

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



Dissertação

**UTILIZAÇÃO DE CASCA DE MANDARINA (*Citrus reticulata*) EM PROCESSO DE
ADSORÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS**

Stefane Vieira Besegatto

Rio Grande, 2017

Stefane Vieira Besegatto

**UTILIZAÇÃO DE CASCA DE MANDARINA (*Citrus reticulata*) EM PROCESSO DE
ADSORÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Adriano da Silva
Coorientadores: Prof . Dr. Toni Jefferson Lopes
Prof . Dr. Manoel Leonardo Martins

Rio Grande, 2017

Banca examinadora:

Prof. Dr. Adriano da Silva (PPGEQ – FURG)

Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa (PPGQTA – FURG)

Prof. Dr. Manoel Leonardo Martins (PPGQTA – FURG)

Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes (PPGEQ – FURG)

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri (PPGEQ – UFSC)

Ficha catalográfica

B554u Besegatto, Stefane Vieira.
Utilização de casca de mandarina (*Citrus reticulata*) em processo de adsorção de corantes sintéticos / Stefane Vieira Besegatto. – 2017. 98 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Rio Grande/RS, 2017.

Orientador: Dr. Adriano da Silva.

Coorientador: Dr. Toni Jefferson Lopes.


Coorientador: Dr. Manoel Leonardo Martins

1. Adsorção 2. Monocomponente 3. Corantes 4. Calibração multivariada I. Silva, Adriano da II. Lopes, Toni Jefferson III. Martins, Manoel Leonardo IV. Título.

CDU 66.0:544.723

APROVAÇÃO


Dissertação defendida pela Engenheira Química Stefane Vieira Besegatto e aprovada em 20 de março de 2017, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:


Prof. Dr. Adriano da Silva – FURG


Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri – UFSC


Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes – FURG


Prof. Dr. Manoel Leonardo Martins – FURG


Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa – FURG

AGRADECIMENTOS

A Deus que iluminou os meus estudos, a minha determinação, deu-me força, a partir da minha fé, e fez com que continuasse na perseverança.

Ao Professor Dr. Adriano da Silva, expresseo o meu agradecimento pela orientação deste trabalho, confiança, sugestões e por todo conhecimento transmitido.

Ao Professor Dr. Toni J. Lopes, pela coorientação, pelos ensinamentos transmitidos, auxílio e sugestões durante este período.

Ao Professor Dr. Manoel L. Martins pela coorientação, pelos ensinamentos transmitidos e colaboração durante o transcorrer deste período.

Aos professores que compuseram a comissão examinadora da dissertação e da qualificação pelas sugestões a respeito do trabalho: Gilber R. Rosa e Marinho B. Quadri.

Aos meus pais, Delvino e Izabel, e minha irmã Thayná que sempre me incentivaram a estudar fazendo de tudo que estava ao alcance e compreenderam os momentos de ausência.

Ao meu namorado Vinicius, pela compreensão nos momentos de ausência, pelo carinho e apoio.

A empresa Bio Citrus, pelo fornecimento do material utilizado como bioadsorvente neste estudo.

A CAPES pelo apoio financeiro para realização do curso de pós-graduação. Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) pela oportunidade de aprimorar minha formação acadêmica.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram: muito obrigada.

RESUMO

BESEGATTO, Stefane Vieira. **UTILIZAÇÃO DE CASCA DE MANDARINA (*Citrus reticulata*) EM PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS**. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2017.

A indústria têxtil gera grandes quantidades de águas residuais, de composição complexa e variada. O tratamento destes efluentes, principalmente no que se refere à remoção de cor, representa ainda um problema, devido a métodos pouco eficazes e economicamente viáveis. O emprego de adsorventes oriundos de resíduos de processos industriais tem sido avaliado por diversas pesquisas, no intuito de aperfeiçoar o processo de adsorção e como conceito de sustentabilidade da indústria química. Neste trabalho, foi verificado o potencial de aplicação de casca de mandarina (*Citrus reticulata*) para remoção de corantes utilizados na indústria têxtil pelo processo de adsorção. Para eliminação de interferência espectral precedente da casca de mandarina foi utilizada a técnica de calibração multivariada (*Partial Least Squares Regression* - *PLS regression*) na determinação da concentração dos corantes: Azul de Metileno (AM), Violeta Cristal (VC), Verde Brilhante (VB) e Alaranjado de Metila (AL). Este método se mostrou eficiente na quantificação das concentrações dos respectivos corantes. A cinética e a isoterma da adsorção foram estudadas para sistemas mono e bicomponentes; e a aplicabilidade dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e de pseudosegunda ordem; Determinou-se o equilíbrio de adsorção competitiva das misturas binárias (Azul de metileno/ Violeta Cristal) e (Verde Brilhante/ Alaranjado de Metila) conduzidas em concentração inicial de 5 mg L^{-1} para 1 g e 2 g de adsorvente. Para avaliar os parâmetros isotérmicos de adsorção multicomponente, também foram realizados estudos de equilíbrio de adsorção individual. Os modelos de isotermas de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foram utilizados para modelagem de dados de adsorção de equilíbrio de um único composto; os três modelos demonstraram um bom ajuste aos dados de equilíbrio monocomponente. Os dados de adsorção de equilíbrio binário e os parâmetros avaliados a partir de dados de adsorção monocomponente foram ajustados a vários modelos isotérmicos multicomponentes através da minimização da soma do quadrado dos desvios. Os modelos de Langmuir estendido, modificado e Redlich-Peterson modificado apresentaram bons ajustes aos dados experimentais de adsorção dos corantes de sistemas binários sobre casca de mandarina.

