ser adsorvida. Dessa forma, a força de ligação adsorvato-adsorvente é alta, tornando o processo de quimissorção irreversível. O recobrimento do adsorvente é limitado a uma monocamada, podendo ser precedida por adsorção física (GHOSH, 2009).

A entalpia de quimissorção é muito maior do que a entalpia de fisiossorção, e valores típicos são encontrados na região de 200kJ mol^{-1} . A distância entre a superfície e o adsorvato mais próximo é tipicamente menor na quimissorção do que na fisiossorção (ATKINS; de PAULA, 2006).

O processo de quimissorção é exotérmico (salvo exceções). Um processo espontâneo requer valores de Energia Livre de Gibbs negativos ($\Delta G < 0$). ΔG pode ser obtido através da equação 1:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{equação 1})$$

Com a formação da ligação química, o movimento translacional do adsorvato é reduzido, ou seja, a variação da entropia (ΔS) apresenta valor negativo. Dessa forma, para obter-se $\Delta G < 0$, é necessário que a variação da entalpia (ΔH) também seja menor que 0, caracterizando um processo exotérmico. Exceções podem ocorrer se o adsorvato se dissocia e apresenta alta mobilidade translacional na superfície.

2.3.1.1 Biossorção

A biossorção é baseada na remoção de íons ou moléculas de soluções aquosas por materiais inativos de origem biológica (FAROOQ et al., 2010; LUNA et al., 2010). Os diversos grupos funcionais presentes na estrutura destes materiais produzem forças atrativas intensas, promovendo uma alta eficiência de remoção.

As vantagens da biossorção em relação à adsorção tradicional são a possibilidade de se utilizar materiais de baixo custo presentes na natureza, alta eficiência mesmo em soluções diluídas e a possibilidade de regeneração do adsorvente (AKSU, 2005; PINO; TOREM, 2011).

2.4 MODIFICAÇÃO QUÍMICA

No processo de adsorção, a superfície da espécie adsorvente é um dos fatores mais importantes, assim como o pH da solução. A superfície destes materiais, sejam naturais ou sintéticos, pode apresentar características ácidas ou básicas, dependendo dos grupos funcionais presentes. Tratamentos químicos geralmente são realizadas com o intuito de modificar tais grupos, de forma a obter-se características específicas que podem contribuir para a melhora da capacidade de adsorção dos materiais adsorventes. Diferentes resultados vêm sendo obtidos, como: variação na área superficial, modificação da estrutura química do adsorvente, aumento na seletividade ou afinidade frente a um adsorvato específico, entre outros.

No caso de materiais lignocelulósicos, estas modificações podem incluir pré-tratamento suave com alcalóides ou sulfitos, eterificações, esterificações e procesos de copolimerização (BRUM, 2007). Polissacarídeos possuem um grande número de grupos reativos, como hidroxila e acetoamino, que podem ser modificados por reações de hidrólise, oxidação, formação de enxerto de outro polímero e degradação enzimática (CRINI, 2005).

Carvões ativados também são alvo de pesquisa acerca de modificação de superfícies. Os carvões podem ser ativados por processos físicos, químicos ou combinação dos dois métodos (YIN; AROUA; DAUD, 2007). WIBOWO et al. (2007) estudaram a adsorção de benzeno e tolueno sobre carvão ativado tratado com HNO_3 e após tratamento térmico. O tratamento com HNO_3 proporcionou um aumento na quantidade de grupos ácidos oxigenados na superfície do carvão, enquanto o tratamento térmico aumentou sua basicidade.

Adsorventes de origem natural também vêm recebendo tratamento químico na tentativa de melhorar suas propriedades, principalmente na adsorção de corantes têxteis e fluoretos de soluções aquosas. SILVA e OLIVEIRA (2012) realizaram tratamento com ácido sulfúrico para modificação química do bagaço de cana-de-açúcar, obtendo um aumento na superfície de contato e eliminação de componentes solúveis que poderiam interferir na adsorção do corante Azul de Metileno.

SUSHIL e BATRA (2012) utilizaram ácido clorídrico para ativação da lama vermelha. O tratamento ácido leva à remoção de íons sódio e causa a dispersão de óxidos de metais dissolvidos, como hidróxidos, o que provoca a formação de poros, aumentando, assim, a área superficial. O material resultante mostrou-se um bom adsorvente de CO. Além de HCl, ARGUN e DURSUN (2006) utilizaram, também, H_2SO_4 , HNO_3 na modificação de adsorventes à base de madeira e obtiveram um aumento na porosidade do material.

Tratamentos alcalinos também são utilizados para modificação e/ou ativação de biossorventes. ARGUN e DURSUN (2006) produziram adsorventes com adição de NaOH e KOH, que mostraram-se mais eficientes na adsorção de metais quando comparados aos materiais tratados com ácidos. HISARLI (2005) comparou amostras de argila tratadas com HCl e NaOH e obteve maior adsorção do corante Azul Toluidina após tratamento alcalino, devido à cargas negativas presentes na superfície. ZHAO et al. (2014) produziram um bom adsorvente para corantes aniônicos modificando a superfície da casca de amendoim com o surfactante catiônico brometo de hexadecilpiridínio.

Outra metodologia amplamente utilizada, tanto para materiais naturais quanto sintéticos, é a incorporação de zircônio. BORGIO e GUSHIKEM (2002) promoveram a dispersão de fosfato de zircônio em fibras de celulose, partindo da adição de óxido de zircônio (ZrO_2) e ácido fosfórico, para avaliação da capacidade de troca frente aos íons Li^+ , Na^+ , e K^+ e obtiveram zircônio altamente disperso e, em reação com

fosfato, uma fase amorfa de fosfato de zircônio. O material apresentou utilidade como membrana semipermeável devido à boa capacidade de troca.

Muitos adsorventes quimicamente modificados com zircônio são utilizados na remoção de fluoretos de soluções aquosas, isto porque Zr(IV) em sua forma hidratada pode gerar íons tetranucleares e espécies octanucleares, que apresentam abundantes íons hidroxila passíveis de participar da substituição do ligante com ânions F^- . Com este intuito, ZHANG et al (2012) utilizaram atapulgita dispersa em nitrato de zircônio, obtendo adsorvente com maior potencial de adsorção de fluoreto quando comparado à argila pura. QIUSHENG et al produziram esferas porosas de alginato de zircônio, que também apresentou um bom potencial de desfluoretação.

VELAZQUEZ-JIMENEZ et al (2014) observou uma diminuição na área superficial e no volume de micro e meso-poros e aumento no volume de macroporos do carvão ativo após tratamento com Zr(IV) e ácido oxálico. Além disso, foi obtida uma alta dispersão de Zr, devida à complexação do ácido oxálico, que impede o crescimento de partículas de ZrO_2 .

Materiais modificados com zircônio também são utilizados na remoção de arsenito e arsenato (SETYONO; VALIYAVEETIL, 2014) e boro (KLUCZA et al, 2013) de soluções aquosas, gás amônia (PETIT; BANDOSZ, 2008), além da produção de membranas compósitas (RODRIGUES FILHO et al, 1996), sensores amperométricos (PEIXOTO; GUSHIKEM; KUBOTA; 1995), microcolunas para sistemas de injeção em fluxo (GUSHIKEM; PEIXOTO; BACCAN, 1992), entre outros.

2.5 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

A utilização de adsorventes sintéticos é bastante difundida na indústria, pois apresentam alta eficiência no processo de adsorção. Porém, estes materiais apresentam alto custo e alto impacto ambiental quando de sua disposição final, uma vez que estes materiais sintéticos podem ser recalcitrantes. Este fato estimula a busca por materiais mais baratos, menos impactantes e que sejam passíveis de regeneração.

A quantidade de resíduos gerados pela agroindústria tem aumentado consideravelmente como resultado da industrialização, tornando-se um problema ambiental, uma vez que demanda muito espaço para seu descarte (da SILVA et al., 2005). Dessa forma, o emprego de resíduos da agricultura como matéria-prima é uma estratégia interessante devido a sua abundância, composição química (biodegradabilidade), e por ser um recurso renovável (MAHMOODI et al., 2010).

Resíduos agroindustriais são, geralmente, compostos de lignina e celulose em maior proporção, mas também apresentam outros componentes como água, hemicelulose, lipídios, açúcares simples, proteínas, amidos e hidrocarbonetos contendo uma grande variedade de grupos funcionais, necessários para a fixação da espécie a ser adsorvida. Alguns grupos funcionais presentes em biomassas residuais são: grupos fenólicos, carbonil, carboxil, alcoóis, ésteres entre outros (SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008).

Muitos trabalhos utilizando estes tipos de biomassa para adsorção de corantes têxteis vêm sendo desenvolvidos. Já são conhecidos trabalhos envolvendo a utilização de casca de alho (HAMEED; AHMAD, 2009), casca de canola (MAHMOODI et al., 2011), casca de tamarindo (KHORRAMFAR et al., 2010), casca de limão (KUMAR; PORKODI, 2006), casca de laranja (ARAMI et al., 2005), entre outros. A tabela 1 apresenta alguns estudos recentes de adsorção utilizando biossorventes residuais.

Portanto, o desenvolvimento no uso de biossorventes pode ser considerado como uma alternativa ou complementação aos processos convencionais de tratamento de águas residuárias, agregando valor aos resíduos agroindustriais, que normalmente são descartados (VIEIRA et al., 2008).

Tabela 1 – Biomassas residuais utilizadas na adsorção de corantes e suas capacidades adsorptivas

Biomassa	Corante	Capacidade adsorptiva (mg g ⁻¹)	Referência
Semente de jujuba	Vermelho Congo	55,56	REEDY; SIVARAMAKRISHNA; SUGUMAR, 2012
Casca de amendoim	Preto Drimaren® CL-B	48,54	NOREEN et al., 2013
	Amarelo Indosol BG	73,05	SADAF; BHATTI, 2014
Curcuma angustifolia	Violeta Básico 14	208,33	MAIYALAGAN; SURESH, SUGUMAR, 2014
Bagaço de cana	Amarelo Direto 50	43,17	SADAF et al., 2015
Semente de dedo de moça	Azul Ácido 113	169,90	LEE et al., 2015
Folha de erva de São João	Azul de Metileno	192,40	EZECHI et al., 2015
Goma de amêndoa	Azul de Metileno	500,00	BOUAZIZ et al., 2015
Bagaço de Malte	Alaranjado TGL	23,20	FONTANA et al., 2016

Fonte: elaborada pelo autor

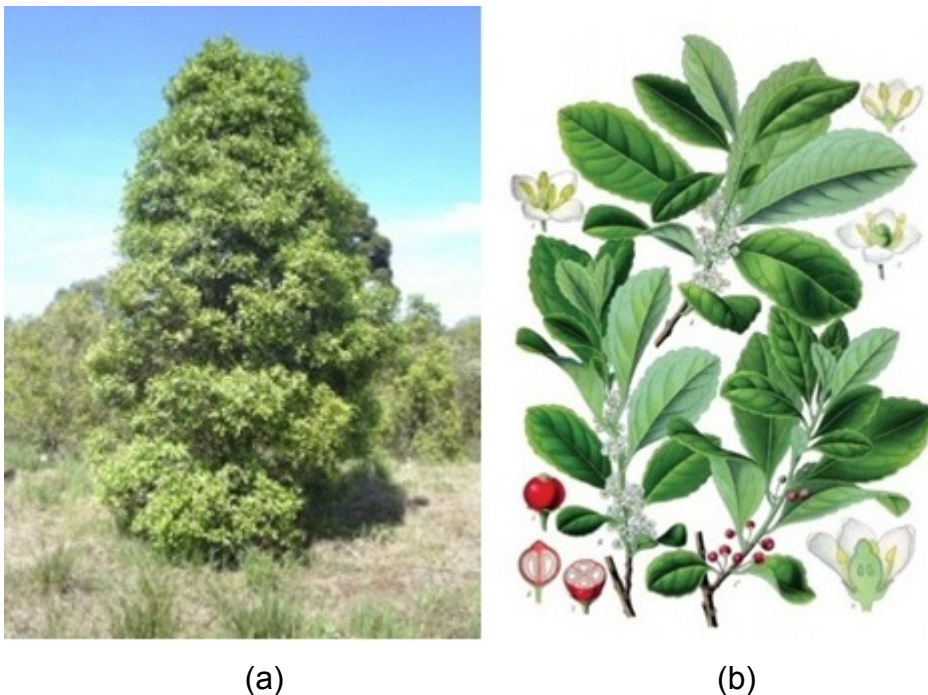
2.5.1 Erva-Mate (*Ilex paraguariensis*)

O *Ilex paraguariensis* (erva-mate) é uma árvore da família Aquifoleaceae, originário da região subtropical da América do Sul, presente no sul do Brasil, e centro oeste do país (Mato Grosso do Sul), norte da Argentina, Paraguai e Uruguai

(IT – *Ilex paraguariensis*). A árvore de erva-mate pode apresentar altura de até 15 metros, mas em sistemas agrícolas atuais apresenta cerca de 2m, devido a podas regulares. O tronco da erva-mate é cilíndrico, reto ou pouco tortuoso, a copa é baixa e com folhagem verde escura.

A classificação *Ilex paraguariensis* se deve ao naturalista francês Auguste de Saint-Hilaire; o termo *paraguariensis* deriva, provavelmente, de Paraguarí, nome de pequena localidade do Paraguai, ou de Paraguaia, nome latino daquele País. Quanto à denominação *paraguariensis*, atribuída a uma planta cuja área de ocorrência é muito maior no Brasil, existe a possibilidade de que se deva ao fato de ter sido encontrada por St. Hilaire primeiro no Paraguai (de OLIVEIRA; ROTTA, 1985).

Figura 1 – Árvore (a) e estrutura botânica (b) da Erva-Mate (*Ilex Paraguariensis*)

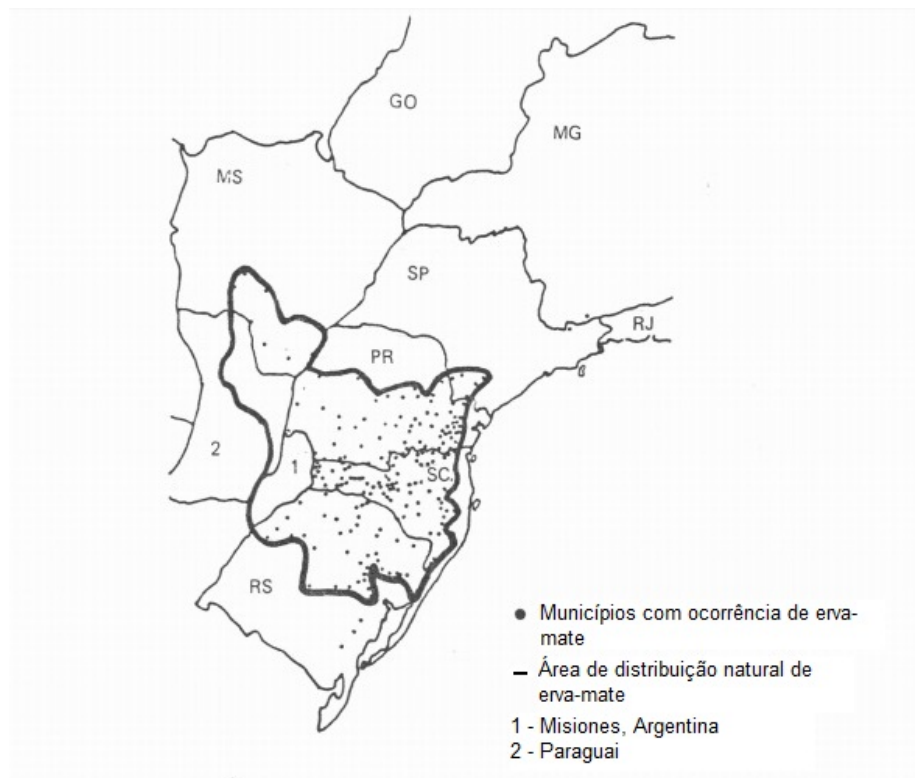


Fonte: (Embrapa, 2014, BERTÉ; RUCKER; HOFFMANN-RIBANI, 2011)

O cultivo da erva-mate compreende um dos sistemas agrofloretais mais antigos e característicos da Região Sul brasileira, ostentando significativa importância socioeconômica e ambiental. A produção brasileira representa 63,4% da produção mundial, abrangendo cerca de 180.000 propriedades nos Estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso do Sul. Segundo dados do IBGE, foram produzidas 513.256 toneladas de erva-mate no Brasil em 2012,

numa área de 76.712 hectares (SEAB, 2013). Na Argetina, são cultivadas 280.00 toneladas de erva-mate por ano (COPELLO et al., 2011; GORENSTEIN et al., 2007; OLIVEIRA; WAQUIL, 2014). Estima-se que a área de abrangência da espécie no Brasil seja de 450.000km², o que equivale a 5% do seu território. Somando as áreas em que ela ocorre naturalmente no Paraguai e Argentina, sua distribuição abrange 540.000km², compreendendo 3% do território sul-americano (CHAIMSOHN; de SOUZA, 2012).

Figura 2 – Área de distribuição natural de erva-mate (*Ilex Paraguariensis*)



Fonte: (CHAIMSOHN, de SOUZA, 2012)

A erva-mate é utilizada em preparações farmacêuticas, tendo sido incorporada por várias farmacopéias. É recomendada, em função das propriedades terapêuticas, como estimulante, antiinflamatório, anti-reumático, tônico e diurético. Da erva-mate podem ser obtidas balas, caramelos, sorvetes, refrigerantes, cosméticos, produtos de higiene, medicamentos, corantes e detergentes (especialmente para uso em hospitais) (VIEIRA et al., 2008; BORILLE; REISSMANN; de FREITAS, 2005). A tabela 2 apresenta a aplicação industrial da erva-mate e seus usos alternativos.

Tabela 2 – aplicação industrial da erva-mate e seus usos alternativos.

Aplicação industrial	Sub-produtos comerciais	Forma de consumo
Bebidas	Chimarrão / Tererê / Chá mate	Infusão quente e/ou fria
	Refrigerantes / Sucos / Cervejas / Vinhos	Extrato de folhas diluído
Insumo de alimentos	Corante natural / Conservante alimentar	Clorofila e óleo essencial
	Sorvetes / Balas / Bombom / Caramelos / Chicletes / Gomas	
Medicamentos	Estimulante do sistema nervoso central	Extrato de flavonóides
	Compostos para tratamento de hipertensão / Bronquite / Pneumonia	
Higiene geral	Bactericida / Antioxidante hospitalar e doméstico / Esterilizante / Emulsificante	Extrato de saponina e óleo essencial
	Tratamento de esgoto / Reciclagem de lixo	
Produtos de uso pessoal	Perfumes / Sabonetes cosméticos / Desodorantes	Extrato de folhas seletivo e clorofila

Fonte: BENDLIN, 2003

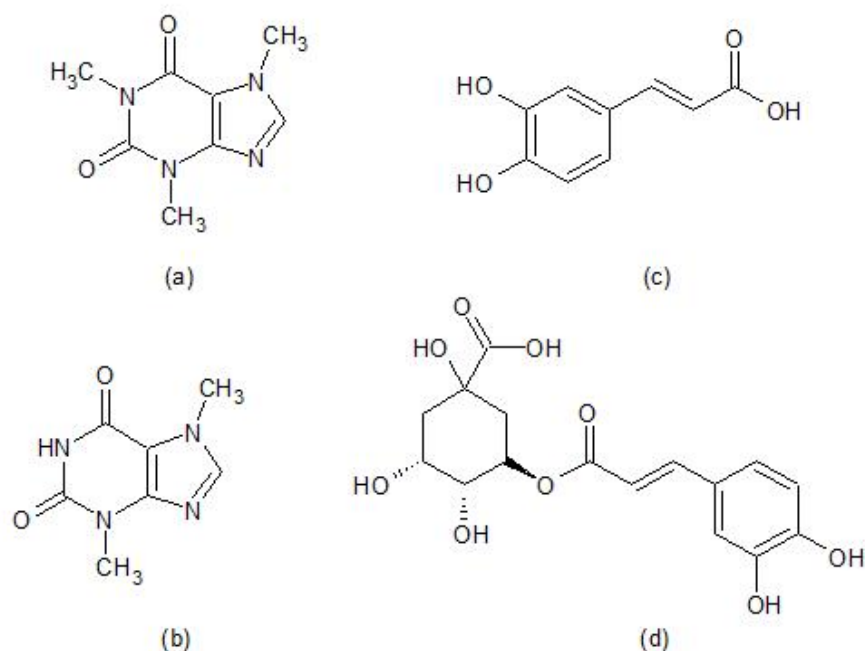
Há um grande consumo de erva mate na América do Sul. Apesar do grande potencial para o uso da matéria-prima em refrigerantes, doces, cosméticos e medicamentos, sua infusão na forma de chá ou chimarrão é a forma mais popular de utilização, sendo muito apreciada na Argentina, Paraguai, Uruguai e nos estados do sul do Brasil (GORENSTEIN et al., 2007; OLIVEIRA; WAQUIL, 2014). Após o consumo os resíduos são descartados, pois não apresentam mais utilização.