Palavras-chave: Adsorção, monocomponente, corantes, calibração multivariada..

ABSTRACT

BESEGATTO, Stefane Vieira. **UTILIZATION OF MANDARIN'S PEEL (*Citrus reticulada*) IN SYNTHETICAL DYE ADSORPTION PROCESS**. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2017.

The textile industry generates large quantities of waste water, of complex and varied composition. The treatment of these effluents, especially with regard to the removal of color, is still a problem due to inefficient and economically unfeasible methods. The use of adsorbents on industrial waste processes has been evaluated by several researches in order to improve the adsorption process and as a sustainability approach for the chemical industry. In this work, it was verified the application's potential of *Citrus reticulatum* mandarin peel for removal of dyes used in the textile industry by adsorption process. For the elimination of previous spectral interference of the mandarin bark, the multivariate technique (Partial Least Squares Regression - PLS regression) was used to determine the concentration of the dyes: Methylene Blue (MB), Crystal Violet (VC), Brilliant Green (BG) and Methyl Orange (MO). This method proved efficient in quantifying the concentrations of the respective dyes. The adsorption kinetics and isotherm were studied for mono and bicomponent systems; And the applicability of the kinetic models of pseudofirst and pseudosecond order; The competitive adsorption equilibrium of binary mixtures (methylene blue / crystal violet) and (brilliant green / methyl orange) conducted at an initial concentration of 5 mg L⁻¹ for 1 g and 2 g of adsorbent. In order to evaluate the isothermal parameters of multicomponent adsorption, individual adsorption equilibrium studies were also performed. The equilibrium isotherm models of Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson were used to model equilibrium adsorption data of a single compound; The three models showed a good fit to the one-component equilibrium data. The adsorption data of binary equilibrium and the parameters evaluated from one-component adsorption data were adjusted to several isothermal multicomponent models by minimizing the sum of the square of the deviations. The extended Langmuir, modified Langmuir and modified Redlich-Peterson models presented good fits to the experimental data for adsorption of dyes from binary systems on mandarin peel.

Keywords: Adsorption, monocomponent, dyes, multivariate calibration..

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Ilustração do fenômeno de adsorção. Fonte:(LUZ, 2012)	23
Figura 2	Classificação das Isotermas de adsorção pela IUPAC. Fonte: (THOMMES et al., 2015)	29
Figura 3	Construção da matriz X dos dados experimentais	36
Figura 4	Construção da matriz Y dos dados experimentais	37
Figura 5	Preparo do adsorvente: A) Casca de mandarina antes da secagem; B) Casca de mandarina após secagem.	42
Figura 6	Fluxograma das principais etapas do método de calibração.	47
Figura 7	Ilustração esquemática de construção de uma matriz de respostas instrumentais. Fonte: (POPPI, 2013)	48
Figura 8	Micrografias da casca de mandarina.	52
Figura 9	Espectro na região infravermelho da casca de mandarina.	53
Figura 10	Mecanismo de interação entre a casca de mandarina e o corante Violeta Cristal (VC).	54
Figura 11	Isoterma de adsorção de N ₂ a 77 K sobre a amostra de Casca de Mandarina.	55
Figura 12	Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT: V é o volume de gás adsorvido, P _o é a pressão de saturação e P/P _o é a pressão relativa.	55
Figura 13	Espectro de absorção dos corantes: A)Azul de metileno; B)Violeta Cristal; C)Verde Brilhante; D)Alaranjado de Metila.	57
Figura 14	Espectro de absorção dos corantes durante cinética de adsorção: A)Azul de metileno; B)Violeta Cristal; C)Verde Brilhante; D)Alaranjado de Metila.	58
Figura 15	Coloração do filtrado resultante da cinética de liberação do corante natural da casca de mandarina: A)Água; B)1 g e C)2 g.	59
Figura 16	Espectro de absorção: A)Corante Natural da Casca de Mandarina 1g e B)Corante Natural da Casca de Mandarina 2g.	60
Figura 17	Variância vs Componentes Principais.	61
Figura 18	valor previsto vs valor medido.	62
Figura 19	Espectro de absorção das soluções binárias: A) AM e VC, B) VB e AL.	67
Figura 20	Variância do Modelo Bicomponente vs Componentes Principais.	67

Figura 21	Efeito das diferentes concentrações iniciais nas cinéticas dos corantes (AM, VC, AL e VB): A) 5 mg L ⁻¹ ; B) 10 mg L ⁻¹ ; C) 15 mg L ⁻¹ ; D) 20 mg L ⁻¹ ; E) 25 mg L ⁻¹ ; F) 30 mg L ⁻¹ (T = 25°C, pH = 4,3 e m = 1,0 g)	71
Figura 22	Efeito das diferentes concentrações iniciais nas cinéticas dos corantes (AM, VC, AL e VB): A) 5 mg L ⁻¹ ; B) 10 mg L ⁻¹ ; C) 15 mg L ⁻¹ ; D) 20 mg L ⁻¹ ; E) 25 mg L ⁻¹ ; F) 30 mg L ⁻¹ (T = 25°C, pH = 4,3 e m = 2,0 g).	72
Figura 23	Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Freundlich:A)Azul de metileno; B)Violeta Cristal; C)Verde Brilhante; D)Alaranjado de Metila.	77
Figura 24	Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Freundlich:A)Azul de metileno; B)Violeta Cristal; C)Verde Brilhante; D)Alaranjado de Metila.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação de corantes segundo a forma de fixação à fibra têxtil. Fonte: (ABIQUIM, 2016)	19
Tabela 2	Bioadsorventes utilizados para remoção de corantes	22
Tabela 3	Características da fisissorção e quimissorção (SCHMAL, 2010). . .	24
Tabela 4	Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio	31
Tabela 5	Estrutura e massa molar dos corantes Azul de metileno, Violeta Cristal, Verde Brilhante e Alaranjado de Metila.	44
Tabela 6	Concentrações das amostras para calibração das misturas binárias.	46
Tabela 7	Configurações das diluições.	46
Tabela 8	Modelos de isoterma multicomponente	51
Tabela 9	Percentual de Variância Capturada pelo Modelo PLS.	62
Tabela 10	Resultados dos modelos de calibração PLS para AM 1g.	63
Tabela 11	Resultados dos modelos de calibração PLS para VC 1g.	64
Tabela 12	Resultados dos modelos de calibração PLS para AL 1g.	64
Tabela 13	Resultados dos modelos de calibração PLS para VB 1g.	64
Tabela 14	Resultados dos modelos de calibração PLS para AM 2g.	65
Tabela 15	Resultados dos modelos de calibração PLS para VC 2g.	65
Tabela 16	Resultados dos modelos de calibração PLS para AL 2g.	65
Tabela 17	Resultados dos modelos de calibração PLS para VB 2g.	66
Tabela 18	Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para AM 1g.	68
Tabela 19	Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para VC 1g.	68
Tabela 20	Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para AL 1g.	69
Tabela 21	Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para VB 1g.	69
Tabela 22	Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para AM 2g.	69
Tabela 23	Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para VC 2g.	70
Tabela 24	Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para AL 2g.	70
Tabela 25	Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para VB 2g.	70

Tabela 26	Parâmetros cinéticos para adsorção dos corantes AM, VC, VB e AL por 1g de casca de mandarina empregando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudosegunda ordem	74
Tabela 27	Parâmetros cinéticos para adsorção dos corantes AM, VC, VB e AL por 2g de casca de mandarina empregando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudosegunda ordem	75
Tabela 28	Isotermas para remoção de AM, VC, VB e AL por 1g de casca de mandarina	78
Tabela 29	Isotermas para remoção de AM, VC, VB e AL por 2g de casca de mandarina	79
Tabela 30	Capacidades máximas de adsorção dos corantes AM, VC, VB e AL por diferentes materiais bioadsorventes	80
Tabela 31	Valores dos parâmetros isotérmicos de múltiplos componentes para a remoção simultânea de AM e VC por 1 g de casca de mandarina	82
Tabela 32	Valores dos parâmetros isotérmicos de múltiplos componentes para a remoção simultânea de AL e VB por 1 g de casca de mandarina	83
Tabela 33	Valores dos parâmetros isotérmicos de múltiplos componentes para a remoção simultânea de AM e VC por 2 g de casca de mandarina	84
Tabela 34	Valores dos parâmetros isotérmicos de múltiplos componentes para a remoção simultânea de AL e VB por 2 g de casca de mandarina	85

LISTA DE SÍMBOLOS

AM	Azul de Metileno
VC	Violeta Cristal
VB	Verde Brilhante
AL	Alaranjado de Metila
CM	Casca de Mandarina
S	Soma do quadrado do desvio experimental
χ^2	Medida da variância presente na distribuição dos dados
n_m	Número de medições
n_p	Número de parâmetros
V	Volume [L ³]
m	Massa [M]
C_0	Concentração inicial [M.L ⁻³]
C_t	Concentração em qualquer tempo t [M.L ⁻³]
k_1	Constante a taxa de pseudoprimeira ordem
k_2	Constante a taxa de pseudosegunda ordem
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio [M.M ⁻¹ de adsorvente]
q_t	Quantidade adsorvida em qualquer tempo t [M.M ⁻¹ de adsorvente]
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção [M.M ⁻¹ de adsorvente]
b_L	Parâmetro de afinidade do contaminante com a monocamada [L ³ .M ⁻³]
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir [L ³ .M ⁻¹]
K_F	Constante pré-exponencial de Freundlich [Adim.]
R_L	Fator de separação [Adim.]
k_R	Constante de Redlich-Peterson
a_R	Constante de Redlich-Peterson
E_f	Eficiência de adsorção [Adim.]
z	Parâmetro de isoterma de Freundlich [Adim.]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	O meio ambiente e as indústrias têxteis	17
3.2	Corantes	17
3.2.1	Classificação dos corantes têxteis	18
3.2.2	Corantes utilizados neste trabalho	20
3.3	Bioadsorventes	21
3.3.1	Mandarina	22
3.4	Princípios fundamentais da adsorção	23
3.4.1	Fatores que influenciam a adsorção	24
3.4.2	Adsorventes	25
3.4.3	Cinética de adsorção	26
3.4.4	Termodinâmica de adsorção	28
3.5	Quimiometria	35
3.5.1	Método de Calibração Multivariada	36
3.5.2	Aspectos básicos da construção do Modelo de Calibração	36
4	MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1	Preparo do adsorvente	41
4.2	Caracterização do adsorvente	42
4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura	42
4.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho	42
4.2.3	Ensaio de caracterização textural	43
4.3	Adsorbato	44
4.3.1	Preparo das soluções	45
4.4	Calibração Multivariada	47
4.5	Estudo de adsorção	49
4.5.1	Ensaio experimental da cinética monocomponente	49
4.5.2	Isoterma de adsorção monocomponente	49
4.5.3	Isoterma de adsorção bicomponente	50