2.5.1.1 Composição

A erva-mate apresenta propriedades estimulantes do sistema nervoso central, atribuídas ao seu teor de alcalóides de metilxantina, tais como a cafeína e

teobromina (Figura 3 – a e b), e também é conhecida por conter compostos com propriedades antioxidantes, tais como os ácidos fenólicos (VIEIRA et al., 2008). Além disso, possui uma mistura complexa de ácidos fenólicos, como o ácido clorogênico (Figura 3 – c), ácido caféico (Figura 3 – d), e ácidos dicafeoilquínicos (RACHWAL et al., 2002).

Figura 3 – Alguns compostos presentes na erva-mate: (a) cafeína, (b) teobromina, (c) ácido caféico e (d) ácido clorogênico.



Fonte: elaborada pelo autor

Diversos estudos indicaram a presença, polifenóis, flavonóides e triterpenos, além de água, celulose, lignina, glicose, pentose, aminoácidos e substâncias graxas. As folhas da erva-mate apresentam alto teor de nitrogênio, cálcio, potássio, magnésio, ferro, manganês, cobre e zinco. As folhas apresentam maior teor de minerais quando comparadas às hastes (RACHWAL et al., 2002; VALDUGA et al., 1997; ESMELINDRO et al., 2002; REISSMANN et al.).

Os teores de minerais presentes na erva-mate comercial podem variar de acordo com a luminosidade (RACHWAL et al., 2002), condições do solo e clima (VALDUGA et al., 1997) e o tipo de processamento (ESMELINDRO et al., 2002).

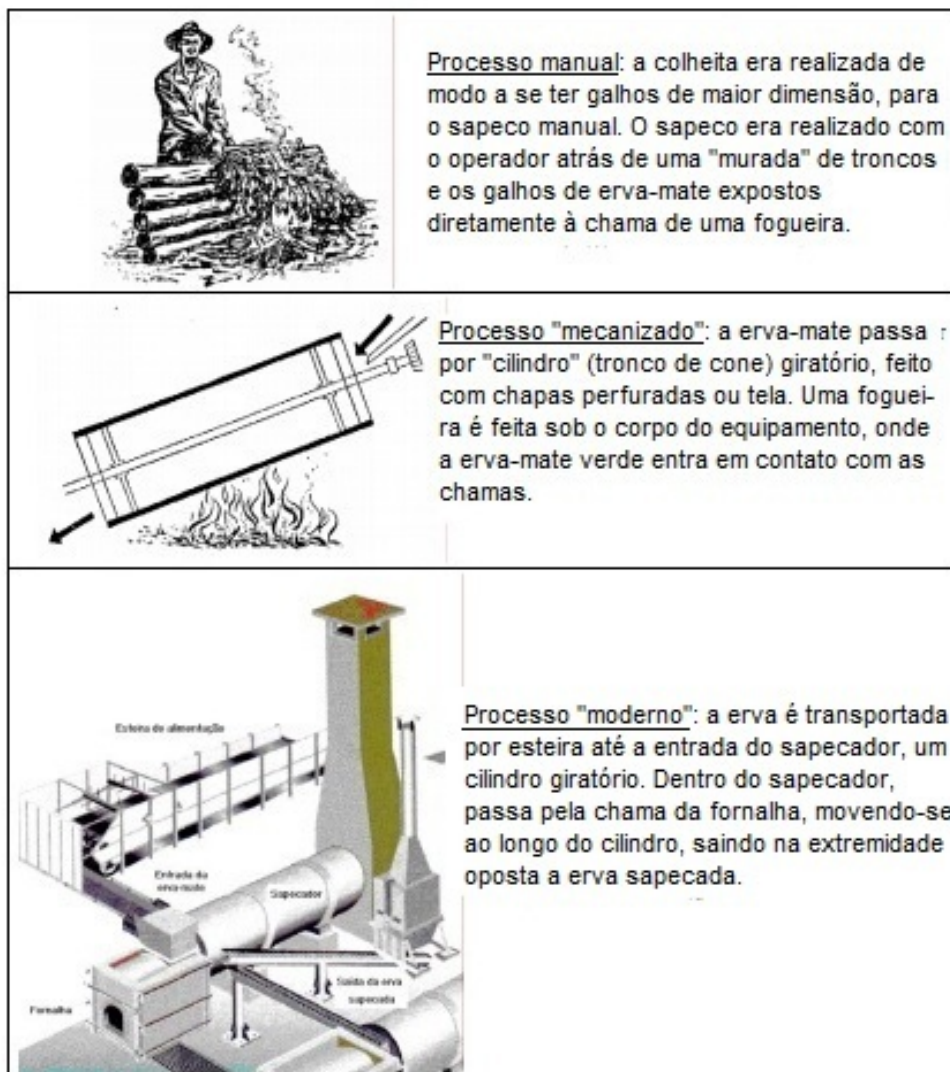
2.5.1.2 Processamento da erva-mate

O processamento da erva-mate consiste em três estágios (BASTOS et al., 2007; ESMELINDRO et al., 2002):

- a) Sapeco: Processo rápido de secagem, realizado 24 horas após a colheita, com o intuito de diminuir o nível de umidade e inibir a atividade de enzimas (peroxidase e polifenoloxidase) que causam a oxidação do produto.

O processo de sapeco era realizado de forma manual, passando-se os ramos diretamente sobre a chama de uma fogueira. Porém, com o crescimento da produção em massa, atualmente utiliza-se sapecadores mecânicos. (BENDLIN, 2003).

Figura 4 – Evolução do processo de sapeco da erva-mate



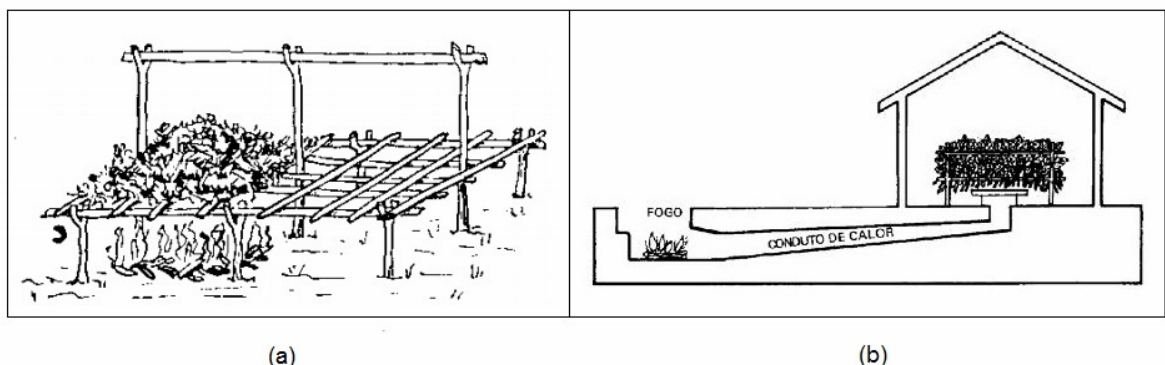
O sapecador mecânico pode ser descrito como um cilindro metálico giratório e inclinado, com diâmetro de 1,8 a 2,4m e comprimento de 6 a 9m. A erva passa dentro do cilindro, recebendo chamas geradas na fornalha, e sai sapecada.

Ao final deste processo, a erva deve apresentar uma coloração verde uniforme e com aroma agradável. A formação de aromas durante o sapeco pode estar associada a reações químicas, como redução nos teores de glucose e frutose e aumento nos teores de sacarose (MACCARI JUNIOR, 2005).

- b) Secagem: Estágio de secagem parcial que reduz a umidade a um nível entre 3 e 6%. Este procedimento é realizado uma vez que a redução nos teores de umidade obtida no processo de sapeco não é suficiente para garantir a estabilidade e conservação do produto. Nessa etapa, as folhas recebem calor indireto do fogo proveniente da queima de madeira ou gás.

A secagem já foi realizada em “carijos”, “barbaquás” e, atualmente, utiliza-se secadores mecânicos, devido ao alto nível de produção (da COSTA, 1995). Carijos são constituídos de uma amação de varas, onde a erva era colocada para secar sobre o calor do fogo direto, porém, este processo primitivo dava ao produto um acentuado gosto de fumaça. No barbaquá, o calor provém de uma fornalha que tem ligação com a câmara de secagem através de um canal subterrâneo em aclave, podendo atingir de 10 a 20m de comprimento (CHAIMSOHN; de SOUZA, 2012).

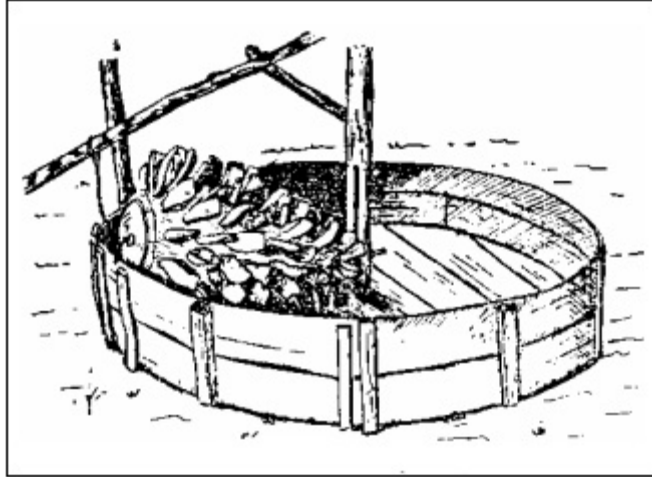
Figura 5 – Secadores para erva-mate tipo (a) carijo e (b) barbaquá



Fonte: MUELLO, 1946, BRAGAGNOLO; PAN; KLOSOVSKI FILHO, 1980

- c) Cancheamento: Secagem adicional seguida de um processo de moagem. O termo “cancheamento” se origina da palavra “cancha”, nome do equipamento utilizado para a moagem da erva.

Figura 6 – Cancha para moagem da erva-mate



Fonte: MUELLO, 1946

Ao final desse processo, a erva é denominada cancheada e pode ser usada diretamente como matéria-prima para a produção de chás ou, após passar por um processo de soque, como chimarrão.

2.6 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes podem ser de origem natural, derivados de vegetais ou, eventualmente, de animais, ou artificiais, sintetizados em laboratório, apresentando composição química definida (BALBANI; STELZER; MONTOVANI, 2006). A coloração destes compostos é determinada pela posição de sua banda de absorção no espectro visível. De acordo com o comprimento de onda no qual essas moléculas absorvem a luz é que a cor do composto será definida (GRIFFITHS, 1982).

Corantes sintéticos são amplamente utilizados em diversas áreas, como a produção de papel, indústria alimentícia, pesquisas agrícolas, células fotoeletroquímicas, curtimento do couro, e diversos ramos da indústria têxtil (FORGACS; CSERHÁTI, 2004).

A molécula de corante têxtil é composta por duas partes principais:

- a) grupo cromóforo – responsável pela coloração da fibra (tonalidade final).
- b) grupos funcionais – responsáveis por promover ligações ou interações químicas capazes de fixar a molécula do corante sobre a fibra desejada.

A fixação da molécula de corante à fibra envolve ligações iônicas, covalentes, ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals.

O Colour Index (Catálogo da Society of Dyers and Colourists) registra atualmente mais de 8 mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil, que são classificados por sua natureza química (antraquinona, azo, etc.) ou em termos de sua aplicação às fibras (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Não há um corante capaz de tingir todas as fibras existentes, sejam elas naturais ou sintéticas, e não há uma fibra capaz de ser tingida por todos os corantes conhecidos (ALCANTARA; DALVIN, 1996).

2.6.1 Corantes Ácidos

Corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos ionizáveis, promovendo a solubilidade do corante em água. Caracterizam-se por Substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, cetonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação à fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.6.2 Corantes Básicos

Também conhecidos como corantes catiônicos, possuem carga positiva (que pode estar localizada ou deslocalizada) em sua molécula. A interação com as fibras ocorre por meio de ligações iônicas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos presentes nas fibras. Apresentam grupos funcionais catiônicos como $-NR_3^+$ ou $=NR_2^+$.

2.6.3 Corantes Dispersivos

Corantes insolúveis em água, aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante, facilitando o contato com a fibra hidrofóbica. São utilizados no tingimento de fibras sintéticas, como: acetato celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila (GUARATINI; ZANONI, 2000; ALCANTARA; DALVIN, 1996).

2.6.4 Corantes Reativos

Os corantes reativos apresentam um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas. Dentre os diversos tipos de corantes reativos, os mais importantes apresentam grupos sulfônicos ou clorotriazina como grupos reativos (IMMICH; SOUZA; SOUZA, 2009) e antraquinona e a função azo (N=N) como grupos cromóforos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Para os corantes contendo a função azo, a redução da coloração do efluente descartado pelas indústrias têxteis é realizada através de tratamentos que levam à clivagem das ligações N=N (ARAUJO, YOKOYAMA, TEIXEIRA, 2006).

2.6.5 Corantes de Enxofre

São corantes insolúveis em água, sendo aplicados após serem reduzidos, com hidrossulfito de sódio, o que lhes confere a forma solúvel. Após a aplicação, caracterizam-se por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (-Sn-), os quais são altamente insolúveis em água. São reoxidados sobre a fibra pelo contato com o ar (GUARATINI; ZANONI, 2000; ALCANTARA; DALVIN, 1996)..

2.6.6 Corantes Diretos

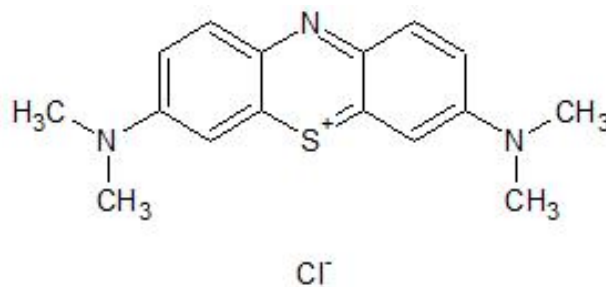
Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. Caracterizam-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals (GUARATINI; ZANONI, 2000; ALCANTARA; DALVIN, 1996).

Tal diversidade se justifica pelo sucesso comercial dos produtos têxteis que passam por um processo de tintura. Para atender a um mercado cada vez mais exigente, a indústria tem investido no desenvolvimento de corantes econômicos, com propriedades específicas, para obter boa fixação da coloração nos tecidos (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

2.6.7 Azul de Metileno

Azul de Metileno (AM) é um corante orgânico catiônico (básico) da família das fenotiazinas. Trata-se de um sólido verde escuro que apresenta coloração azul intensa quando em solução aquosa. Apresenta fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar de $373,9g\ mol^{-1}$. A estrutura do AM é apresentada na Figura 7.

Figura 7 – Estrutura do corante catiônico Azul de Metileno



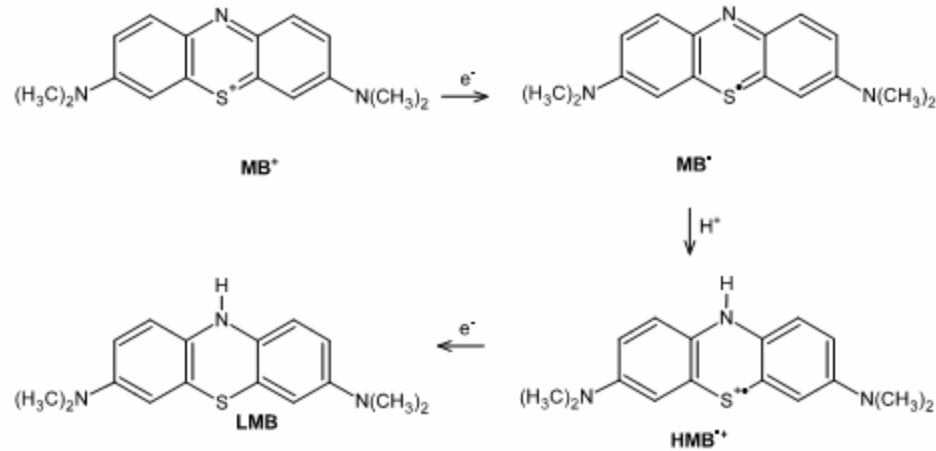
Fonte: elaborada pelo autor

A síntese do AM foi descrita por Heinrich Caro em 1876. Sua utilização como fármaco teve início em 1891, quando Guttman e Ehrlich reportaram sua atividade antimalarial (GARAVITO; BERTANI; DEHARO, 2008) e, atualmente, tem sido usado clinicamente no tratamento de câncer de bexiga e contra tumores de esôfago inoperáveis, virulências da pele, psoríase e adenocarcinomas (PERUSSI, 2007).

O AM também é conhecido por sua propriedade metacromática, podendo dar origem a vários pigmentos a partir da molécula original, de acordo com o potencial de oxi-redução do meio. A redução heterogênea da molécula de AM^+ (forma catiônica) é representada pela Figura 8 (NICOLAI et al., 2002).

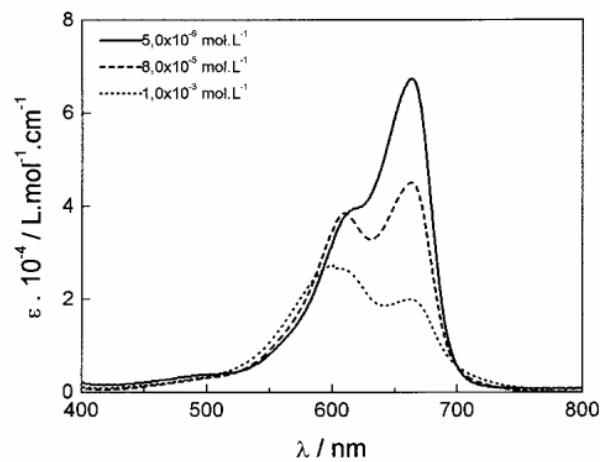
O comportamento metacromático é atribuído à agregação de moléculas de corantes, formadas por interações entre elétrons π dos anéis aromáticos (de MELLO et al., 2007). O espectro de absorção do corante AM apresenta uma banda intensa em 665 nm, porém, o aumento da concentração do corante provoca a diminuição desta banda e o aparecimento de outra, em 605 nm, atribuída à formação de dímeros de AM. Para concentrações extremamente altas, é possível observar uma banda em 580 nm, referente à formação de trímeros ou agregados ainda maiores, como indicado na Figura 9 (FUJITA; TANIGUCHI, OHNO, 2005; SARTORI et al., 2011; NEUMANN et al., 2000).