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
5.2	Análise de Infravermelho	53
5.3	Caracterização textural da casca de mandarina	54
5.4	Calibração multivariada	56
5.4.1	Modelos de calibração monocomponente	60
5.4.2	Modelo de calibração bicomponente	66
5.5	Cinética de adsorção em sistema estático	70
5.5.1	Modelagem cinética da adsorção	73
5.6	Isotermas de adsorção	76
5.6.1	Isoterma de adsorção monocomponente	76
5.6.2	Isoterma de adsorção bicomponente	80
6	CONCLUSÕES	86
	REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

Existe em todo o mundo uma grande preocupação com a qualidade da água, não só devido a sua escassez em algumas regiões, mas também por causa de processos constantes de poluição. Os metais pesados (SERENO, 2004), os corantes (GUARATINI; ZANONI, 2000), fármacos (SAMMARTINO, 2008) e os pesticidas (MOREIRA, 2002), estão entre os compostos químicos que provocam graves desequilíbrios no ecossistema. Estas substâncias chegam ao meio ambiente por diversas fontes, desde esgotos domésticos (NEBOT; GIBB; BOYD, 2007), a efluentes hospitalares (THOMAS, 2007) e industriais (REIF, 2008).

Dentre os compostos considerados fontes de poluição, os corantes pertencem a uma classe que contribui diretamente para a maximização do impacto ambiental, pois possuem uma estrutura que os tornam estáveis e mais difíceis de serem biodegradados. O tratamento de efluentes contendo estas substâncias é uma fonte de preocupação crescente, prioritária em muitos setores industriais, devido ao impacto negativo de um lançamento colorido sobre um corpo hídrico receptor, gerando problemas de toxicidade (BOTREL, 2013).

Entre as técnicas de remoção de corante, a adsorção é um dos processos que apresenta bons resultados, pois esta pode ser usada para remover diferentes tipos de corantes de materiais. A afinidade de um adsorvato por um adsorvente é quantificada usando a isoterma de adsorção, de forma a descrever a quantidade de adsorvato que pode ser adsorvido por um adsorvente em equilíbrio a uma temperatura constante. As informações obtidas podem ser usadas para comparar as *performances* por diferentes adsorventes e ilustrar o comportamento da adsorção.

Fatores como a temperatura, o pH e a presença de múltiplos adsorbatos influenciam no processo de adsorção. A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico, onde altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. O pH da solução onde está o adsorbato influencia o grau de adsorção uma vez que este processo ocorre devido às forças intermoleculares e a presença de íons na solução o afeta diretamente. Já a presença de múltiplos adsorbatos pode afetar a adsorção de cada um dos componentes da mistura

devido à competição pelos sítios ativos do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

São vários os fatores internos e externos ao adsorvente que interferem no processo de adsorção. Por ser um fenômeno de superfície, é desejável que o adsorvente possua uma elevada área superficial, o que aumenta a eficiência da adsorção. Por esse motivo, são utilizadas no processo geralmente partículas porosas (BORBA, 2012).

Uma variedade de sólidos porosos (zeólitas, carvão ativado, entre outros) oferecem a possibilidade de separação e purificação de compostos químicos devido a sua alta atividade e seletividade, entretanto, estes adsorventes apresentam diferenças nas suas capacidades de adsorção e muitas vezes são dispendiosos (BORBA, 2006)

Deste modo, várias abordagens têm sido estudadas para o desenvolvimento de adsorventes mais econômicos e eficazes, tornando o processo de adsorção atrativo para a indústria. Uma das formas é o desenvolvimento de biossorventes baseados em resíduos provenientes da agricultura ou da indústria, que são setores produtivos de grandes volumes de subprodutos, com dificuldades de se adequar a uma destinação final com menor impacto ambiental.

Os resíduos da agricultura apresentam um potencial para a adsorção de vários poluentes. Os componentes básicos (além da celulose) destes resíduos são: lignina, lipídeos, proteínas, ácidos carboxílicos pequenos e seus ésteres, açúcares simples e hidrocarbonetos, e outras substâncias contendo uma variedade de grupos funcionais. Além do mais, estes materiais apresentam baixo custo e são encontrados em abundância, sendo viáveis para os processos de tratamento de efluentes (CARRETA, 2010).

No geral, pesquisas para remoção de corantes por adsorção em bioadsorventes têm sido realizadas para componentes puros. Embora tenham sido recolhidas informações consideráveis para a adsorção de corantes monocomponentes por vários adsorventes, muitas situações industriais envolvem a descarga de efluentes que contêm uma mistura de vários corantes. O estudo da adsorção multicomponente apresenta um grande desafio comparado com a adsorção de componente único, principalmente devido ao aumento da complexidade causada pelo crescente número de parâmetros necessários para a descrição do processo (AL-DEGS; SWEILEH, 2012)

A determinação e separação de corantes geralmente ocorre por métodos cromatográficos ou espectrofotométricos. No primeiro, características como alto custo e o envolvimento de várias etapas de extração dificultam a obtenção de uma análise rápida. No caso dos métodos espectrofotométricos, embora mais acessíveis, apresentam limitada seletividade (NEVES, 2013)

Portanto, métodos analíticos mais simples e que superam as carências de seletividade e custo foram desenvolvidos para substituir os métodos analíticos atuais. Os métodos quimiométricos (também conhecidos como métodos de calibração multivariada) em combinação com técnicas espectrofotométricas foram aplicados com sucesso

para analisar misturas contendo muitos solutos sem a necessidade de separação prévia ou procedimentos de limpeza da amostra. Entre os métodos de calibração multivariada relatados, os métodos de calibração de Regressão de Componente Principal (Principal Component Regression, PCR) e mínimos quadrados parciais (PLS, tipo 1 e 2) foram os mais efetivos para a resolução de misturas com um alto grau de precisão (AL-DEGS; SWEILEH, 2012).

A realização de experimentos de adsorção para a obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio e, posterior análise matemática destes dados, permite a obtenção de um modelo matemático que prevê o comportamento do processo de adsorção, e se apresenta como uma análise completa da operação do processo de adsorção como um todo.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a utilização da casca de mandarina como bioadsorvente, para a remoção dos corantes Azul de Metileno, Violeta Cristal, Alaranjado de Metila e Verde Brilhante, em estudo monocomponente e bicomponente. Utilizar a metodologia de calibração multivariada para quantificação das concentrações dos corantes e, por fim, análise dos dados cinéticos e de equilíbrio para adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O principal objetivo desta pesquisa é avaliar o uso de casca de mandarina, um resíduo agroindustrial, como adsorvente e estudar a adsorção monocomponente e bicomponente dos corantes Azul de Metileno, Violeta Cristal, Alaranjado de Metila e Verde Brilhante.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver modelos de calibração utilizando os resultados espectrofotométricos em combinação com ferramentas quimiométricas;
- Determinar as concentrações dos corantes presentes em solução monocomponente e bicomponente através do modelo de calibração multivariada PLS;
- Realizar estudo cinético do processo de adsorção monocomponente e bicomponente em reator batelada.
- Analisar o processo de adsorção monocomponente e bicomponente e a partir destes dados estimar os parâmetros das isotermas de adsorção;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O meio ambiente e as indústrias têxteis

Recentemente, acreditava-se que a quantidade de água disponível no mundo superava a quantidade necessária para assegurar o bem-estar de toda a população mundial. Entretanto, sua distribuição extremamente desigual atrelada às transformações culturais, crescimento da industrialização, uso irracional do recurso, poluição e desperdício constante têm afetando também a qualidade dos recursos hídricos passando a exigir atenção de toda a comunidade científica e tecnológica (ABDI, 2008; SORENSON, 2011)

A indústria têxtil utiliza grandes volumes de água e, portanto, gera uma grande quantidade de água residual, contendo grandes quantidades de produtos tóxicos, como os resíduos de corantes dissolvidos, agentes dispersantes, sal, emulsificantes e metais pesados Segundo estimativas em torno de 10 a 20% da produção mundial de corantes perdem-se no processo de tingimento (OXISPRING, 1996; ANBIA; SALEHI, 2012; WU, 2012).

A presença de corantes nos efluentes é altamente visível, afeta a estética, a transparência da água e a solubilidade de gases nos corpos receptores, reduzindo também a capacidade de regeneração dos corpos hídricos em função da redução da penetração de luz solar e conseqüente alteração dos processos de fotossíntese. Estudos relatam que a maioria dos corantes pode afetar de maneira direta a saúde do homem e de seres aquáticos, pois são bioacumulativos, tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (GUARATINI; ZANONI, 2000; CALVETE, 2010).

3.2 Corantes

Os corantes incluem uma grande variedade de compostos químicos. Fazem parte de um grupo chamado colorantes, que são caracterizados por sua habilidade em absorver luz na região do visível (400 a 800nm), se diferem dos pigmentos, pois são parcial ou completamente solúveis em água (SALLEH et al., 2011).

Conforme mencionado, os corantes absorvem seletivamente a radiação luminosa,

esta absorção está relacionada a um estado de instauração da molécula. Os corantes possuem dois constituintes principais na sua estrutura: um grupo cromóforo, responsável por fornecer a coloração desejável ao produto final, e um grupo auxocromo, que acentua a afinidade de corante com as fibras (SALLEH et al., 2011).

Os cromóforos são grupamentos químicos responsáveis pelo aparecimento da cor, como, por exemplo, $-N=N-$, $-O-N=O$, $-N=O$, $-S=S-$, entre outros. Enquanto o grupo auxocromo pode ser ácido, básico (catiônico), reativo, direto, dispersivo, sulfúrico, cuba ou azo. Cujos grupamentos principais são: $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3R$, entre outros (MENEZZI, 1997; SALLEH et al., 2011).

No que se refere à aplicação são substâncias indispensáveis no processo de produção das indústrias dos mais diversos segmentos, tais como têxteis, curtumes, tintas, alimentícias, plásticas, cosméticas, entre outros. Estimativas apontam que existem cerca de 100 mil tipos de corantes e pigmentos disponíveis comercialmente e, anualmente, são produzidas mais 7×10^5 toneladas de corantes (SHARMA et al., 2011; ASGHAR, 2012; KURNIAWAN, 2012).

3.2.1 Classificação dos corantes têxteis

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são descritos a seguir (CALVETE, 2011; ABIQUIM, 2016).

A seguir, faz-se uma breve descrição das classes de corantes mais utilizadas, seguindo a ordem apresentada na Tabela 1.

Corantes diretos: Desenvolveu-se imensamente na indústria devido à sua facilidade de aplicação e ao seu custo relativamente baixo, porém apresenta como desvantagem a baixa solidez aos tratamentos úmidos. Usados para tingir fibras celulósicas, solúvel em água e pertencendo frequentemente à classe azo.

Corantes reativos: São numerosos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Estabelecem ligação covalente as fibras celulósicas e são altamente solúveis em água. Apresentam em geral bons graus de solidez e um ciclo de tingimento aceitável.

Corantes ácidos: São facilmente aplicáveis, existe uma extensa gama de cores, apresentam bom brilho. Corresponde ao grupo de corantes portadores de um a três grupos sulfônicos ($-SO_3H$). Estes tornam o corante solúvel em água, tingem fibras proteicas (lã, seda, outros) e poliamídicas. Apresentam como desvantagem baixa solidez durante a lavagem.