Figura 8 – Esquema do mecanismo de redução do Azul de Metileno



Fonte: (NICOLAI et al., 2002)

Figura 9 – Espectro de absorção do corante AM em diferentes concentrações



Fonte: NEUMANN et al., 2000

A variação do pH do meio também influencia nas características do espectro de absorção. Para soluções ácidas, ocorre o aparecimento de uma banda em torno de 765 nm, atribuída à formação de monômeros protonados (FUJITA; TANIGUCHI, OHNO, 2005; SARTORI et al., 2011; NEUMANN et al., 2000).

Além de sua utilização na medicina, o AM também é utilizado no tingimento de algodão, lã e papel, tinturas temporárias para cabelos (OLIVEIRA; SILVA; VIANA 2013), tratamento do couro e, devido às suas propriedades fotoquímicas, tem sido desenvolvidos estudos visando sua aplicação na inativação de bactérias e vírus, em

células fotogalvânicas e na preparação de eletrodos quimicamente modificados (SCOTTI et al., 2006).

A maioria das soluções usadas contendo este corante em questão é descartada como efluente. Uma vez que este corante é tóxico na natureza, a sua remoção é um grande problema ambiental.

2.7 MODELOS MATEMÁTICOS

Para o processo de adsorção, a relação de equilíbrio entre a fase líquida e adsorvida é reportada na forma de isotermas. As isotermas de adsorção são diagramas baseados em modelos matemáticos que indicam a variação de concentração de equilíbrio em relação à concentração da fase líquida, para uma determinada temperatura.

As isotermas aplicadas a dados experimentais fornecem informações sobre os mecanismos envolvidos no processo de adsorção, a capacidade máxima de retenção do adsorvato no adsorvente e permitem uma melhor interpretação dos dados experimentais e a otimização do processo (BORBA et al., 2012).

Alguns modelos são bastante aplicados aos fenômenos de adsorção do tipo líquido-sólido como: Langmuir, Freundlich, e o modelo híbrido Langmuir-Freundlich para sistemas em batelada e Thomas e Yoon & Nelson, para sistemas em leito fixo.

2.7.1 Isotermas de Adsorção em Batelada

2.7.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir descreve a formação de uma monocamada de na superfície do adsorvente, considerando que adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos, sendo que cada sítio é responsável pela adsorção de uma molécula de adsorvato e não há interação entre as moléculas do adsorvato (DADA et al., 2012; CRINI; BADOT, 2008).

A isoterma de Langmuir pode ser descrita da seguinte forma:

$$q_e = q_m b C_e / (1 + k_L C_0) \quad (\text{equação 2})$$

Na qual:

q_e = quantidade do soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}),

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}),

q_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}),

k_L = constante de Langmuir (L mg^{-1}), relacionada à energia de ligação.

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressar em termos do fator de separação R_L (equação 3):

$$R_L = 1/(1+k_L C_0) \quad (\text{equação 3})$$

Valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $0 < R_L < 1$ indica que o processo é favorável $R_L = 1$ indica uma isoterma linear, e $R_L = 0$ indica que o processo é irreversível (DOTTO, 2011; MOREIRA; JOSÉ; SOARES, 2000).

2.7.1.2 Isotherma de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma equação empírica, utilizado para descrever a adsorção em sistemas com superfície heterogênea. Este modelo considera que há interação entre as moléculas adsorvidas, possibilitando a formação de multicamadas (DOTTO et al., 2011; CRINI, 2008).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{equação 4})$$

Sendo:

q_e = a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}),

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}),

k_F = constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e

$1/n$ = fator de heterogeneidade.

K_F e n são parâmetros característicos do sistema adsorvente-adsorvato. O termo $1/n$ é uma função da força de adsorção no processo. Se $1/n = 1$, a partição entre as duas fases é independente da concentração. $1/n < 1$ indica uma adsorção normal e $1/n > 1$ indica adsorção cooperativa (DADA et al., 2012).

A adsorção cooperativa caracteriza uma interação entre as espécies do adsorbato que favorece a adsorção na superfície do adsorvente. Este tipo de adsorção ocorre quando o adsorbato apresenta dificuldade de acesso aos poros do adsorvente (FUNGARO; BRUNO, 2009).

2.7.1.3 Modelo híbrido de Langmuir-Freundlich

A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich deu origem ao modelo de Langmuir-Freundlich (também conhecido como modelo de Sips). Em linhas gerais, o modelo híbrido de Langmuir-Freundlich sugere que o processo de adsorção segue o modelo de Freundlich em baixas concentrações, ou seja, considera a ocorrência de adsorção em multicamadas. Para concentrações mais altas, o modelo sugere que o processo de adsorção segue o modelo de Langmuir, assumindo a existência de um ponto de saturação (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011; CAVALCANTI et al., 2009). O modelo de Langmuir-Freundlich é representado pela equação 5.

$$q_e = k_{LF} q_m C_e^c / (1 + k_{LF} C_e) \quad (\text{equação 5})$$

Na qual:

q_e = quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

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

k_{LF} = constante de adsorção de Langmuir-Freundlich (L mg^{-1})

q_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

c = fator de heterogeneidade dos sítios adsorptivos

Quando o valor do parâmetro c é igual a 1, assume o modelo de Langmuir, que considera adsorção em monocamadas. Se o valor for diferente de 1, considera adsorção em multicamadas, previsto pelo modelo de Freundlich.

2.7.2 Isotermas de Adsorção em Leito Fixo

2.7.2.1 Isoterma de Thomas

O modelo de Thomas é representado pela equação 6 (de JESUS et al, 2011).

$$C/C_0 = 1/\{1+\exp[(k_{TH}/Q)(Q_{max}m-C_0V)]\} \quad (\text{equação 6})$$

Sendo:

C_0 = concentração do soluto na solução de entrada (mg mL^{-1}),

C = concentração do soluto na solução de saída (mg mL^{-1}),

Q = vazão volumétrica (mL min^{-1}),

m = massa do adsorvente (g),

V = volume do efluente (mL),

k_{TH} = constante de Thomas ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$) e

Q_{max} = quantidade máxima de soluto adsorvido (mg g^{-1}) nas condições experimentais

A forma linearizada do modelo de Thomas é representada pela equação 7 (AKSU; GÖNEN, 2004):

$$\ln[(C_0/C)-1] = (k_{TH}Q_{max}m/Q) - (k_{TH}C_0V/Q) \quad (\text{equação 7})$$

De acordo com a equação 6, pode-se traçar o gráfico $\ln[(C_0 / C) - 1]$ versus V , obtendo-se os valores de $k_{TH}C_0 / Q$ (que indica a eficiência do processo) pelo coeficiente angular e da capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) a partir do coeficiente linear.

2.7.2.2 Isoterma de Yoon & Nelson

O modelo de Yoon & Nelson é representado pela equação 8 (IPEK; KABAY; YÜKSEL, 2013):

$$C/C_0 = \exp(k_{YNT} - \tau k_{YN}) / [1+\exp(k_{YNT} - \tau k_{YN})] \quad (\text{equação 8})$$

Sendo:

C = concentração de soluto na solução de saída (mg L^{-1}),

C_0 = concentração de soluto na solução de entrada (mg L^{-1}),

t = tempo (min),

τ = tempo (min) necessário para atingir 50% da curva de ruptura pelo soluto e

k_{YN} = coeficiente cinético (min^{-1}).

A equação 9 apresenta a forma linearizada da equação 7 (AKSU; GÖNEN, 2004):

$$\ln[C/(C_0-C)] = k_{YN}t - k_{YN}\tau \quad (\text{equação 9})$$

Os valores de k_{YN} e τ podem ser determinados a partir dos coeficientes angular e linear do gráfico $\ln[C/(C_0-C)]$ versus t .

2.7.3 Cinética de Adsorção

As equações da cinética são funções matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração em relação ao tempo de uma dada espécie em um adsorvente. Fisicamente, estas equações representam a etapa controladora do processo de transferência de massa (BORBA et al., 2012; UDDIN; ISLAM; MAHMUDI, 2009). A partir da análise da cinética, pode-se estabelecer a velocidade de adsorção do soluto, que determina o tempo de contato necessário para a conclusão do processo de adsorção (QIU et al., 2009).

Diversos mecanismos regem o processo de adsorção, como reação química, controle de difusão e transferência de massa (MAHMOODI et al., 2011). Além de indicar a taxa de adsorção, a modelagem cinética também permite a estimativa da taxa de possíveis mecanismos de reação (ROBATI, 2013). Atualmente, os modelos cinéticos que têm sido amplamente aplicados a dados experimentais são os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

2.7.3.1 Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren foi o primeiro a ser desenvolvido, sendo o mais utilizado para se determinar a taxa de sorção de um soluto em uma fase líquida (AZIZIAN, 2004). Este modelo considera que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios desocupados (FREITAS; DELERUE-MATOS; BOAVENTURA, 2008) e que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio, é a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção global é proporcional à força motriz (YANG; AL-DURI, 2005).

A equação de pseudo-primeira ordem é representada por:

$$dq / dt = k_1(q_e - q) \quad (\text{equação 10})$$

Sendo:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

q = quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1})

k_1 = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

Integrando a equação 9 de $t = 0$ a $t = t$ e $q = 0$ a $q = q$, obtém-se a equação de pseudo-primeira ordem em sua forma linearizada:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_{e(\text{calc})} - k_1 t \quad (\text{equação 11})$$

O valor de $q_{e(\text{calc})}$ indica a quantidade teórica adsorvida no equilíbrio, obtida pelo modelo. A partir do gráfico t versus $\ln(q_e - q)$, pode-se obter os valores da constante de velocidade (k_1) e $q_{e(\text{calc})}$ pelo cálculo dos coeficientes angular e linear, respectivamente. Entretanto, este modelo geralmente apresenta bons resultados apenas nos instantes iniciais, devido às restrições feitas para a sua obtenção.

2.7.3.2 Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem considera que a etapa limitante do processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (MAGRIOTIS et al., 2014).

Diferentemente do modelo de pseudo-primeira ordem, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo da adsorção, por isso, vem sendo amplamente utilizado (YANG; AL-DURI, 2005).

A equação é representada por:

$$dq / dt = k_2(q_e - q)^2 \quad (\text{equação 12})$$

Sendo:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

q = quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1})

k_2 = constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

Integrando-se a equação 12, obtém-se a forma linearizada do modelo de pseudo-segunda ordem:

$$t/q = 1/(k_2q_e^2) + t/q_e \quad (\text{equação 13})$$

A constante de velocidade (k_2) e a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (q_e) podem ser obtidos através do gráfico linear t versus t/q , considerando-se os coeficientes linear e angular, respectivamente.

2.8 PONTO DE CARGA ZERO

Quando se utiliza materiais naturais ou resíduos de diferentes origens em processos de adsorção, há uma certa dificuldade em compreender os mecanismos envolvidos, devido ao fato de que a estrutura química e grupos funcionais da superfície do adsorvente não são bem identificados. Dessa forma, a carga superficial do adsorvente é essencial para a caracterização do comportamento do processo de protonação-desprotonação (FIOL; VILLAESCUSA, 2009).

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente apresenta carga neutra, o que não implica ausência de cargas, mas, sim, a presença de quantidades iguais de cargas positivas e negativas (KOSMULSKI, 2009; GUILARDUCI, 2006). É sabido que o pH é de grande importância para a ionização dos sítios ativos do adsorvente (FIOL; VILLAESCUSA, 2009), dessa forma, o pH_{PCZ} pode ser utilizado para explicar o efeito da variação do pH do efluente no processo de adsorção.

Quando o pH da solução é maior que o pH_{PCZ} , a carga da superfície do adsorvente é negativa, promovendo atração eletrostática favorável à adsorção de espécies catiônicas. Da mesma forma, quando o pH da solução é menor que o pH_{PCZ} , a carga superficial é positiva, resultando na repulsão eletrostática entre o adsorvente e a espécie catiônica e, conseqüentemente, possibilitando a adsorção de espécies negativas (STAFIEJ; PYRZYNSKA, 2007).

3 OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi a avaliação do potencial da erva-mate como bioissorvente para o corante Azul de Metileno (AM) em solução aquosa, utilizando os métodos de adsorção em batelada e leito fixo.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparo das biomassas a partir de resíduos de erva-mate verde e torrada;
- Modificação química das biomassas com oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2$);
- Caracterização dos materiais por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF);
- Estudo da adsorção do corante Azul de Metileno pelo método de batelada com variação de tempo de contato, pH do meio, concentração inicial do corante e temperatura;
- Estudo da adsorção do corante Azul de Metileno pelo método de leito fixo com variação da velocidade de percolação;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Biomassas Puras

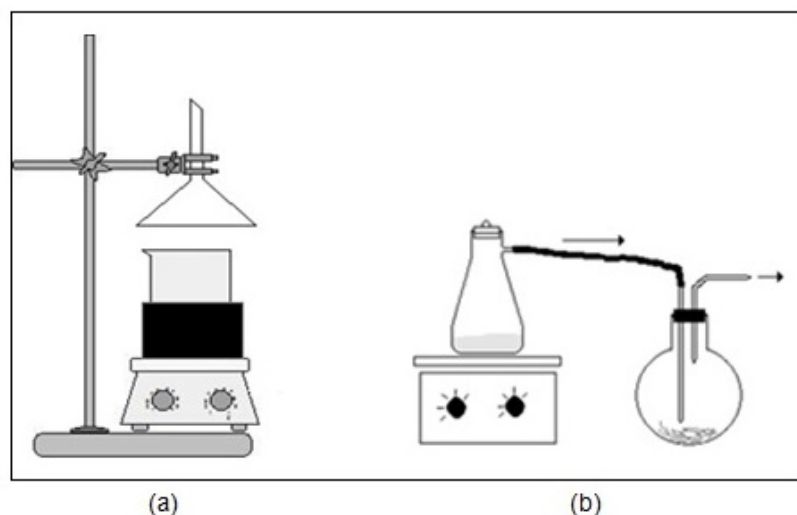
A biomassa torrada foi obtida a partir de resíduos de casas de chá, como o Rei do Mate (Londrina – PR). A biomassa natural foi obtida a partir de resíduos

domiciliares. Os materiais foram lavados com água deionizada em ebulição para a retirada de sujidades, diminuindo possíveis interferências no espectro UV/Vis durante o estudo do processo de adsorção. A temperatura da água foi mantida com auxílio de chapa aquecedora. O comportamento da extração foi acompanhado por espectrometria na região do visível. Os materiais resultantes foram triturados em moinho de facas e peneirados, a fim de obter-se partículas entre 0,15 e 0,25 mm. Os materiais na granulometria desejada foram secos em estufa a 60°C por 24h obtendo-se, assim, as biomassas denominadas BT (biomassa de erva mate torrada) e BN (biomassa de erva mate natural).

4.1.2 Biomassas Modificadas

A modificação química foi realizada em duas etapas: Inicialmente, 4,0g de oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) foram dissolvidos em 600mL de água Milli-Q (resistividade 18,2 M Ω .cm). Em seguida, 50 g de biomassa foram dispersos nesta solução. O sistema foi mantido a 80°C em banho de areia durante 48 horas (Figura 10-a) para evaporação do solvente. Após esse período, a biomassa foi mantida em estufa por 24 horas para secagem completa. O material resultante foi mantido sob atmosfera de NH_3 , obtido a partir do aquecimento de NH_4OH , por 3 horas (Figura 10-b) e, em seguida, lavado com água Milli-Q até pH constante (MUXEL et al, 2011). As biomassas obtidas foram denominadas BNZ e BTZ.

Figura 10 – Aparelhagem utilizada na modificação química das biomassas



Fonte: elaborada pelo autor

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Caracterização dos Materiais

A caracterização dos materiais foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e fluorescência de Raios-X.

4.2.1.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Para as análises de infravermelho, foram produzidas pastilhas utilizando 2 mg de biomassa e 98 mg de KBr previamente seco. As leituras foram realizadas em espectrômetro SHIMADZU IR Prestige-21 na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV das biomassas puras foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura Phillips FEI Quanta 200 com tensão de aceleração de 20kV. As amostras foram depositadas sobre fita de carbono e metalizadas com ouro. Para as biomassas modificadas, as imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura MIRA3 FEG-SEM da TESCAN com tensão de aceleração de 10kV. As amostras foram depositadas sobre fita de carbono e metalizadas com cromo.

4.2.1.3 Fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF)

A análise dos elementos químicos presentes nas biomassas foi realizada em espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, Shimadzu EDX-720, nas seguintes condições: tensão do tubo de 15 keV (Na a Sc) e 50 keV (Ti a U) com corrente no tubo de 184 e 25 μA , respectivamente; colimador de 10 mm; tempo real de integração de 100 s; tempo morto do detector de 40 e 39%, sob vácuo e detector de Si(Li) refrigerado com nitrogênio líquido. Foi utilizado o método qualitativo/quantitativo (Qual/Quant).

4.2.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos materiais foi verificada por TGA. Neste tipo de análises, duas temperaturas podem ser consideradas importantes: T_{onset} e $T_{\text{máx}}$. A T_{onset} indica a menor temperatura em que se pode detectar uma variação de massa na amostra, enquanto a $T_{\text{máx}}$ indica a temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima, também conhecida como taxa máxima de conversão. Estas temperaturas são obtidas a partir das curvas TGA.

Os termogramas foram obtidos em equipamento PerkinElmer, modelo TGA 4000, de 25 a 800°C com variação de temperatura de 10°C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio 20 mL min⁻¹.

4.2.1.5 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Em um microtubo Eppendorf de 1,5mL, 30 mg de biomassa foram mantidos em contato com 0,5mL de água Milli-Q e 0,5mL de solução 1,0 mol L⁻¹ de KCl, separadamente. O sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos e, em seguida, mantido em repouso por 24 horas. Após esse período, foi realizada a leitura do pH do sobrenadante. O pH_{PCZ} foi obtido pela equação 14 (BALDOTTO; VELLOSO, 2014).

$$\text{pH}_{\text{PCZ}} = 2\text{pH}(\text{KCl}) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O}_{\text{milli-Q}}) \quad (\text{equação 14})$$

4.2.2 Testes de Adsorção em Batelada

4.2.2.1 Influência do tempo de contato

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, utilizando-se 25mL de solução 40 mg L⁻¹ do corante Azul de Metileno (AM) em contato direto com 100mg de biomassa sob agitação constante (120rpm) a 25°C, com tomadas de sobrenadante realizadas em tempos pré-determinados. A concentração do corante na solução foi determinada por espectroscopia na região do visível, realizada em espectrofotômetro PerkinElmer modelo lambda 25 com $\lambda=650\text{nm}$, utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0cm.

A quantidade de corante adsorvida no tempo t (q_t , em mg g^{-1}), foi determinada pela equação 15.

$$Q_t = [(C_0 - C_t)V] / m \quad (\text{equação 15})$$

Sendo C_0 e C_t as concentrações de corante (em mg L^{-1}) inicial e no tempo t , respectivamente, V o volume da solução (em L) e m a massa de adsorvente (em g).

4.2.2.2 Influência do pH

Para observar a forma como a variação do pH da solução influencia na adsorção do corante AM, foi realizado o ajuste do pH da solução de 2 a 9 com uma unidade de diferença entre amostras, utilizando-se soluções de HCl e NaOH. 25mL de solução 40mg L^{-1} foram mantidos em contato com 100mg de adsorvente durante 120 minutos sob agitação constante (120rpm).

4.2.2.3 Influência da concentração inicial

Com o tempo de contato fixado em 120 minutos, foram realizadas variações na concentração inicial do corante, de 10 a 1000 mg L^{-1} . A quantidade de adsorvente e o volume de solução utilizados também foram mantidos constantes, de acordo com o teste de tempo de contato.