Corantes básicos: São solúveis em água, geralmente hidrocloreto ou sais de bases orgânicas. Estes corantes são utilizados no tingimento de fibras acrílicas e permi-

tem obter um bom nível de solidez.

Corantes à Cuba: São corantes têxteis mais antigos, possuem boa solidez e são caros. São insolúveis em água, não podem ser utilizados sem modificação no tingimento das fibras. Tornam-se solúveis após tratamento com um agente redutor apropriado.

Tabela 1: Classificação de corantes segundo a forma de fixação à fibra têxtil. Fonte: (ABIQUIM, 2016)

Classificação do corante	Característica	Fibras de aplicação	Porcentagem não fixada
Ácido	Aniônico, altamente solúvel e pouco resistente à lavagem.	Fibras proteicas e poliamidas	5-20%
Prémetálicos	Aniônicos, baixa solubilidade e bem resistentes à lavagem.	Fibras proteicas e poliamidas	2-10%
Direto	Aniônico, altamente solúvel e pouco resistente à lavagem.	Fibras celulósicas e viscose	5-30%
Básico	Catiônico e altamente solúvel.	Fibras acrílicas	0-5%
Disperso	Dispersão coloidal, muito pouco solúvel e bem resistente à lavagem.	Fibras sintéticas como: poliéster, nylon, fibras acrílicas e acetato de celulose.	0-10%
Reativo	Aniônico, altamente solúvel e bem resistente à lavagem.	Fibras celulósicas, proteicas e poliamida.	10-50%
Enxofre	Coloidal após reação com a fibra. Insolúvel	Fibras celulósicas.	10-40%
A cuba	Coloidal após reação com a fibra. Insolúvel	Fibras celulósicas.	5-20%
Azóico	Coloidal após reação com a fibra. Insolúvel	Fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida.	2-3%

Corantes de Enxofre: Caracterizam-se por um sistema de redox reversível, com rupturas da ligação de dissulfeto e posterior reação oxidativa de condensação, sendo que os grupos tióis (SH) facilmente oxidam na fibra à sua forma original. Estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

Corantes azóicos: São pigmentos insolúveis formados dentro da fibra por impregnação com um componente de copulação solúvel, sendo posteriormente tratados com uma base diazotada. São utilizados para tingir fibras celulósicas quando se pretende obter cores brilhantes e com boa solidez aos tratamentos úmidos a preços razoáveis.

Corantes dispersivos: Apresentam baixa solubilidade em água, desenvolvidos para aplicação em fibras celulósicas e outras fibras hidrofóbicas, como o Poliéster, através de suspensão.

3.2.2 Corantes utilizados neste trabalho

3.2.2.1 Azul de metileno

Azul de metileno (AM) é um corante catiônico da classe das tiazinas, com fórmula molecular $C_{16}H_{18}C_1N_3S$, possui peso molecular $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ e comprimento de onda (λ) $664,1 \text{ nm}$ (ABDALLAH; TAHA, 2012; KURNIAWAN, 2012).

É uma substância comumente utilizada na coloração utilizada de papéis, na tintura temporária de cabelos, no tingimento de algodão e lãs, em diagnósticos de microbiologia e cirurgia, como um sensibilizador, além de ser amplamente utilizado como molécula modelo em inúmeros estudos de poluição (ABDALLAH; TAHA, 2012).

O AM quando não tratado afeta a qualidade da água ao reduzir o oxigênio dissolvido, o que modifica as propriedades e características dos fluidos aquosos e causa efeitos tóxicos nos organismos aquáticos. Esta água contaminada é nociva para a saúde humana e animal. Se ingerido provoca irritação no trato gastrointestinal com sintomas de náuseas, vômitos e diarreia. Pode também causar convulsões, taquicardia e dispnéia se inalado. É provável que cause irritação à pele (SENTHILKUMAAR; KALAAMANI; SUBBURAAM, 2010; MIDDEA, 2015).

3.2.2.2 Violeta Cristal

O corante Violeta Cristal (VC) é também usualmente denominado Violeta básico 3 ou Violeta de Metileno 10B. Segundo IUPAC a fórmula molecular é $C_{25}H_{30}N_3Cl$, peso molecular $407,98 \text{ g mol}^{-1}$ e pertence ao grupo triarilmetano e comprimento de onda de $589-594 \text{ nm}$ (MITTAL et al., 2010).

É classificado como um corante catiônico que possui alta capacidade de conferir cor, até mesmo em concentrações abaixo de 1 mg L^{-1} . É amplamente empregado na indústria têxtil para coloração de algodão, seda, lã e na produção de tintas de impressão. Além disso, é utilizado na área médica como identificador biológico para coloração de Gram, possui atividade antisséptica e antimicótica, sendo, por isto, utilizado como desinfetante externo da pele de seres humanos e animais (MITTAL et al., 2010; ÇORUH; GEYİKÇI; NURI, 2012; GAUTAM; SUSMITA; KRISHNA, 2016; GHOLAMI; VARDINI; MAHDAVINIA, 2016).

O VC é considerado tóxico e carcinogênico, pode ser absorvido através da epiderme causando irritação da pele e no aparelho digestivo, é também prejudicial por inalação e ingestão. Em casos extremos, pode levar a insuficiência respiratória e renal e cegueira permanente (MITTAL et al., 2010; GHOLAMI; VARDINI; MAHDAVINIA, 2016).