4.2.2.4 Influência da temperatura

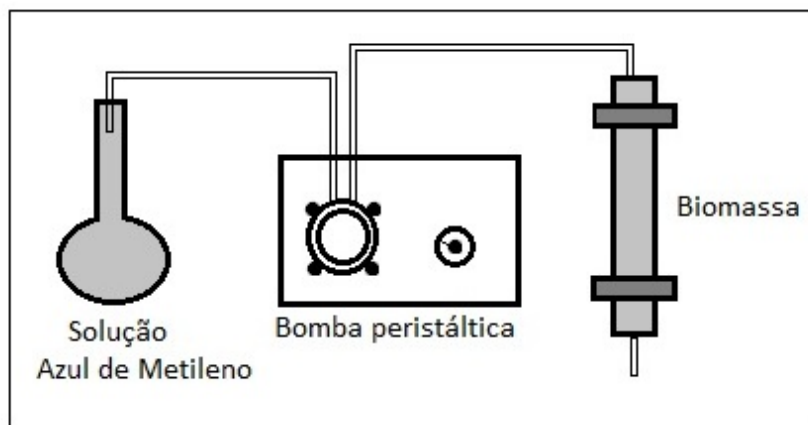
Para a avaliação do efeito da temperatura no processo de adsorção foram utilizados 25 mL de solução 40mgL^{-1} de AM em contato com 0,1g de biomassa sob temperaturas de 15 a $45\text{ }^\circ\text{C}$ e agitação de 120rpm por 120 minutos. Os testes foram realizados com auxílio de incubadora shaker de bancada.

4.2.3 Testes de Adsorção em Leito Fixo

Para os estudos de adsorção em leito fixo, foram adicionados 0,4g das biomassas BT e BN (equivalentes a 4,7 e 8,0cm de altura) a buretas de 10 mL. O

material foi mantido em água por 16 horas, para hidratação do leito. Foram percoladas soluções de 40 mg L^{-1} de AM através da coluna com o auxílio de bomba peristáltica (Figura 11). Foram recolhidas alíquotas de 20 mL de solução, nas velocidades de fluxo de 3,5, 5,5 e 6,0 mL min^{-1} e a concentração da solução foi determinada por espectroscopia na região do visível, com $\lambda=650\text{nm}$. O fluxo foi mantido até que uma concentração constante de corante fosse obtida. A figura 10 apresenta o sistema utilizado para este estudo.

Figura 11 – Aparelhagem utilizada no estudo de adsorção em leito fixo



Fonte: elaborada pelo autor

4.2.4 Cinética de Adsorção

A aplicabilidade dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (equação 11) e pseudo-segunda ordem (equação 13) foi realizada através da análise gráfica dos dados obtidos pelo teste de tempo de contato.

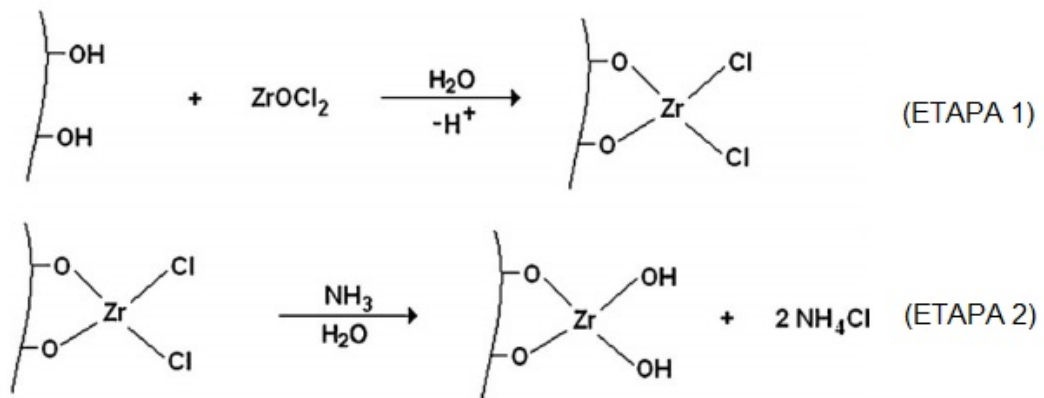
4.2.5 Isotermas de Adsorção

A aplicabilidade dos modelos matemáticos de Langmuir (equação 2), Freundlich (equação 4) e Langmuir-Freundlich (equação 5) foi realizada através da análise gráfica dos dados obtidos pelo teste de variação da concentração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adição de zircônio às biomassas foi realizada com a intenção de modificar quimicamente parte da celulose dos materiais, através da metodologia utilizada por MUXEL et al. (2011), promovendo um aumento na acidez dos sítios ativos, aumentando a interação destes com o corante. A figura 12 apresenta o resultado esperado pela modificação química.

Figura 12 – Representação esquemática do processo de incorporação de zircônio



Fonte: MUXEL et al., 2011.

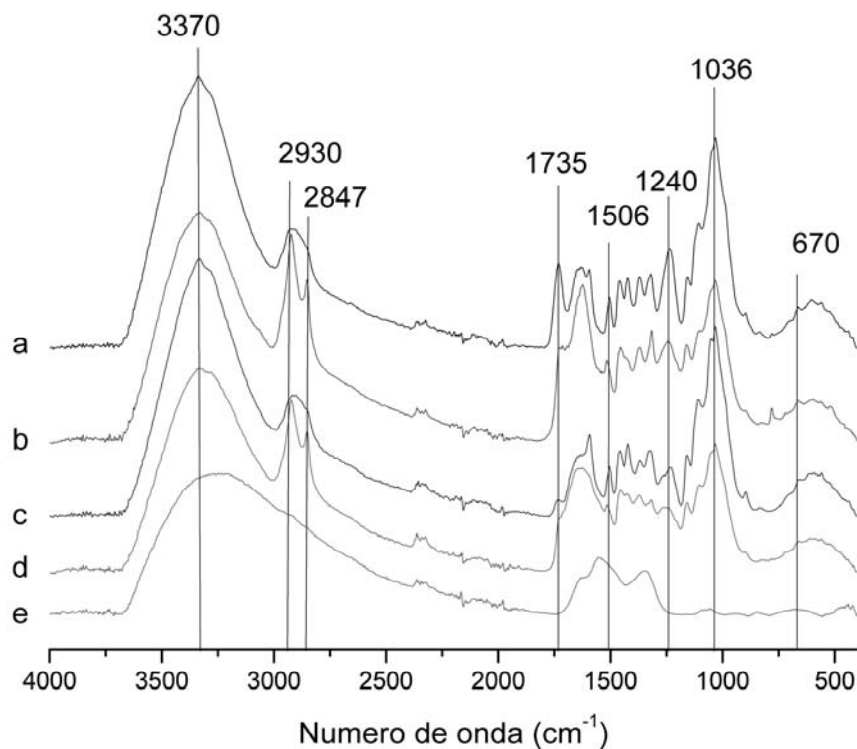
5.1 CARACTERIZAÇÃO

5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

O espectro de FTIR das biomassas BT e BN (Figura 13) apresenta uma banda larga na região de 3370 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H de ligações intermoleculares de alcoóis, fenóis e ácidos carboxílicos (SANTOS; de MORAIS, 2015). As bandas em 2930 e 2847 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-H de cadeias alifáticas, relacionadas à presença de celulose (SANTOS; de MORAIS, 2015; GOMES; ARRIBAS, 2009; MARTELLI; da SILVA, 2013). A banda em 1735 cm^{-1} é atribuída a grupamentos carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos pertencentes à estrutura da erva-mate, como os ácidos caféico e clorogênico e aminoácidos. Pode-se observar uma banda em 1630 cm^{-1} , referente ao grupamento C=O de ésteres, como o ácido clorogênico (FOUDA; FAHMY, 2011). A vibração do esqueleto dos compostos aromáticos é representada pela deformação axial da ligação C-C, na região de 1506 e 1463 cm^{-1} (JUNIOR et al., 2010). A banda em 1424 cm^{-1} é atribuída

à deformação angular da ligação C-O-H de ácidos carboxílicos. Em 1370 cm^{-1} , observa-se uma banda referente à deformação angular da ligação O-H de alcoóis. Em 1320 cm^{-1} , observa-se uma banda referente à deformação axial da ligação C-N de aminas aromáticas. Na região de $1060\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, observa-se uma banda referente ao estiramento da ligação C-O de polissacarídeos (GOMES; MARTELLI; da SILVA, 2013; BORGES; COSTA; DRUIAN, 2014). As demais bandas na região de 1000 cm^{-1} referem-se à deformação axial da ligação C-O de alcoóis e fenóis. A banda em 1240 cm^{-1} é característica do estiramento assimétrico da ligação C-O-C de ésteres (BAPTISTA; BORGES; FERREIRA, 2010). A banda próxima de 670 cm^{-1} é atribuída à deformação angular fora do plano de ligações C-OH.

Figura 13 – Espectro infravermelho das biomassas (a) BN, (b) BT, (c) BNZ, (d) BTZ e do (e) ZrO



Fonte: elaborada pelo autor

Comparando-se os espectros das biomassas modificadas BNZ e BTZ com o espectro do óxido de zircônio, observa-se que as bandas referentes à ligação Zr-O apresentam intensidade extremamente baixa no espectro das biomassas modificadas, indicando pequena quantidade de Zr nos materiais. Não foram observados deslocamentos

nas bandas de grupos C=O, C-O-H e O-H, que poderiam indicar interação de sítios $-O^-$ com o metal Zr.

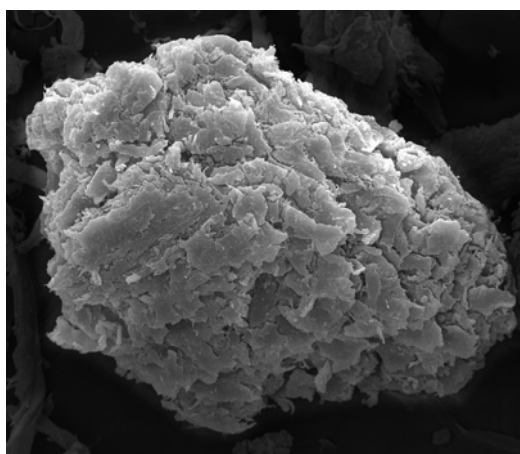
Entretanto, observa-se um alargamento das bandas na região de 3370 cm^{-1} e diminuição na intensidade das bandas em 1370 cm^{-1} para os materiais modificados. Geralmente, alargamentos de banda nessa região podem ser atribuídos a um aumento das ligações de hidrogênio intermoleculares. O íon zircônio pode ter sido adicionado à biomassa em sua forma solvatada, o que justifica o alargamento das bandas e, conseqüentemente, a diminuição de suas intensidades. Também observa-se alargamento nas bandas na região de 1630 cm^{-1} e 1735 cm^{-1} , o que pode ser indicativo de interação do metal Zr com os grupos C=O, afetando seu modo de absorção de forma a provocar o alargamento das bandas.

Para melhor avaliação do mecanismo de modificação, foram utilizadas as técnicas de MEV e EDXRF.

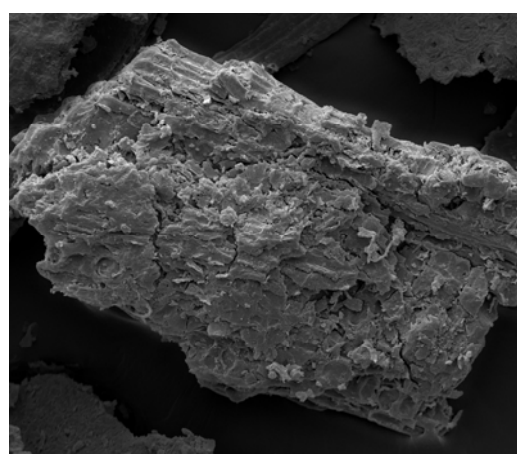
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV são apresentadas na Figura 14. Os materiais são heterogêneos e compactos, constituídos por camadas sobrepostas e não apresentam cavidades, características morfológicas condizente com folhas e galhos. Os materiais não apresentaram variação em sua morfologia após a modificação.

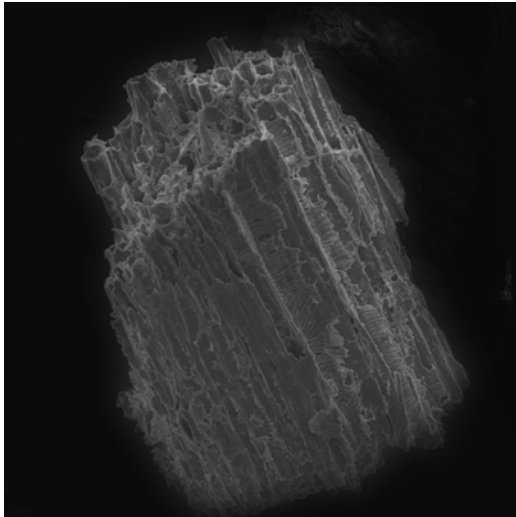
Figura 14 – Imagens de MEV das biomassas (a) BN, (b) BT, (c) BNZ e (d) BTZ ampliadas 500X



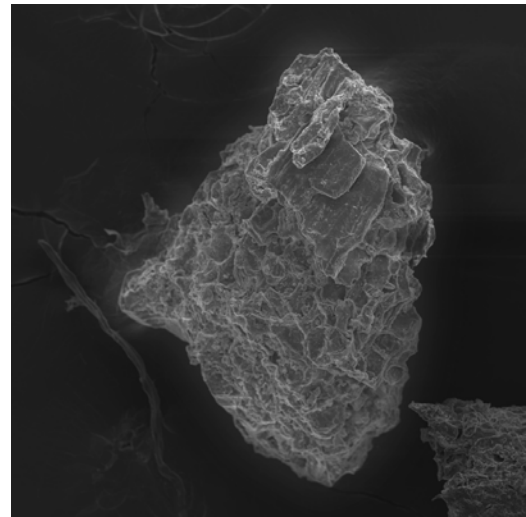
(a)



(b)



(c)

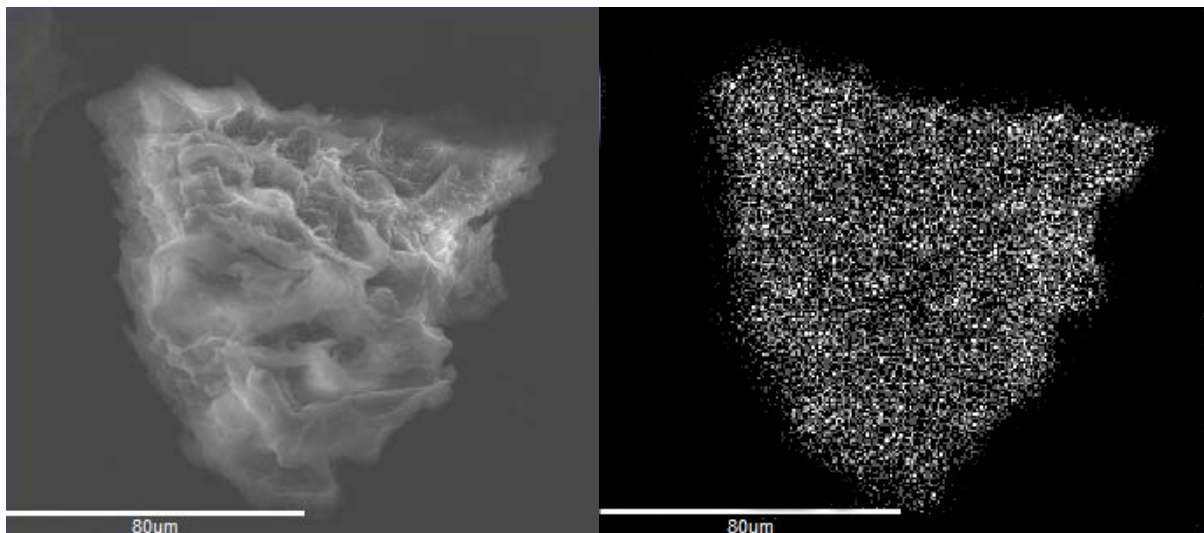


(d)

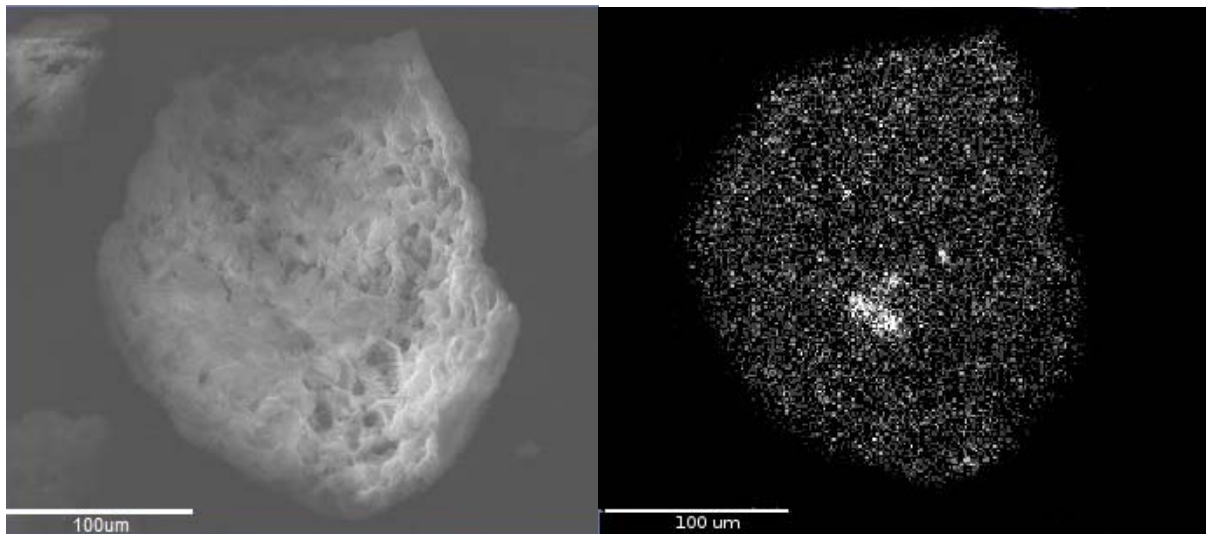
Fonte: elaborada pelo autor

A dispersão de zircônio (Figura 15) indica que, após a modificação química, o zircônio apresenta-se homogeneamente disperso pelas partículas das biomassas, sem a obtenção de aglomerados. Dessa forma, pode-se considerar que o zircônio apresenta uma forte interação com a biomassa.

Figura 15 – Dispersão de zircônio nas amostras (a) BNZ e (b) BTZ



(a)



(b)

Fonte: elaborada pelo autor

5.1.3 Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF)

A análise de EDXRF indicou a presença dos metais cálcio (Ca), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn). As quantidades encontradas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise de Fluorescência de Raios-X das biomassas

Analito	Resultado (g)*			
	BN	BT	BNZ	BTZ
Ca	0,414	0,723	0,266	0,529
Fe	0,005	0,013	0,004	0,01
Mn	0,004	0,048	0,006	0,036
Cu	0,002	0,003	-	-
Zn	0,001	0,006	-	-
Zr	-	-	0,252	0,304
Hf	-	-	0,021	0,022
Mat. Org.	99,573	99,297	99,452	99,099

* Para 100g de amostra

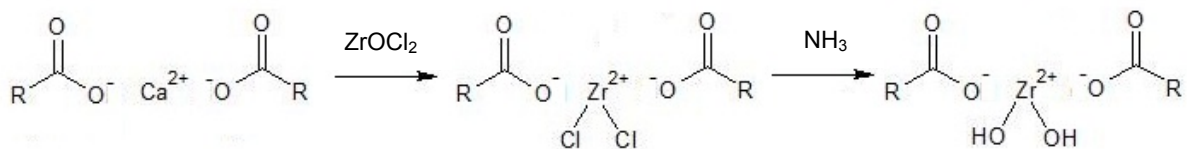
Fonte: elaborada pelo autor

A presença de metais na estrutura das biomassas indica a ocorrência de sítios ácidos, uma vez que estes grupos mantêm os metais complexados com a matriz orgânica.

Observa-se que ocorre uma diminuição na quantidade de cálcio (cerca de 70% em massa) após a etapa de incorporação do zircônio. Isto pode indicar que ocorre uma substituição do Ca pelo Zr no complexo com grupos $-\text{COO}^-$ e $-\text{O}^-$ presentes na matriz.

A substituição pode ocorrer de forma similar à modificação esperada: o íon Ca^{2+} é substituído por Zr^{2+} (na forma de cloreto), gerando novos sítios do tipo $-\text{O}^-$ disponíveis para adsorção.

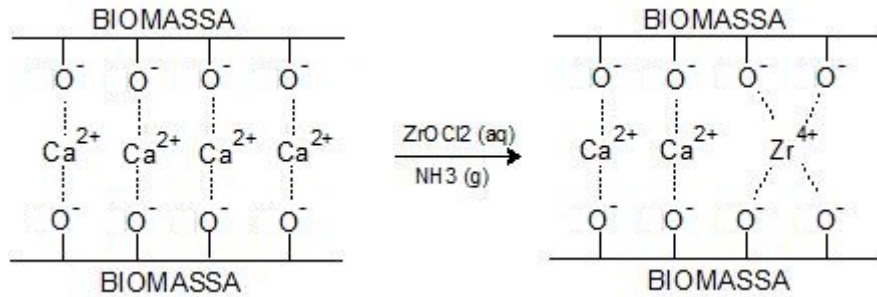
Figura 16 – Representação esquemática da modificação da superfície da biomassa pela incorporação de zircônio: hipótese 1



Fonte: elaborada pelo autor

O Ca^{2+} é um íon altamente trocável e mecanismos de troca iônica são favorecidas quando os íons são pequenos. O Zr^{4+} ($r_{\text{ion}} = 0,79\text{\AA}$) apresenta raio iônico menor que o Ca^{2+} ($r_{\text{ion}} = 1,12\text{\AA}$) e, conseqüentemente, maior densidade eletrônica, o que confere uma maior interação com os grupos carboxílicos e fenólicos da biomassa. Dessa forma, a substituição pelo íon Zr^{4+} livre é favorecida, comparando-se com a substituição na forma de cloreto, representada acima.

Figura 17 – Representação esquemática da modificação da superfície da biomassa pela incorporação de zircônio: hipótese 2



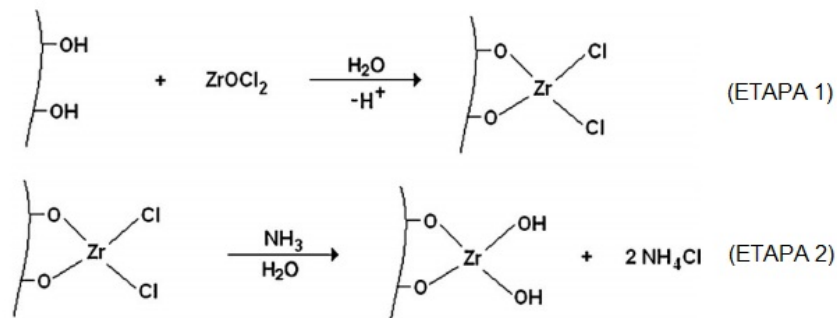
Fonte: elaborada pelo autor

Considerando-se os dados apresentados na tabela 3 e as massas molares de Ca e Zr ($40,078$ e $91,224\text{g mol}^{-1}$, respectivamente), pode-se calcular a quantidade em mols de Ca e Zr que participam efetivamente da modificação.

Para a biomassa BNZ, obtém-se uma diminuição de $3,7 \times 10^{-3}$ mol de Ca, substituídos por $1,6 \times 10^{-3}$ mol de Zr. No caso da biomassa BTZ, foi observada diminuição de $4,8 \times 10^{-3}$ mol de Ca, substituídos por $2,1 \times 10^{-3}$ mol de Zr. Segundo os resultados obtidos, observa-se que a relação de troca Ca/Zr é de 2:1, indicando que a hipótese 2 é mais condizente com o mecanismo de modificação que ocorre nas biomassas.

Segundo a tabela 3, pode-se observar, também, um excesso de $1,2 \times 10^{-3}$ mol de Zr que não foi consumido na troca Ca/Zr. Assim, pode-se inferir que, além da substituição dos metais, também ocorreu a modificação dos grupamentos -OH da celulose, como esperado.

Figura 18 – Representação esquemática do processo de incorporação de zircônio



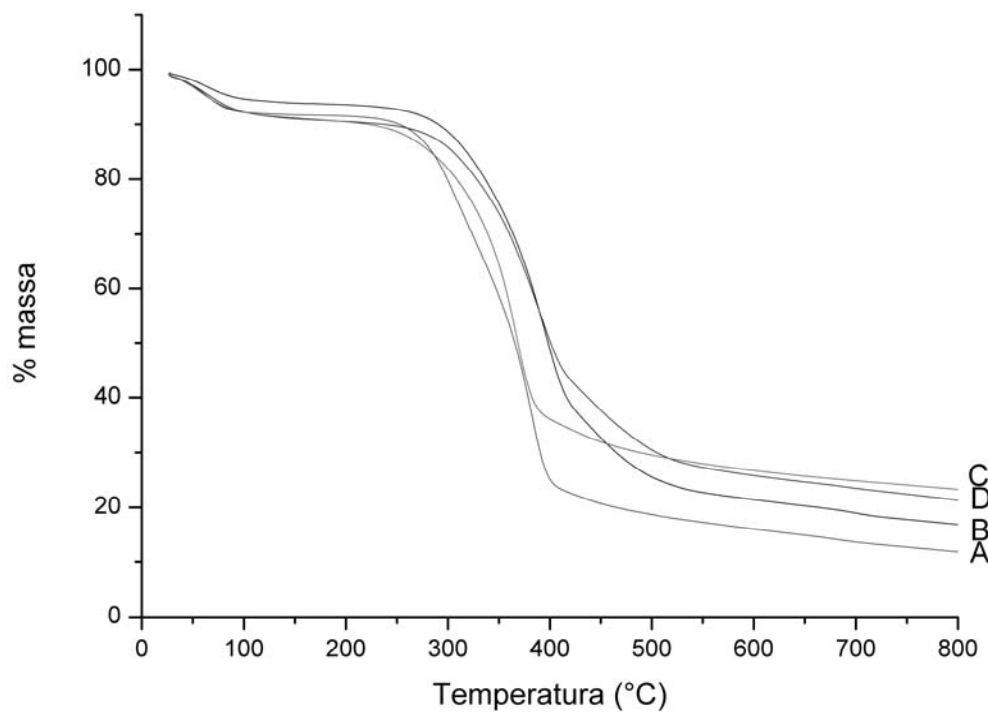
Fonte: MUXEL et al., 2011

Após a troca, o excesso de Ca é removido durante a lavagem das biomassas, etapa final do processo de modificação.

5.1.4 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica das biomassas foi verificada por TGA/DTG. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 16 (a e b). Os valores de T_{onset} e a porcentagem de resíduo são apresentados na Tabela 4.

Figura 19 – Curvas TGA obtidas para as biomassas (A) BN, (B) BT, (C) BNZ e (D) BTZ



Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 4 – Temperatura de início de degradação (T_{onset}) e taxa de resíduo a 800°C (R_{800}) das biomassas.

Biomassa	T_{onset} (°C)	R_{800} (%)
BT	291	16,5
BTZ	313	20,9
BN	272	11,5
BNZ	271	23,4

Fonte: elaborada pelo autor

Todas as biomassas apresentaram perda de massa próximo a 60°C, caracterizado como perda de umidade. Segundo a Tabela 3, os material BTZ apresentou maior T_{onset} quando comparado à biomassa BT, indicando que a modificação química aumentou a estabilidade térmica do material. No caso das biomassas naturais (BN e BNZ), não houve variação na estabilidade.

A quantidade de resíduo refere-se à porção inorgânica das biomassas e parte da matéria orgânica que não degradou completamente. Compostos de baixa massa molar são perdidos durante o processo de torra da erva-mate, aumentando, assim, a proporção de compostos inorgânicos na matriz, quando comparado à biomassa natural. Por isso, a biomassa torrada apresenta maior quantidade de resíduo.

Observa-se que ocorre um aumento na taxa de resíduo (cerca de 10%) para as biomassas modificadas, referente à quantidade de zircônio adicionada aos materiais.

5.2 TESTES DE ADSORÇÃO EM BATELADA

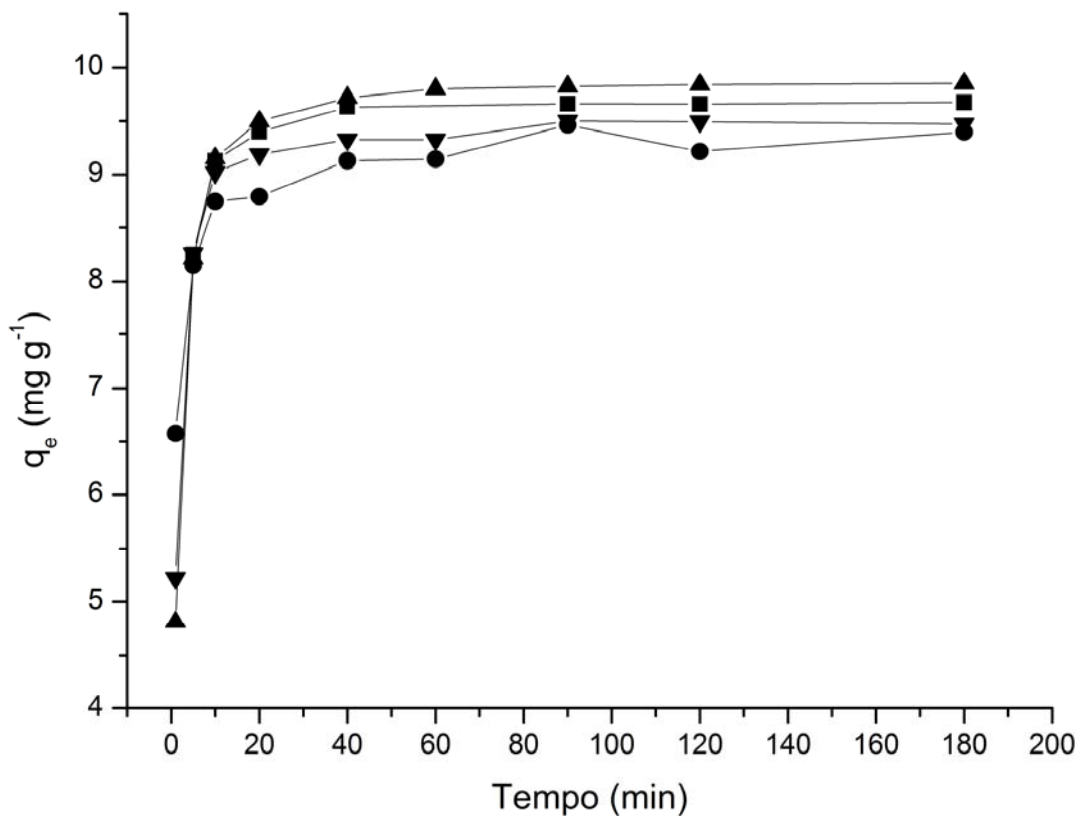
5.2.1 Tempo de Contato

A Figura 20 apresenta a taxa de adsorção do corante Azul de Metileno a 40 mg L⁻¹ versus o tempo de contato.

Durante o processo de adsorção, a quantidade de corante adsorvida aumenta com o aumento do tempo de contato, porém, a superfície do adsorvente é

progressivamente bloqueada pelas moléculas já adsorvidas. Dessa forma, a ocupação dos sítios ativos é dificultada, devido à repulsão entre as moléculas adsorvidas e as remanescentes na solução (KHORRAMFAR et al., 2010; SANTOS; de MORAIS, 2015). O tempo de equilíbrio obtido para as biomassas foi de 60 minutos. Pode-se observar um ligeiro aumento da capacidade adsorptiva para as biomassas modificadas indicando que a incorporação de zircônio promove uma melhor interação do corante básico AM com os sítios da biomassa.

Figura 20 – Taxa de remoção de Azul de Metileno a 40mg L^{-1} a 25°C por $0,1\text{g}$ de biomassa (●) BN, (■) BT, (▼) BNZ e (▲) BTZ com tempo de contato de 5 a 180 minutos

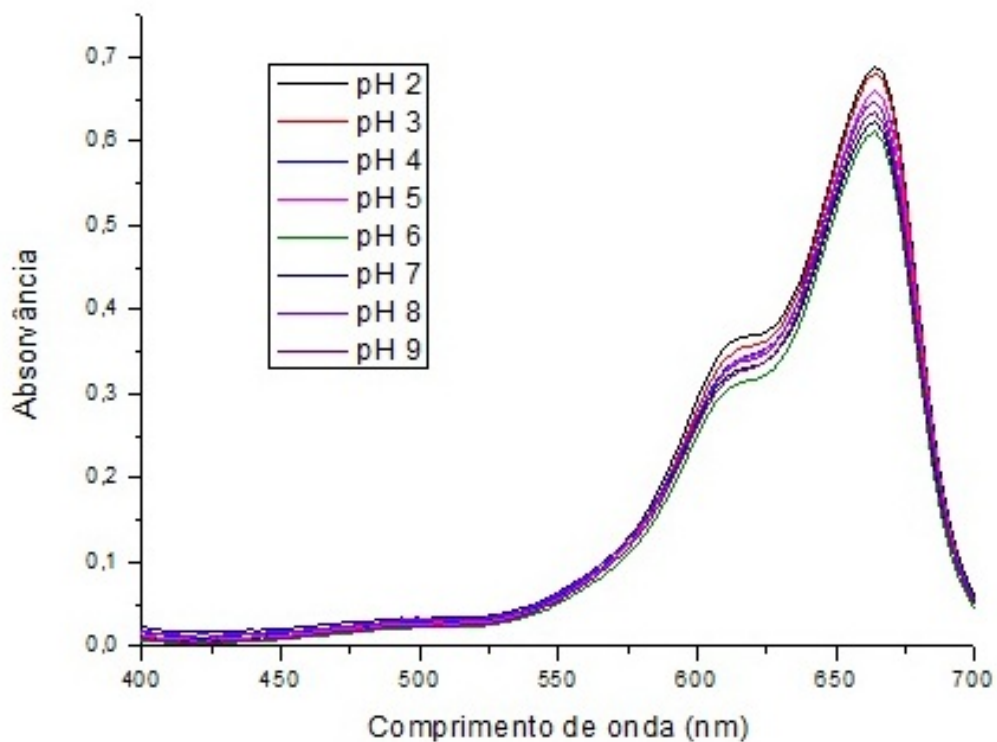


Fonte: elaborada pelo autor

5.2.2 Influência do pH

Em soluções diluídas, o corante Azul de Metileno encontra-se na forma protonada (AMH^+) no intervalo de pH de 1 a 11 (ARRIBAS, 2009). A Figura 21 apresenta o espectro eletrônico na região do visível para as soluções ajustadas. Observa-se que não há deslocamento das bandas de absorção, indicando que não há modificação da estrutura do corante na faixa de pH utilizada.

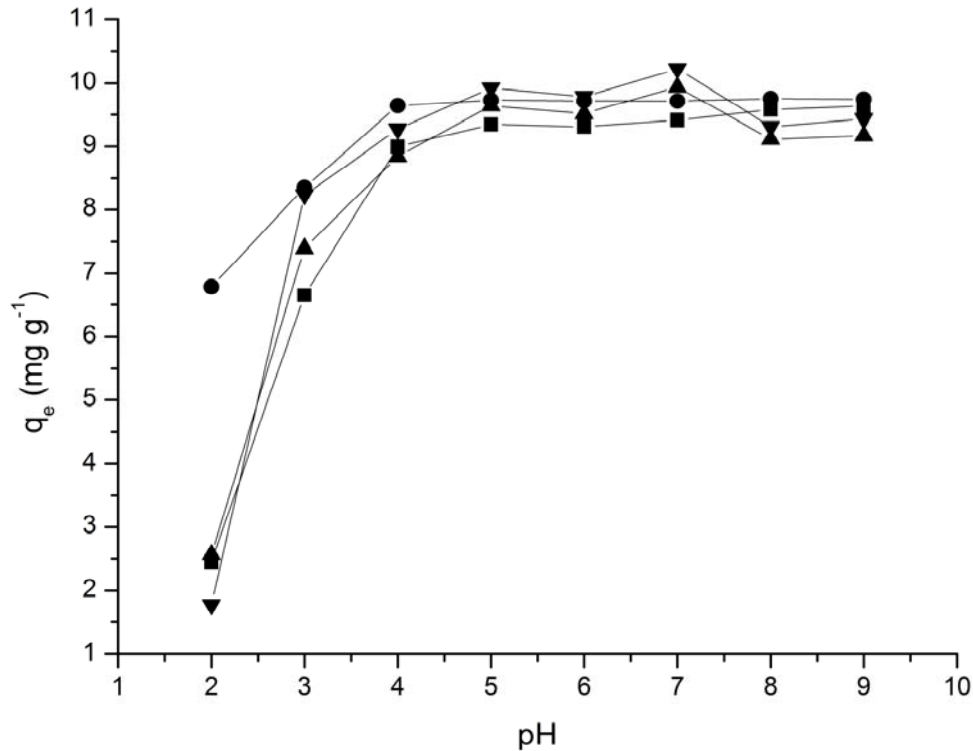
Figura 21 – Espectro eletrônico na região do visível da solução do corante Azul de Metileno com pH ajustado de 2 a 9



Fonte: elaborada pelo autor

A influência do pH da solução na adsorção do corante Azul de Metileno é apresentada na Figura 22.

Figura 22 – Taxa de remoção de Azul de Metileno a 40mg L^{-1} a 25°C e pH ajustado de 2 a 9 por $0,1\text{g}$ de biomassa (●) BN, (■) BT, (▼) BNZ e (▲) BTZ com tempo de contato de 120 minutos



Fonte: elaborada pelo autor

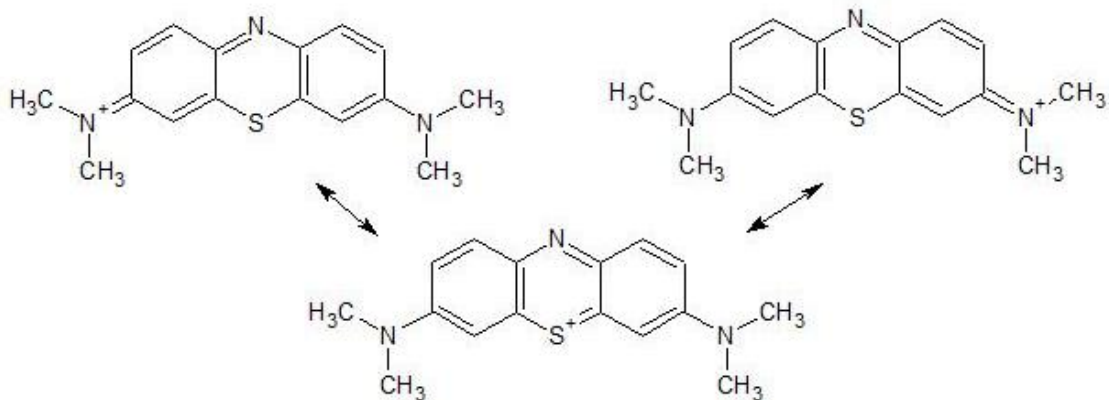
Observa-se uma diminuição na adsorção do corante em pH abaixo de 4,0, que pode ser justificada pelo excesso de íons H^+ na solução, promovendo uma competição entre a molécula do corante e os íons em solução pelos sítios ativos (HAMEED; AHMAD, 2009).