3.2.2.3 Verde Brilhante

Verde Brilhante (VB) ou Verde Básico 4, é um trifenilmetano, é classificado como um corante básico possui fórmula molecular $C_{22}H_{34}N_2O_4S$ e peso molecular $482,62 \text{ g mol}^{-1}$. Apresenta alta solubilidade em água, na qual exibe um coloração verde azulada. Este corante tem sido amplamente utilizado na indústria têxtil para tingimento de couro, seda e lã. Também possui aplicação na impressão de papel, plástico e na área veterinária como fungicida e bactericida na piscicultura (KISMIR; AROGUZ, 2011; REHMAN et al., 2013).

O corante VB é classificado como um produto tóxico por contato e ingestão, pode provocar queimaduras na pele e olhos, náuseas, vômito e dor abdominal. A exposição repetida ou prolongada à substância pode provocar danos nos órgãos-alvo. Os produtos (dióxido de carbono, óxido de enxofre e nitrogênio) formados após a decomposição do VB não são seguros e têm potencial carcinogênico (DING et al., 2012; TAVLIEVA et al., 2013).

3.2.2.4 Alaranjado de Metila

Alaranjado de metila é um corante azo solúvel em água, é amplamente utilizado na indústria têxtil, fabricação de papel, farmacêutica, indústria de alimentos e ,também, em laboratórios de investigação, como um indicador de pH. Possui formula molecular $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, e peso molecular de $327,33 \text{ g mol}^{-1}$. Os corantes azos representam cerca de metade dos corantes efetivamente utilizados na indústria têxtil e, como consequência, um problema relevante está relacionado com a libertação destes produtos nas fases ambientais (MITTAL et al., 2007; HAQUE; JUN; JHUNG, 2011)

Os corantes azóicos são substâncias orgânicas cancerígenas bem conhecidas. Como muitos outros corantes de sua classe, o alaranjado de metila inadvertidamente entrar no corpo através da ingestão, metaboliza em amins aromáticas por microorganismos intestinais. Enzimas redutoras no fígado também podem catalisar a clivagem redutora da ligação azo para produzir amins aromáticas, em consequência levar a câncer intestinal (CHUNG, 1983).

3.3 Bioadsorventes

A Biossorção é o termo utilizado para indicar um grande número de mecanismos independentes (adsorção química e ou física, interações eletrostáticas, troca iônica) onde um determinado poluente interage com um adsorvente de origem biológica. Geralmente, os processos de biossorção possuem vantagens em relação aos processos convencionais, tais como, o baixo custo, grande disponibilidade, possibilidade de regeneração do bioadsorvente, seletividade e não geração de resíduos secundários.

Muitos adsorventes não convencionais e de baixo custo têm sido experimentados

por muitos pesquisadores, tais como: casca de banana, bagaço de cana-de-açúcar, serragem de madeira, fibra de coco e casca de laranja, o sabugo de milho, cinzas de casca de arroz, o coco babaçu e o coco da praia, entre outros. Esses materiais podem ser utilizados como suportes para novos adsorventes ou serem utilizados "in natura", o que reduz ainda mais o custo. A Tabela 2 apresenta estudos que propõem adsorção de corantes através de um extenso rol de resíduos in natura (NAMASIVAYAM et al., 2001).

Tabela 2: Bioadsorventes utilizados para remoção de corantes

Adsorvente	Corante	q máx (mg g ⁻¹)	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	Azul de metileno	31,79	(SILVA; OLIVEIRA, 2012)
Casca de arroz	Azul de metileno	40,58	(VADIVELAN; KUMAR, 2005)
Palha de milho	Azul de metileno	102,80	(HONORATO, 2015)
Casca de laranja	Amarelo 12	75,76	(NEMR A, 2009)
Casca do maracujá	Azul de metileno	44,70	(PAVAN; DIAS; MAZZOCATO, 2008)
Casca de laranja	Alaranjado de metila	20,5	(ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002)
Casca de banana	Alaranjado de metila	21,0	(ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002)
Casca de banana	Violeta Cristal	20,6	(RAJESHWARISIVARAJ; KADIRVELU, 2001)
Casca de laranja	Violeta Cristal	19,88	(ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002)

Os resíduos agroindustriais são constituídos principalmente por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas e pectina. Essas macromoléculas apresentam grupos funcionais tais como tiol (-SH), sulfato (-OSO₃H), carbonila (-C=O), carboxil (-COOH), amina (-NH₂), amida (-CONH₂), hidroxil (-OH) fosfato (-OPO₃H₂) entre outros. Esses grupos funcionais são apontados como os principais sítios ativos para adsorção, apresentam alta área superficial e grandes poros, capazes de adsorverem corantes por fenômenos de troca iônica ou complexação. (TARLEY; ARRUDA, 2003; SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008; DERMIBAS, 2009)

3.3.1 Mandarina

A mandarina é o fruto produzido pela (*Citrus reticulata*), uma árvore pertencente à família (*Rutaceae*), gênero (*Citrus*). A planta é vigorosa, de tamanho médio a grande, com poucos espinhos, folhagem densa. Os frutos são de tamanho médio, forma ablatada, base do pescoço pequeno e ápice pouco deprimido. A casca é fina, firme, mas fácil de remover; superfície lisa, de cor laranja (ODILIO; EDMUNDO, 2000).

As mandarinas são cultivadas e bem adaptadas em vários países, principalmente naqueles onde predomina a alta temperatura no verão, seguida de uma leve no inverno. Este fruto é muito comumente cultivado no Brasil, e é consumido na natureza

e também usado na indústria de suco. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2011), das 25 milhões de toneladas de tangerinas produzidas no mundo, 1,27 milhão de toneladas foram produzidas pelo Brasil. Em 2008, o país exportou cerca de 10 mil toneladas, faturando 6,2 milhões de dólares.