Além disso, a variação do pH altera a carga superficial da biomassa, portanto, para uma análise mais abrangente, foi realizado o teste do ponto de carga zero dos materiais estudados. Em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície dos biossorventes apresenta-se positiva, desfavorecendo a adsorção devido à repulsão eletrostática entre a superfície e o corante catiônico (GOMES; MARTELLI; da SILVA, 2013). No caso de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, os grupos $-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$ encontram-se desprotonados, tornando a superfície do adsorvente negativa. Dessa forma, haverá maior afinidade pela molécula catiônica, favorecendo a adsorção por atração eletrostática (HAMEED; AHMAD, 2009; ARAMI et al., 2005; GOMES; MARTELLI; da SILVA, 2013). O pH_{PCZ} obtido para as biomassas foi de 2,85 para o material BN, 3,13 para a BT, 5,42 para a

BNZ e 4,78 para a BTZ, indicando que a adsorção é melhor em pH acima de 5,0, o que é condizente com o perfil apresentado na Figura 22.

A carga positiva da molécula de AM é deslocalizada entre os átomos de nitrogênio (N1 e N2) e enxofre, devido à ressonância (Figura 23). Considerando-se que sítios ativos do tipo O^- são ácidos duros de Pearson, pode-se dizer que adsorção da molécula de AM se dá pelo átomo de nitrogênio (N1 ou N2), que apresenta característica de base dura.

Figura 23 – Estruturas de ressonância do corante catiônico Azul de Metileno



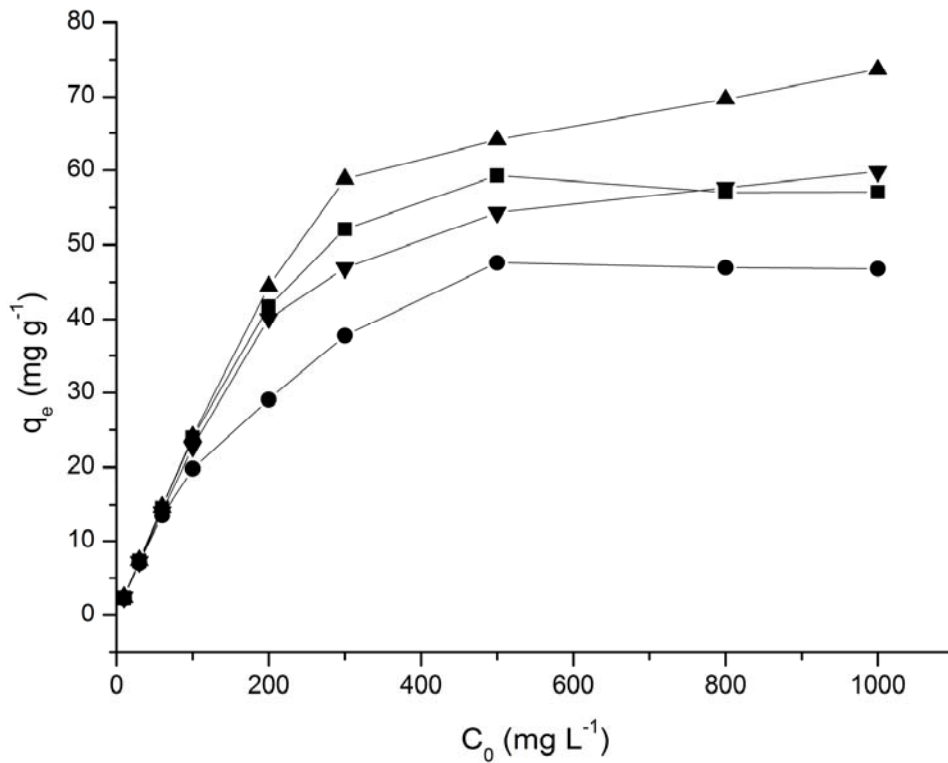
Fonte: elaborada pelo autor

O pH ótimo obtido para a adsorção do AM está na faixa de 4,0 a 9,0. Uma vez que o pH natural da solução do corante é 5,5, não há a necessidade de ajustar o pH da solução, facilitando os testes de adsorção.

5.2.3 Influência da Concentração Inicial

Se a massa de adsorvente for inalterada, a quantidade de corante adsorvida tende a aumentar com o aumento da concentração inicial da solução, porém, a porcentagem de adsorção diminui (KHORRAMFAR et al., 2010). Em baixas concentrações o número de moléculas é pequeno em relação ao número de sítios disponíveis. Com o aumento da concentração, o número de sítios disponíveis é menor (CRINI; BADOT, 2008; KHORRAMFAR et al., 2010). A Figura 24 e a Tabela 5 apresentam as taxas de adsorção de AM em relação à concentração inicial da solução.

Figura 24 – Taxa de remoção de Azul de Metileno com concentração de 10 a 1000mg L⁻¹ a 25°C por 0,1g de biomassa (●) BN, (■) BT, (▼) BNZ e (▲) BTZ com tempo de contato de 120 minutos



Fonte: elaborada pelo autor

A taxa de remoção de AM (em porcentagem) foi obtida através da equação 16.

$$[(C_e - C_0)100]-100 \quad \text{(equação 16)}$$

Sendo:

C_e = concentração do corante (em mg L⁻¹) no equilíbrio

C_0 = concentração do corante (em mg L⁻¹) no início do processo

Tabela 5 – Porcentagem de remoção de Azul de Metileno nas concentrações de 10 a 1000mg L⁻¹ pelas biomassas BN, BT, BNZ e BTZ pelo método de batelada com tempo de contato de 120 minutos.

[AM] (mg L ⁻¹)	BN	BT	BNZ	BTZ
	% Remoção			
10	93,14	93,38	96,25	97,90
30	93,78	97,07	95,55	98,54
60	89,91	97,17	93,52	97,92
100	79,21	95,87	90,98	96,52
200	58,20	83,53	80,24	88,75
300	50,37	69,53	62,49	78,46
500	38,11	47,40	43,45	51,33
800	23,46	28,55	28,85	34,85
1000	18,69	28,50	23,95	29,47

Fonte: elaborada pelo autor

Os testes foram realizados até concentração máxima de 1000 mg L⁻¹ devido à dificuldade na dissolução do corante para o preparo de soluções mais concentradas.

A análise da figura 24 e da tabela 5 indica que as biomassas apresentam bom potencial de remoção de AM de soluções aquosas mesmo em concentrações elevadas, porém, para um resultado mais efetivo, é interessante trabalhar com concentrações até 100mg L⁻¹, uma vez que obtém-se cerca de 96% de remoção para as biomassas torradas BT e BTZ nesta faixa de concentração.

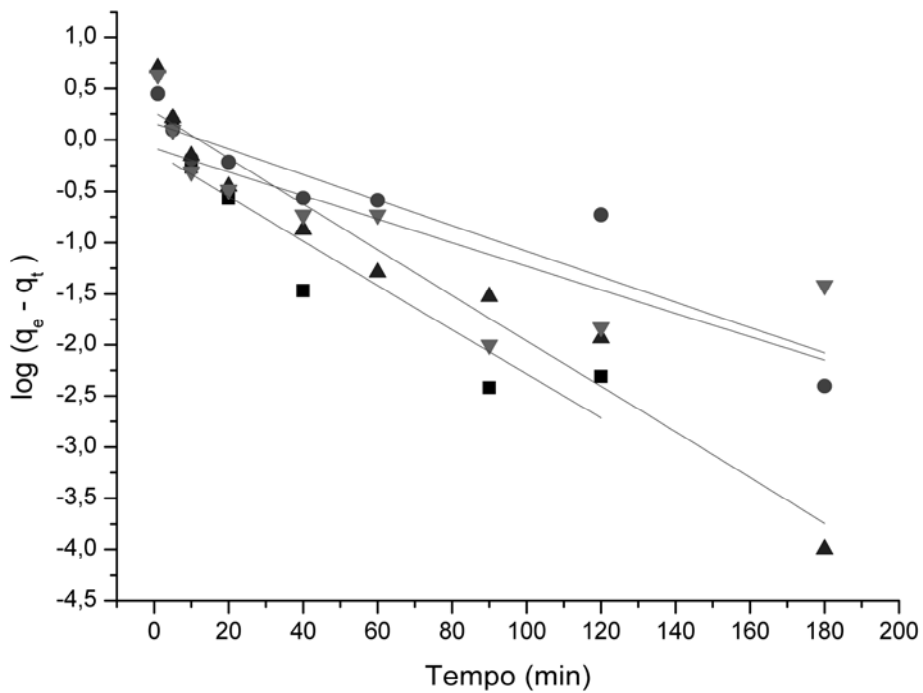
5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema experimental. O modelo de pseudo-primeira ordem considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente e o modelo de pseudo-segunda ordem assume que a quimissorção é a etapa determinante do processo, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (COELHO

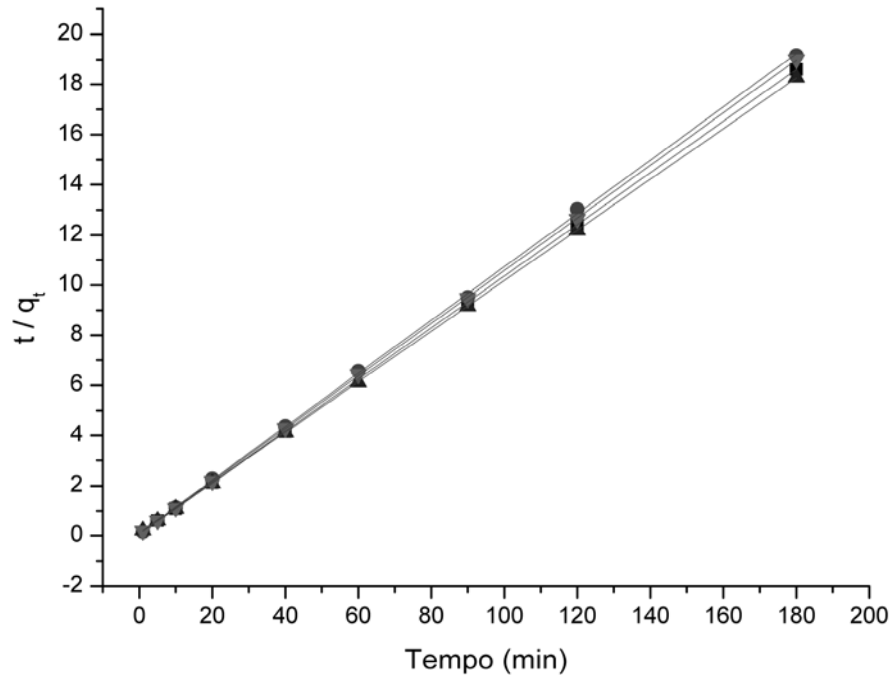
et al., 2014; AKSU, 2001; HO; MCKAY, 2001). As Figuras 25-a e 25-b apresentam os gráficos obtidos segundo o modelo de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente, e a Tabela 6 apresenta os parâmetros obtidos para cada modelo.

As curvas obtidas para o modelo de pseudo-primeira ordem não são lineares, indicando que os dados experimentais não se ajustam a este modelo e o mecanismo não é controlado pela transferência externa de massa.

Figura 25 – Análise gráfica dos modelos de cinética de pseudo-primeira (a) e pseudo-segunda ordem (b) para a remoção de Azul de Metileno a 25°C pelas biomassas (●) BN, (■) BT, (▼) BNZ e (▲) BTZ com tempo de contato de 120 minutos



(a)



(b)

Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 6 – Parâmetros obtidos pelos modelos de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de Azul de Metileno a 25°C pelas biomassas BN, BT, BNZ e BTZ com tempo de contato de 120 minutos.

	BN	BT	BNZ	BTZ
Pseudo-primeira ordem				
q_{eexp}	9,410	9,690	9,860	9,480
q_{ecalc}	1,4452	0,7598	0,8279	1,8523
k_{p1}	0,0286	0,0499	0,0264	0,0513
R^2	0,8455	0,8567	0,6002	0,94354
Pseudo-segunda ordem				
q_{eexp}	9,410	9,690	9,860	9,480
q_{ecalc}	9,4109	9,7153	9,9088	9,5265
k_{p2}	0,1095	0,1619	0,115	0,1403
R^2	0,9997	0,9999	0,9999	0,9999

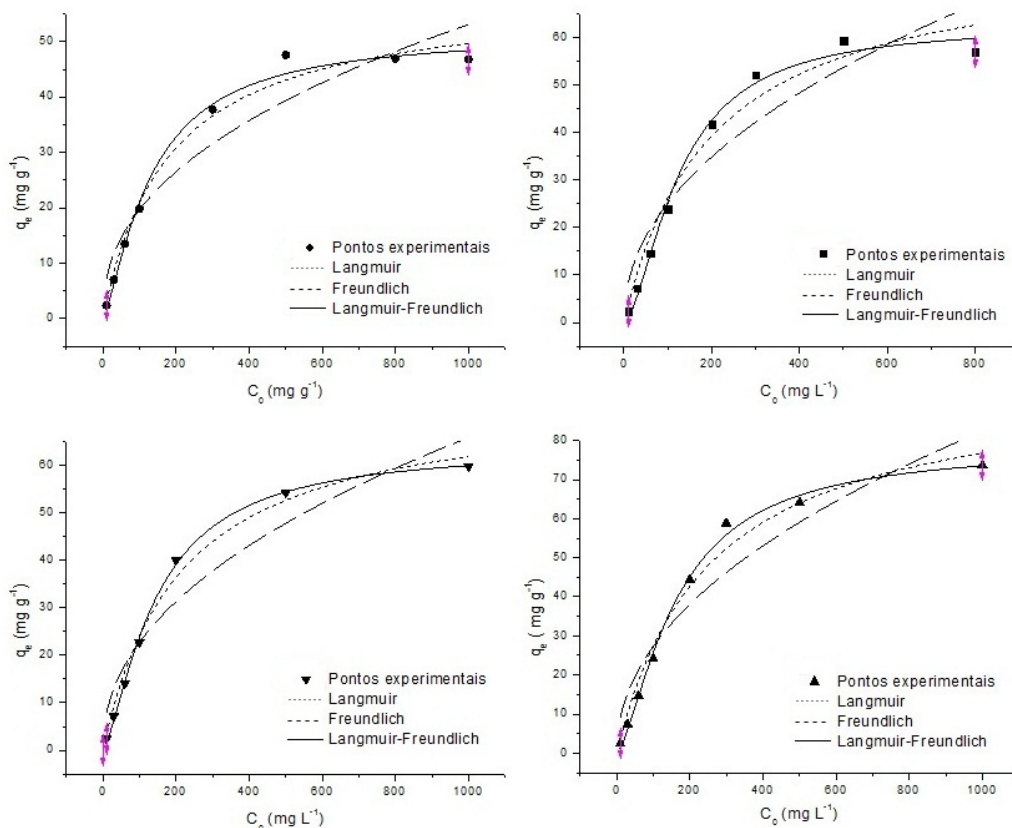
Fonte: elaborada pelo autor

O coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9999$) e a proximidade dos valores de q_e determinado experimentalmente (q_{eexp}) e q_e calculado (q_{ecalc}) indicam um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem. Os valores de k_p e q_{ecalc} foram obtidos a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente. Este modelo descreve o processo de adsorção química (ou quimissorção), envolvendo doação ou compartilhamento de elétrons entre adsorvato e adsorvente. Neste caso, centros ativos específicos presentes na superfície do adsorvente são responsáveis pela atração das moléculas de adsorvato (GÓES et al., 2016).

5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

As curvas de adsorção obtidas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich são apresentadas na figura 26. Os parâmetros obtidos pelas isotermas são apresentados na Tabela 7.

Figura 26 – Isotermas de adsorção do corante Azul de Metileno nas concentrações de 10 a 1000 mg L^{-1} pelas biomassas (●) BN, (■) BT, (▼) BNZ e (▲) BTZ com tempo de contato de 120 minutos



Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 7 – Parâmetros obtidos pelos modelos não-lineares de Freundlich, Langmuir e Langmuir-Freundlich para a adsorção de Azul de Metileno pelo método de batelada.

Parâmetros	Biomassa			
	BN	BT	BNZ	BTZ
<i>Freundlich</i>				
k_F [$\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$]	2,684	2,861	2,700	2,992
1/n	0,432	0,472	0,462	0,480
R^2	0,910	0,878	0,911	0,899
<i>Langmuir</i>				
b (L mg^{-1})	0,006	0,005	0,005	0,004
q_m (mg g^{-1})	58,63	78,12	75,02	95,79
R^2	0,984	0,968	0,987	0,980
<i>Langmuir-Freundlich</i>				
K_{LF} (L g^{-1})	0,002	0,004	0,009	0,005
q_m (mg g^{-1})	51,58	62,79	63,91	78,51
C	1,345	1,629	1,407	1,479
R^2	0,990	0,991	0,998	0,995

Fonte: elaborada pelo autor

Os modelos que melhor se ajustaram à isoterma de adsorção do corante AM pelas biomassas estudadas foram Langmuir e Langmuir-Freundlich. Comparando-se os parâmetros obtidos por estes modelos, observa-se que estes apresentaram valores próximos de q_m e k_L , indicando que todas apresentam similar afinidade pelo corante.

Porém, o modelo de Langmuir-Freundlich apresentou melhor coeficiente de correlação ($R^2 > 0,99$), indicando que este é o modelo que descreve melhor o processo de adsorção em questão.

O valor obtidos para o coeficiente c de Langmuir-Freundlich foram diferentes de 1, indicando que esta isoterma não se limita ao modelo de Langmuir, mas também considera adsorção em multicamadas, previsto pelo modelo de Freundlich.

As capacidades máximas de adsorção (em miligramas de adsorvato por grama de adsorvente) obtidas pelo modelo de Langmuir-Freundlich foram 51,58 para a biomassa BN, 62,79 para a BT, 63,91 para a BNZ e 78,51 para a BTZ.

Os valores obtidos indicam uma boa capacidade de adsorção quando comparados a outros bioadsorventes produzidos a partir de resíduos agroindustriais encontrados na literatura, como óleo de palma ($66,23 \text{ mg g}^{-1}$) (GOBI; MASHITAH; VADIVELU, 2011), casca de alho ($82,64 \text{ mg g}^{-1}$) (HAMEED; AHMAD, 2009) e casca de limão ($29,00 \text{ mg g}^{-1}$) (KUMAR; PORKODI, 2006), porém é possível observar que a biomassa natural modificada (BNZ) apresenta qm próximo à biomassa torrada pura (BT), indicando que os materiais torrados apresentaram melhor eficiência quando comparados aos naturais, mesmo sem passar por modificação química, portanto, são os mais indicados para adsorção do corante AM.

5.5 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A Figura 27 apresenta o comportamento da adsorção e a tabela 8 apresenta a taxa de remoção de AM em diferentes temperaturas.

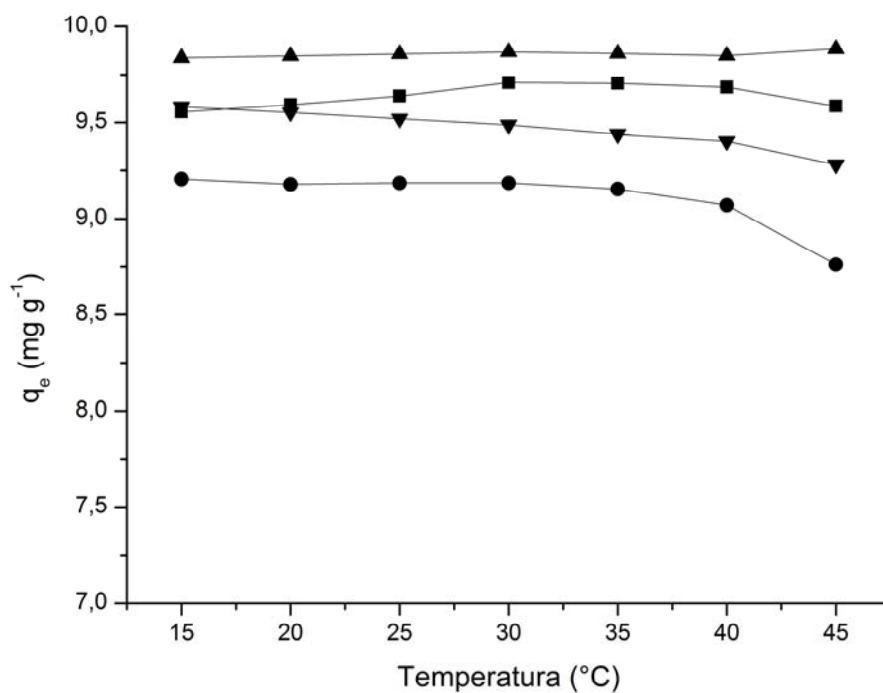
Tabela 8 – Taxa de remoção de Azul de Metileno a 40 mg L^{-1} em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Taxa de remoção (%)			
	BN	BT	BNZ	BTZ
15	92,1	95,6	95,8	98,4
20	91,8	96,0	95,5	98,5
25	91,9	96,4	95,2	98,6
30	91,9	97,1	94,9	98,7
35	91,5	97,1	94,4	98,6

40	90,7	96,9	94,0	98,5
45	88,0	96,2	92,8	98,8

Fonte: elaborada pelo autor

Figura 27 – Quantidade de Azul de Metileno a 40 mg L^{-1} removido por grama de biomassa (●) BN, (■) BT, (▼) BNZ e (▲) BTZ nas temperaturas de 15 a 45°C



Fonte: elaborada pelo autor

Pela análise da figura 24 e tabela 8, observa-se que o processo de adsorção não sofreu uma variação significativa com o aumento da temperatura do sistema, porém, na faixa de temperatura estudada, biomassas BN e BNZ apresentam uma tendência na diminuição da adsorção com o aumento da temperatura, caracterizando um processo exotérmico.

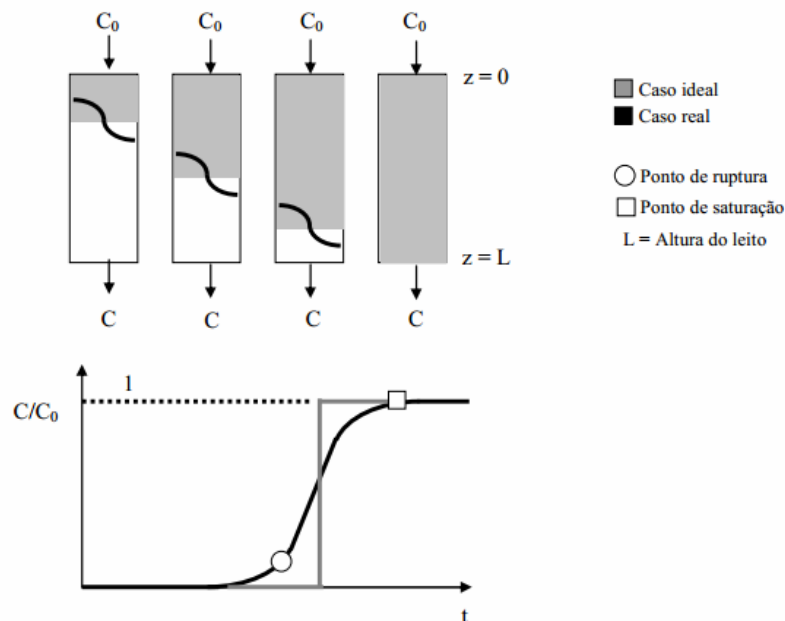
O mesmo comportamento foi obtido na remoção de As^{3+} por argila vermelha (RIVERA-HERNÁNDEZ; GREEN-RUIZ, 2014), remoção de vermelho de metila por sementes de rambutão (ZEIN et al., 2015) e Cr^{3+} por escolectita (SAQUETO et al., 2010).

5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A curva de ruptura (breakthrough) é a forma mais comum de se avaliar o comportamento do processo de adsorção e pode ser expressa em termos da razão entre a concentração de saída e a concentração de entrada do corante na coluna (C/C_0) em função do volume percolado (AHMAD; HAMEED, 2010). Estas curvas são dependentes da velocidade de fluxo, do equilíbrio do processo de adsorção e dos efeitos de transferência de massa ao longo do leito.

As curvas de ruptura apresentam geralmente dois pontos de ruptura, obtidos arbitrariamente, mas comumente se utiliza $C/C_0 = 0,05$ e $0,95$. Em algumas situações especiais pode-se obter um terceiro ponto de ruptura, em $C/C_0 = 0,50$. O segundo ponto, é denominado ponto de exaustão. A Figura 28 apresenta o esquema da curva.

Figura 28 – Representação da dinâmica da coluna de leito fixo



O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual ocorre a adsorção, esta região é definida como a zona de transferência de massa (ZTM), na qual o componente iônico presente na solução é transferido para a fase sólida do sistema (VEIT et al., 2009). A ZTM é expressa por:

$$ZTM = L [(t_e - t_b) / t_e] \quad (\text{equação 17})$$

Sendo:

L = altura do leito da coluna em cm;

t_b = tempo necessário para se alcançar o primeiro ponto de ruptura;

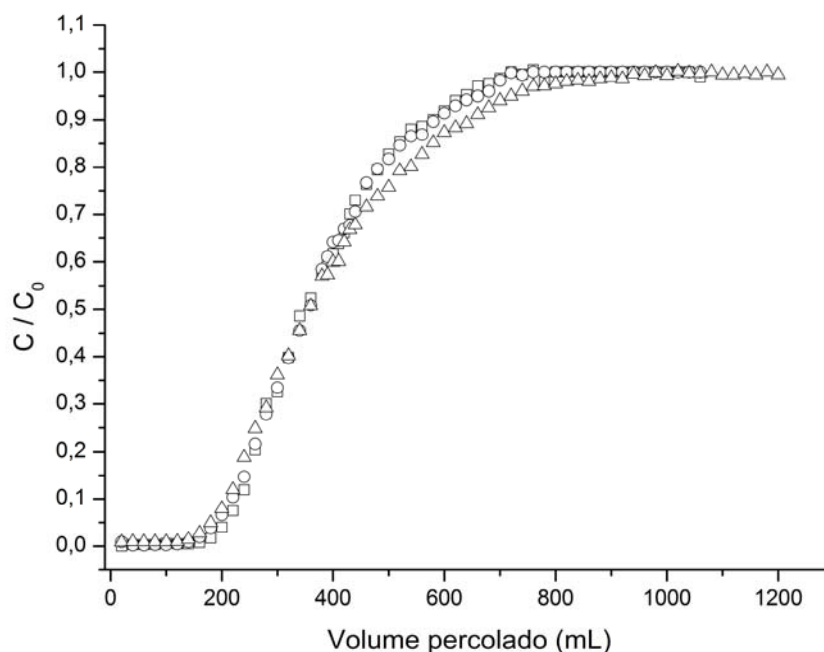
t_e = tempo necessário para se alcançar o segundo ponto de ruptura.

Quanto menor for o comprimento da ZTM, menor a resistência à transferência de massa e mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência do processo de adsorção (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

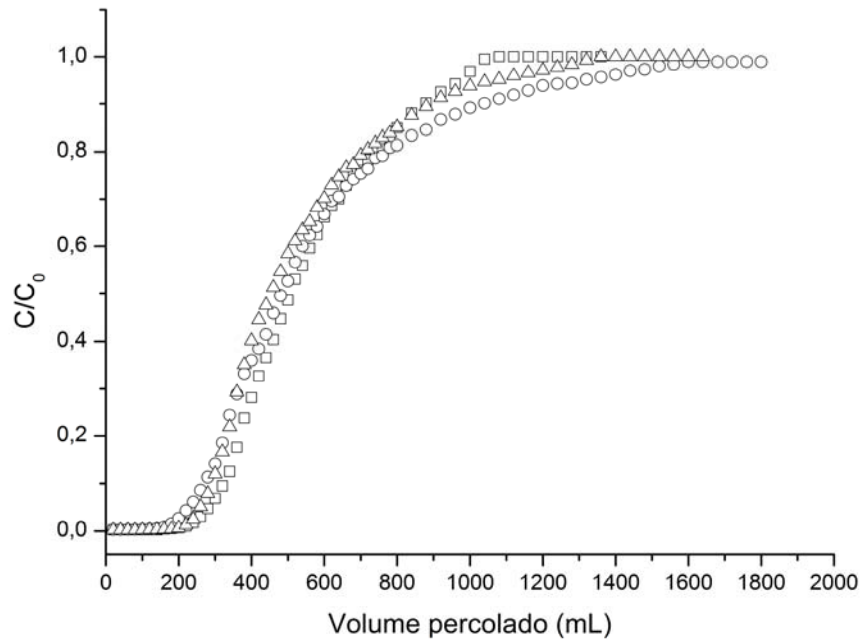
As curvas de ruptura do corante AM em diferentes velocidades de fluxo são apresentadas na Figura 29.

A adsorção significativa de AM ocorre até 200 mL, aproximadamente. É de interesse para a indústria operar antes do primeiro ponto de ruptura, já que neste intervalo de tempo o bioadsorvente está retirando praticamente toda a quantidade de corante presente no efluente. Nesta situação, a coluna pode ser regenerada por lavagem em contra-fluxo com uma solução adequada, já que não apresenta grande quantidade de adsorvato, e o efluente pode ser descartado sem causar grandes impactos (ROCHA; ALFAYA, 2014).

Figura 29 – Curvas de adsorção do corante Azul de Metileno a 40 mg L^{-1} com velocidade de percolação de 3,5 (\square), 5,5 (\circ) e 6,5 (Δ) mL min^{-1} utilizando as biomassas BN (a) e BT (b)



(a)



(b)

Fonte: elaborada pelo autor

A Tabela 9 apresenta os pontos de ruptura e exaustão e os valores de ZTM obtidos pelo estudo de adsorção em leito fixo.

Tabela 9 – Tempo de ruptura, tempo de exaustão, taxa de remoção e parâmetro ZTM das colunas de adsorção do corante AM

Vazão (mL min ⁻¹)	Altura do leito (cm)	Tempo de ruptura (min)	Tempo de exaustão (min)	Taxa de Remoção (%)*	ZTM (cm)
BN					
3,5	8,0	69	183	99,7	4,98
5,5	8,0	40	126	99,7	5,46
6,5	8,0	34	117	99,1	5,68
BT					
3,5	4,7	109	280	99,8	2,87
5,5	4,7	80	240	99,7	3,13
6,5	4,7	55	163	99,8	3,10

* Até o primeiro ponto de ruptura

Fonte: elaborada pelo autor

A partir dos dados observados na Tabela 9, observa-se um melhor aproveitamento da coluna em menores velocidades de fluxo para ambos os bioissorventes.

Para melhor caracterização da eficiência do processo de adsorção, foram aplicados os modelos matemáticos de Thomas e Yoon & Nelson. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos pelos modelos matemáticos de Thomas e Yoon & Nelson para a adsorção de AM em leito fixo.

Modelo	Parâmetro	Vazão (mL min ⁻¹)	Biomassa	
			BT	BN
<i>Thomas</i>				
	k _{TH} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	3,5	0,61	0,00114
		5,5	0,48	0,00151
		6,5	0,85	0,00146
	Q _{máx} (mg g ⁻¹)	3,5	47,42	33,75
		5,5	41,04	36,61
		6,5	43,74	36,14
	R ²	3,5	0,992	0,979
		5,5	0,977	0,981
		6,5	0,989	0,987
<i>Yoon & Nelson</i>				
	k _{YN} (min ⁻¹)	3,5	0,02	0,041
		5,5	0,019	0,039
		6,5	0,03	0,031
	τ (min)	3,5	148,71	104,628
		5,5	76,87	105,603
		6,5	70,06	107,275
	R ²	3,5	0,992	0,984
		5,5	0,977	0,981
		6,5	0,989	0,987

Fonte: elaborada pelo autor

5.6.1 Modelo Matemático de Thomas

Os parâmetros k_{TH} e $Q_{m\acute{a}x}$ do modelo de Thomas foram calculados a partir dos coeficientes angular e linear do gráfico $\ln[(C/C_0)-1]$ versus V . Os valores obtidos são apresentados na Tabela 9.

Para a biomassa BN, a maior capacidade adsortiva foi obtida na velocidade de $5,5\text{mL min}^{-1}$, assim como a maior k_{TH} . Para a biomassa BT, a maior capacidade adsortiva foi obtida à menor vazão, entretanto, a maior k_{TH} foi obtida a $6,5\text{mL min}^{-1}$. Esta contradição é comum em sistemas contínuos, e na prática industrial utiliza-se um valor mediano de eficiência que, no presente caso, seria em $3,5\text{ml min}^{-1}$, pois esta apresenta maior capacidade adsortiva e valor intermediário de k_{TH} .

5.6.2 Modelo Matemático de Yoon & Nelson

De acordo com este modelo, o menor valor de k_{YN} indica melhor eficiência no processo de adsorção. Os parâmetros k_{YN} e τ do modelo de Yoon & Nelson foram calculados a partir dos coeficientes angular e linear do gráfico $\ln[C/(C_0-C)]$ versus t . Os valores obtidos são apresentados na Tabela 10.

Todas as velocidades de fluxo apresentaram valores pequenos e próximos para k_{YN} , sendo que para a biomassa BN o menor valor foi obtido para a velocidade de $6,5\text{mL min}^{-1}$ e, para a biomassa BT, a velocidade de $3,5\text{mL min}^{-1}$, compatíveis com os maiores valores de τ e do coeficiente de correlação.

A capacidade adsortiva da coluna (em mg g^{-1}) é obtida pela equação 18,

$$Q_0 = C_0\theta\tau \quad (\text{equação 18})$$

sendo θ a velocidade de fluxo em mL min^{-1} .

As maiores capacidades adsortivas foram obtidas nas velocidades de $6,5\text{mL min}^{-1}$ para a biomassa BN ($69,73 \text{ mg g}^{-1}$) e $3,5\text{mL min}^{-1}$ para a biomassa BT ($47,45 \text{ mg g}^{-1}$).

No caso da adsorção em leito fixo, era esperado que a menor vazão favorecesse a adsorção, uma vez que o tempo de contato do corante com a biomassa seria maior. Segundo os modelos de Thomas e Yoon & Nelson, este comportamento foi observado apenas para a biomassa BT. A biomassa BN

apresentou baixa densidade de empacotamento no início do processo, porém, com o aumento da vazão, a pressão exercida pela bomba peristáltica promoveu um melhor empacotamento da coluna, justificando a maior capacidade adsortiva obtida em maiores velocidades.

6 CONCLUSÕES

A biomassa de erva-mate pode ser produzida com facilidade, além de ser um material de baixo custo, produzido em grandes quantidades.

A análise dos espectros FTIR indicou a presença de grupos funcionais com características atrativas para a adsorção de espécies positivas.

Através da análise de EDXRF, foi possível identificar que a modificação química ocorre através de mecanismo de troca entre os íons Ca^{2+} e Zr^{4+} , juntamente com a modificação de grupos $-\text{OH}$ presentes na fibra da biomassa, promovendo aumento da acidez dos sítios ativos. Porém, a modificação foi pouco efetiva, dessa forma, não houve aumento sugestivo da capacidade adsortiva dos materiais modificados quando comparados os materiais de partida.

O corante apresentou grande afinidade com o biossorvente, uma vez que o tempo necessário para atingir o equilíbrio é pequeno.

O pH ótimo de adsorção está na faixa de 5 a 9, dessa forma não é necessário tamponar o meio para obter melhores resultados, facilitando o processo.

Para o método de batelada, o processo seguiu o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem e o modelo de adsorção de Langmuir-Freundlich, com $R^2 > 0,99$ e a variação da temperatura do sistema não influenciou significativamente na taxa de remoção de azul de metileno.

A maior capacidade adsortiva foi de $78,51 \text{ mg g}^{-1}$, obtida para o material modificado BTZ, porém, a biomassa pura BT também apresentou boa capacidade adsortiva ($62,79 \text{ mg g}^{-1}$). Dessa forma, uma boa remoção de AM pode ser obtida utilizando-se a biomassa pura, sendo dispensável a modificação química, diminuindo os custos do processo.

Os dados de adsorção em leito fixo seguiram os modelos de Thomas e Yoon & Nelson, e a maior capacidade adsortiva foi de $47,42 \text{ mg g}^{-1}$, obtida para a biomassa BT a $3,5 \text{ mL min}^{-1}$ segundo o modelo de Thomas, com $R^2 = 0,992$.

A biomassa produzida a partir do resíduo de erva-mate apresentou um bom desempenho como adsorvente para o corante azul de metileno, podendo ser utilizada no tratamento desse tipo de resíduo.

Como a melhor taxa de remoção foi obtida em concentrações mais baixas de AM, a melhor utilização dos biossorvente estudados seria durante um processo de acabamento antes da disposição final dos efluentes têxteis, para retirada de traços de contaminantes que ainda se encontram em solução mesmo após todas as etapas envolvidas no tratamento.

REFERÊNCIAS

- ABOULHASSAN M. A.; SOUABI S.; YAACOUBI A.; BAUDU M. Treatment of textile wastewater using a natural flocculant. **Environmental Technology**, v. 26, n. 6, p. 705-711, 2005.
- AHMAD, M. A.; ALROZI, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n. 2, p. 510-516, 2011.
- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v.175, 298-303, 2010.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 997-1026, 2005.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, n. 3, p. 285–294, 2001.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, **Process Biochemistry**, v. 39, p. 599-613, 2004.
- ALCANTARA, M. R.; DALVIN, D. A Química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 288, n. 2, p. 371-376, 2005.
- ARAUJO, F. V. F., YOKOYAMA, L. E TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v.29, n. 1, p. 11-14, 2006.
- ARGUN, M. E.; DURSUN, S. Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents. **Journal of International Environmental Application & Science**, v. 1, p. 27-40, 2006.
- ARRIBAS, D. M. A. Tratamento de águas contaminadas com arsénio por adsorção em algas. 2009. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química). Universidade do Porto – Portugal.
- ATKINS, P; de PAULA, J. Processes at solid surfaces. In: ATKINS, P; de PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. 8 ed. New York: Oxford, 2006. p. 916-917.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.

BALBANI, A. P. S.; STELZER, L. B.; MONTOVANI, J. C. Excipientes de medicamentos e as informações da bula. **Revista Brasileira de Otorrinolaringologia**, v. 72, n. 3, p. 400-406, 2006.

BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X. Eletroquímica de solos modais e de sua matéria orgânica em ambientes tropicais. **Revista Ceres**, v. 61, n. 6, p. 1012-1021, 2014.

BAPTISTA, A. C.; BORGES, J. P.; FERREIRA, I. Produção de biobaterias a partir de membranas obtidas pela técnica de electrofiação. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 22, p. 2-13, 2010.

BARRETO, W. J.; BERNARDINO, N. D.; AFONSO, R. Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma* sp: um estudo cinético. **Química Nova**, v. 34, n. 4, 568-572, 2011.

BASTOS, D. H. M.; de OLIVEIRA, D. M.; MATSUMOTO, R. L. T.; CARVALHO, P. O.; RIBEIRO, M. L. Yerba maté: Pharmacological properties research and biotechnology. **Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology**, v.1, n.1, p. 37-46, 2007.

BENDLIN, R. C. S. Secagem convectiva de erva-mate (*Ilex Paraguariensis*), 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina – Brasil.

BERTÉ, K.; RUCKER, N.; HOFFMANN-RIBANI, R. Yerba maté *Ilex Paraguariensis* A. St.-Hil. **Phytothérapie**. v. 9, n. 3, p. 180–184, 2011.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, v. 33, n. 3, 547-551, 2010.

BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. 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, 135-142, 2012.

BORGES, J. G.; COSTA, L. A. S.; DRUIAN, J. I. Produção e caracterização de biomassa extracelular obtida por fermentação submersa usando *Lasidioplochia theobromae* isolado do cacau, **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 52-57, 2014.

BORGO C. A.; GUSHIKEM Y. Zirconium phosphate dispersed on a cellulose fiber surface: preparation, characterization, and selective adsorption of Li^+ , Na^+ , and K^+ from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 246, n. 2, p. 343-347, 2002.

BORILLE, A. M.; REISSMANN, C. B.; de FREITAS, R. J. S. Relação entre compostos fitoquímicos e o nitrogênio em morfotipos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St.Hil.). **B.CEPPA**, v. 23, n. 1, p. 183-198, 2005.

BOUAZIZ, F.; KOUBA, M.; KALLEL, F.; CHAARI, F.; DRISS, D.; GHORBEL, R. E.; CHAABOUNI, S. E. Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 903-911, 2015.

BRASIL. **CONAMA**. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 2005.

BRAGAGNOLO, N.; PAN, W.; KLOSOVSKI FILHO, L. Manual técnico de erva-mate. Curitiba: ACARPA/EMATER, 1980. 40p.

BRUM, S. S. Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais. 2013. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras – MG.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; de ABREU, C. A. M.; da MOTTA SOBRINHO, M. A.; BARAÚNA, O. S.; PORTELA, L. A. P. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p.2051-2057, 2009.

CHAIMSOHN, F. P.; de SOUZA, A. M. **Sistemas de produção tradicionais e agroflorestais no centro-sul do Paraná e norte catarinense: contribuições para a construção do processo de indicação geográfica**. Ponta Grossa, 2012. 128p.

COELHO, G. F.; GONÇALVES Jr., A. C.; de SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, p. 291-317, 2014.

COPELLO, G. J.; GARIBOTTI, R. E.; VARELA, F.; TUTTOLOMONDOA, M. V.; DIAZ, L. E. Exhausted Yerba Mate Leaves (*Ilex paraguariensis*) as Biosorbent for the Removal of Metals from Aqueous Solutions. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 4, 790-795, 2011.

da COSTA, S. G. **A erva-mate**. Curitiba, 1995. 132p.

COUTO, S. R. Dye removal by immobilised fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 3, p. 227-235, 2009.

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

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p.38–70, 2005.

CRINI, G.; BADOT, P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n.4, p. 399-447, 2008.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, **Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38-45, 2012.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

Embrapa – Sistemas de produção. Cultivo da Erva-Mate (2014).
Disponível em: <https://www.spo.cnptia.embrapa.br/temas-publicados>

ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. Caracterização físico-química da erva-mate: influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 193-204, 2002.

EZECHI, E. H.; KUTTY, S. R. M.; MALAKAHMAD, A.; ISA, M. H. Characterization and optimization of effluent dye removal using a new low cost adsorbent: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p. 16-32, 2015.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J. A.; KHAN, M. A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, 5043-5053, 2010.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n.1, p.79-84, 2009.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 329-336, 2016.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

FOUDA, M. M. G.; FAHMY, H. M. Multifunctional finish and cotton cellulose fabric, **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 625-629, 2011.

FRANCISCON, E.; ZILLE, A.; GUIMARO, F. D.; de MENEZES, C. R.; DURRANT, L. R.; CAVACO-PAULO, A. Biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Staphylococcus arlettae* strain VN-11 using a sequential microaerophilic/aerobic process. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 63, n. 3, p. 280-288, 2009.

FRANCISCON, E.; ZILLE, A.; FANTINATTI-GARBOGGINI, F.; SILVA, I. S.; CAVACO-PAULO, A.; DURRANT, L. R. Microaerophilic–aerobic sequential decolourization/biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Klebsiella* sp. strain VN-31. **Process Biochemistry**, v. 44, n. 4, p. 446-452, 2009.

FREITAS, O. M.; DELERUE-MATOS, C.; BOAVENTURA, R. R. 1st International Conference Hazardous Waste Management, Creta/Grécia (2008).

FUJITA, K.; TANIGUCHI, K.; OHNO, H. Dynamic analysis of aggregation of methylene blue with polarized optical waveguide spectroscopy. **Talanta**, v. 65, n. 5, p. 1066-1070, 2005.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 955-959, 2009.

GARAVITO, G.; BERTANI, S.; DEHARO, E. Complementary findings on the antimalarial activity and toxicity of methylene blue. **VITAE**, v. 15, p. 91-95, 2008.

GHOSH, P. **Colloids and Interface Science**. PHI Learning Pvt. Ltd., 2009, 503p.

GOBI, K.; MASHITAH, M. D.; VADIVELU, V. M. Adsorptive removal of Methylene Blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies, **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1246–1252, 2011.

GÓES, M. M.; KELLER, M.; OLIVEIRA, V. M.; VILLALOBOS, L. D. G.; MORAES, J. C. G.; CARVALHO, G. M. Polyurethane foams synthesized from cellulose-based wastes: kinetics studies of dye adsorption. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p.149-158, 2016.

GOMES, B. L.; MARTELLI, F. H.; da SILVA, W. T. L. Caracterização físico-química e morfológica de biomassa de capim-elefante, capim-mombaça, brachiaria, sorgo-embrapa e bagaço de cana-de-açúcar. *Resumos do III Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management*, Sao Pedro, Brazil, 2013.

GORENSTEIN, M. R.; BARBOSA, R. Z.; RIBEIRO, E. R.; BUENO, J. L.; FERNANDES, J. M. O.; PEREIRA, L. H. P. Evolução da cultura de erva-mate no Brasil durante o período de 1995 a 2005. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, n. 11, 2007.

GRIFFITHS, J. Practical aspects of colour prediction of organic dye molecules, **Dyes and Pigments**, v. 3, p. 211-233, 1982.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis, **Química Nova**, v.23, n.1, p. 71-78, 2000.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v.29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

GUSHIKEM, Y.; PEIXOTO, C. R. M.; BACCAN, N. Selective spectrophotometric determination of trace amounts of chromium (VI) using a flow injection system with a microcolumn of zirconium(IV) oxide modified silica gel. **Analyst**, v. 117, p. 1029-1032, 1992.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 870-875, 2009.

HAMMED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2 . **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 344-351, 2008

HISARLI, G. The effects of acid and alkali modification on the adsorption performance of fuller's earth for basic dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n.1, p. 18-26, 2005.

HO, Y. 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, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

HOUAS, .; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, **Applied Catalysis B-Environmental**. v. 31, p. 145-157, 2001.

IMMICH, A.P.S.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A.G. Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with *Daphnia magna*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1580-1585, 2009.

IPEK, I. Y.; KABAY, N.; YÜKSEL, M. Modeling of fixed bed column studies for removal of boron from geothermal water by selective chelating ion exchange resins, **Desalination**, v. 310, p. 151-157, 2013.

IT - Ilex paraguariensis. Disponível em www.embrafarma.com.br

JESUS, A. M. D.; ROMÃO, L. P. C.; ARAÚJO, B. R.; COSTA, A. S.; MARQUES, J. J. Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes, *Desalination* 271 (2011) 13-21.

JUNIOR, F. G. S.; PICCIANI, P. H. S; da ROCHA, E. V.; de OLIVEIRA, G. E. Estudo das propriedades mecânicas e elétricas de fibras de Curauá modificada com polianilina, **Polímeros**, v. 20, p. 377-382, 2010.

KHORRAMFAR, S.; MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; GHARANJIG, K. Equilibrium and kinetic studies of the cationic dye removal capability of a novel biosorbent *Tamarindus indica* from textile wastewater. **Coloration Technology**, v. 126, n. 5, p. 261-268, 2010.

KIM, T.; PARK, C.; KIM, S. Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration. **Journal of Cleaner Production**, v. 13, n. 8, p. 779-786, 2005.

KLUCZA, J.; KOROLEWICZ, T.;ZOLOTAJKIN, M.; SIMBA, W.; RACKEC, M. A new adsorbent for boron removal from aqueous solutions. **Environmental Technology**, v. 34, p. 1369-76, 2013.

KOSMULSKI, M. **Surface charging and points of zero charge**. Taylor and Francis Group, 2009.

KUMAR,V.; PORKODI, K. Relation between some two- and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel, **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 3, p. 633-635, 2006.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LEE, L. Y.; CHIN, D. Z. B.; LEE, X. J.; CHEMMANGATTUVALAPPIL, N.; GAN, S. Evaluation of *Abelmoschus esculentus* (lady's finger) seed as a novel biosorbent for the removal of Acid Blue 113 dye from aqueous solutions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 329-338, 2015.

LI, Q., YUE, Q.Y., SU, Y., GAO, B.Y., LI, J. Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p.1170–1178, 2009.

LOPES, C. W. BERTELLA, F. PERGHER, S. B. C. FINGER, P. H. DALLAGO, R. M. PENHA, F. G. Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho. **Perspectiva**, Erechim. v. 37, n. 139, p. 27-35, 2013.

LUNA, A. S.; COSTA, A. L. H.; COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5104-5111, 2010.

MACCARI JUNIOR, A. **Análise do pré-processamento da erva-mate para chimarrão**. 2005. Tese de (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

MAGRIOTIS, Z. M.; VIEIRA, S. S.; SACZK, A. A.; SANTOS, N. A. V.; STRADIOTTO, N. R. Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 2199-2210, 2014.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; BAHRAMI, H.; KHORRAMFAR, S. Novel biosorbent (Canola hull): Surface characterization and dye removal ability at different cationic dye concentrations. **Desalination**, v. 264, p. 134-142, 2010.

MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of textile dyes on pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 268, p. 117-125, 2011.

MAIYALAGAN, T.; SURESH, S.; SUGUMAR, R. W. A low cost adsorbent from *Curcuma angustifolia* scales for removal of Basic violet 14 from aqueous solution. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 21, n. 5-6, 2014.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5ª Ed., Editora McGraw-Hill International, Nova Iorque, 1993. p.810-837.

de MELLO, P. H.; MENNUCCI, B.; TOMASSI, J.; DA SILVA, A. B. F. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 118, n. 2, p. 305-314, 2007.

MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; SOARES, J. L. Anais do 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, **2000**.

MUELLO, A.C. **Yerba mate su cultivo y explotacion**. Buenos Aires: Editorial Sudamericana, 1946. p.102-138.

MUXEL, A. A.; GIMENEZ, S. M. N.; ALMEIDA, F. A. S.; ALFAYA, R. V. S.; ALFAYA, A. A. S. Cotton Fiber/ZrO₂, A New Material for Adsorption of Cr(VI) Ions in Water. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 39, n. 3, p. 289–295, 2011.

NETO, S. A.; MAGRI, T. C.; da SILVA, G. M.; da ANDRADE, A. R. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1468-1471, 2011.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 818-824, 2000.

NICOLAI, S. H. A.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L.; RUBIM, J. C. Electrochemical and spectroelectrochemical (SERS) studies of the reduction of methylene blue on a silver electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 527, p. 103-111, 2002.

NOREEN, S.; BHATTI, H. N.; NAUSHEEN, S.; SADAF, S.; ASHFAQ, M. Batch and fixed bed adsorption study for the removal of Drimarine Black CL-B dye from aqueous solution using a lignocellulosic waste: A cost affective adsorbent. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 568-579, 2013.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 338-344, 2013.

OLIVEIRA, S. V.; WAQUIL, P. D. Dinâmica de produção e comercialização da erva-mate no Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**. doi: 10.1590/0103-8478cr2014027.

de OLIVEIRA, Y. M. M.; ROTTA, E. Área de distribuição natural de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil). **Embrapa Florestas**, p. 17-36, 1985.

ONYANGO, M. S.; MATSUDA, H. Fluoride Removal from Water Using Adsorption Technique. **Fluorine and the Environment**, v. 2, p. 1-48, 2006.

PASCHOAL, F. M .M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 766-772, 2005.

PEIXOTO, C. R.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L. T. Use of ruthenium(edta) monohydrated ion immobilized on zirconium(IV) oxide coated silica gel surface as an amperometric sensor for oxygen in water. **Analytical Communications**, v. 32, p. 503-505, 1995.

PERUSSI, J. R. INATIVAÇÃO FOTODINÂMICA DE MICRORGANISMOS. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 988-994, 2007.

PETIT, C.; BANDOSZ, T. J. Activated carbons modified with aluminium–zirconium polycations as adsorbents for ammonia. **Microporous and mesoporous Materials**, v. 114, p. 137–147, 2008.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos – estudo de caso. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**. doi: 10.4322/tmm.2011.010.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

QIUSHENG, Z.; XIAOYAN, L.; JIN, Q.; JING, W.; XUEGANG, L. Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solution. **RCS Advances**, v. 5, p. 2100-2112, 2015.

RACHWAL, M. F. G.; COELHO, G. C.; DEDECEK, R. A.; CURCIO, G. R.; SCHENKEL, E. P. Influência da Luminosidade sobre a Produção de Massa Foliar e Teores de Macronutrientes, Fenóis Totais, Cafeína e Teobromina em Folhas de Erva-mate. **Comunicado técnico** – EMBRAPA, 2002.

REDDY, M. C. S.; SIVARAMAKRISHNA, L.; REDDY, A. V. The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203-204, p. 118-127, 2012.

REISSMANN, C. B.; da ROCHA, H. O.; KOEHLER, C. W.; CALDAS, R. L. S.; HILDEBRAND, E. E. Bio-elementos em folhas e hastes de erva-mate ("Ilex paraguariensis" St. Hill) sobre cambisolos na região de Mandirituba-PR. **Revista Floresta**, v 14, n. 2, p. 49-51, 1983.

RIVERA-HERNÁNDEZ, J. R.; GREEN-RUIZ, C. Geosorption of As(III) from Aqueous Solution by Red Clays: Kinetic Studies. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 92, p. 596–601, 2014.

ROBATI, D. Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. **Journal of Nanostructure in Chemistry** v. 3, n. 55, 2013.

ROCHA, J. F.; ALFAYA, A. A. S. **Casca de banana: Um sorvente verde e econômico para a remoção de corantes catiônicos em solução aquosa**. Novas Edições Acadêmicas, 2014.

RODRIGUES FILHO, U. P.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, M. C.; CACHICHI, R. C.; de CASTRO, S. C. Composite membranes of cellulose acetate and zirconium dioxide: preparation and study of physicochemical characteristics. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 7, p. 1375-1379, 1996.

SADAF, S.; BHATTI, H. N. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 541-553, 2014.

SADAF, S.; BHATTI, H. N.; NAUSHEEN, S.; AMIN, M. Application of a novel lignocellulosic biomaterial for the removal of Direct Yellow 50 dye from aqueous solution: Batch and column study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 47, p. 160-170, 2015.

SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M. S.; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 1-8, 2009.

SANTOS, C. M.; de MORAIS, L. C. Parâmetros termodinâmicos da casca de laranja desidratada. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 488-492, 2015.

SAQUETO, K. C.; SALVADOR, N. N. B.; BATTISTI, M. V.; MACHADO, A. M. R. Estudo da remoção de Cd^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+} de soluções aquosas empregando a zeólita natural escolécita: uma abordagem cinética e termodinâmica. **AUGMDOMUS**, v. 2, p. 49-59, 2010.

SARTORI, R. A.; DE MORAIS, L. C.; CONSOLIN-FILHO, N.; MARQUES, D. D.; GESSNER, F. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p.584-588, 2011.

SCOTTI, R.; LIMA, E. C.; BENVENUTTI, E. V.; PIATNICKI, C. M. S.; DIAS, S. L. P.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L. T. Azul de metileno imobilizado na celulose/ TiO_2 e $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, v.29, n. 2, p. 208-212, 2006.

SEAB – Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento. DERAL - Departamento de Economia Rural Produtos Florestais - Erva-mate (2013).

Disponível em:

http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/Erva_Mate_2013_2014.pdf

SELVAKUMAR, S.; MANIVASAGAN, R.; CHINNAPPAN, K. Biodegradation and decolourization of textile dye wastewater using *Ganoderma lucidum*. **3 Biotech**, v. 3, n. 1, p.71-79, 2013.

SETYONO, D.; VALIYAVEETIL, S. Chemically Modified Sawdust as Renewable Adsorbent for Arsenic Removal from Water. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 12, p. 2722–2729, 2014

da SILVA, R.; LAGO, E. S.; MERHEB, C. W.; MACCHIONE, M. M.; PARK, Y., K. GOMES, E. Production of xylanase and CMCase on solid state fermentation in different residues by *Thermoascus aurantiacus* miehe. **Brazilian Journal of microbiology**, v. 36, n. 3, p. 235-241, 2005.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8, n. 9, p. 1-9, 2012.

STAFIEJ, A.; PYRZYNSKA, K. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 49-52, 2007.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6017-6027, 2008.

SUSHIL S.; BATRA V. S. Modification of red mud by acid treatment and its application for CO removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 15, p. 264-273, 2011.

TAO, J.; RAPPE, A. M. Physical adsorption: theory of van der waals interactions between particles and clean surfaces. **Physical Review Letters**, v. 112, n. 10, 2014.

UDDIN, T.; ISLAM, A.; MAHMUD, S.; Md. RUKANUZZAMAN. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 53-60, 2009.

VALDUGA, E.; FREITAS, R. J. S.; REISSMANN, C. B.; NAKASHIMA, T. Caracterização química da folha de Ilex Paraguariensis st. Hill. (erva-mate) e de outras espécies utilizadas na adulteração do mate. **B.CEPPA**, v. 15, n. 1, p.25-36, 1997.

VEIT, M. T.; da SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; TAVARES, C. R. G; GONÇALVES, G. C. Efeito da vazão volumétrica nas curvas de ruptura para o sistema de biossorção de Cr (III) e Ni (II). **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 5, n. 2, p. 186-194, 2009.

VELAZQUEZ-JIMENEZ, L. H.; HURT, R. H.; MATOS, J.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Zirconium-carbon hybrid sorbent for removal of fluoride from water: oxalic acid mediated Zr(IV) assembly and adsorption mechanism. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 2, p. 1166–1174, 2014.

VIEIRA, M. A.; RAVARIS, A. A.; MARASCHIN, M. SIMAS, K. N.; PAGLIOSA, C. M.; PODESTÁ, R.; AMBONI, R. D. M. C.; BARRETO, P. L.; AMANTE, E. R. Chemical Characterization of Candy Made of Erva-Mate (Ilex paraguariensis A. St. Hil.) Residue. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 12, p. 4637-4642, 2008.

WANG, X.; QIN, Y. Equilibrium sorption isotherms for of Cu²⁺ on rice bran. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 677-680, 2005.

WANG, S.; ZHU, Z. H.; COOMES, A.; HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 2, p. 440-446, 2005.

WIBOWO, N.; SETYADHI, L.; WIBOWO, D.; SETIAWAN, J.; ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 237–242, 2007.

WU, J.; LIU, C.; CHU, K. H.; SUEN, S. Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 309, p.239-245, 2008.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 287, n.1, p. 25-34, 2005.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of Modifications of Activated Carbon for Enhancing Contaminant Uptakes from Aqueous Solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 3, p. 403-415, 2007.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, 61-64, 2001.

ZEIN, R.; ASTUTI, A. W.; WAHYUNI, D.; FURGANI, F.; MUNAF, E. Removal of Methyl Red from Aqueous Solution by *Nephelium lappaceum*. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**, v. 6, n.3, p.86-97, 2015.

ZHANG, G.; HE, Z.; XU, W. A low-cost and high efficient zirconium-modified-Na-attapulgite adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 315-324, 2012.

ZHAO, B.; XIAO, W.; SHANG, Y.; ZHU, H.; HAN, R. Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactant-modified peanut husk in batch mode. **Arabian Journal of Chemistry** (2014). doi:10.1016/j.arabjc.2014.03.010