Além disso, em um estudo realizado por Pavan (2008) descreve que a casca de mandarina é um resíduo agroindustrial, cuja composição básica é lignina, hemiceluloses, celulose e principalmente pectina, contendo funções hidroxilo e carboxila, que são prontamente disponíveis para interagir com cátions.

Desta maneira, a utilização da casca de mandarina como adsorvente, seria mais uma alternativa de destino da elevada quantidade de resíduos gerados, os quais podem causar danos ambientais, devido principalmente à percolação dos líquidos no solo durante o processo de degradação.

3.4 Princípios fundamentais da adsorção

Adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorbato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula é adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984). O esquema representativo do processo de adsorção pode ser observado na Figura 1.

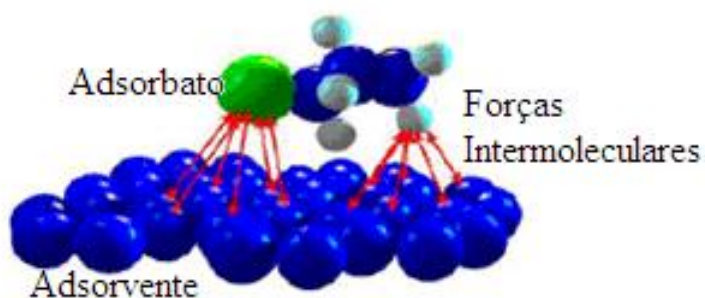


Figura 1: Ilustração do fenômeno de adsorção. Fonte:(LUZ, 2012)

O processo de adsorção é formado por duas etapas: adsorção e dessorção, sendo a adsorção a etapa que possibilita a viabilidade técnica do processo e a etapa de dessorção referem-se à viabilidade econômica. Na adsorção é essencial distinguir a natureza das forças envolvidas, dependendo da intensidade destas pode-se classificá-la em dois tipos: adsorção física e adsorção química (WONG; BIOLETTI, 2002).

A adsorção física (fisissorção) é atribuída, principalmente, às forças de Van der

Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente, ou seja, as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos. Observa-se, nesse tipo de adsorção, a formação de camadas moleculares sobrepostas (ATKINS; PAULA, 2008).

Diferentemente, a adsorção química (quimissorção) envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Portanto, este processo ocorre somente em monocamada, podendo ser seguido de camadas adicionais de moléculas ligadas fisicamente. Geralmente é um processo irreversível devido seu calor de adsorção (PEREIRA, 2008; NASCIMENTO, 2014).

Na Tabela 3 apresentam-se, resumidamente, algumas características, para efeito de comparação entre os fenômenos de adsorção física e química.

Tabela 3: Características da fisissorção e quimissorção (SCHMAL, 2010).

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção (<2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação).	Alto calor de adsorção (>2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação).
Não específica.	Específica.
Monocamada ou multicamada.	Preferencialmente monocamada.
Não ocorre dissociação das espécies adsorvidas.	Pode envolver dissociação.
Significativa apenas em temperaturas relativamente baixas.	Possível através de uma ampla faixa de temperatura.
Rápida, não ativada e reversível.	Pode ser lenta, ativada e irreversível.
Não compartilhamento ou transferência de elétrons e o adsorbato retém sua identidade, embora possa ser formado pela presença dos campos de força da superfície.	Ocorre uma combinação química entre as superfícies do material adsorvente e do adsorbato, onde os elétrons são compartilhados e/ou transferidos e novas configurações eletrônicas podem se formar através desse processo.

3.4.1 Fatores que influenciam a adsorção

Em um determinado projeto deve-se sempre estar atento aos fatores que influenciam a capacidade de adsorção como, por exemplo, os efeitos da temperatura, área superficial do material adsorvente, o tamanho dos poros, o pH, velocidade de agitação, as características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato (RUTHVEN, 1984; RAFATULLAH, 2010).

Uma grande área superficial é preferível para que o adsorvente tenha uma grande capacidade adsorptiva, mas a criação de área superficial interna grande, em um volume limitado, inevitavelmente, aumentará significativamente o número de poros pequenos entre as superfícies de adsorção. O tamanho dos microporos determina a acessibilidade da molécula de adsorbato à superfície de adsorção, logo a distribuição de tamanho dos poros é outra propriedade para a caracterização adsorptiva do adsorvente (SUZUKI, 1990).

A velocidade da agitação é uma condição muito relevante na adsorção, pois melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão homogênea das partículas, porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa (LUZ, 2012).

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).

Normalmente, as reações de adsorção são exotérmicas. Assim sendo, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção; Pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorbato; Alteração no estado de equilíbrio do adsorvente para um determinado adsorbato. Desta forma a alteração da temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção (LUZ, 2012; CONSTANTIN, 2013; NASCIMENTO, 2014).

O pH é um dos fatores mais importantes no processo de adsorção. A alteração do pH da solução onde se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas (FOUST, 1982; RUTHVEN, 1984).

3.4.2 Adsorventes

O processo de adsorção requer a utilização de adsorventes, estes são partículas sólidas porosas, naturais ou sintéticas que dependendo do campo de aplicação deve apresentar propriedades específicas. Um bom adsorvente é considerado bom se reunir uma estrutura porosa (resultando numa área superficial elevada), baixo custo, alta capacidade de remoção (GUPTA; SUHAS, 2009).

Dentre os diversos adsorventes empregados industrialmente no processo de adsorção, destacam-se a alumina ativada, a sílica gel, as peneiras moleculares, algumas argilas ativadas e o carvão ativo (RUTHVEN, 1984; CARPINÉ, 2011).

Segundo (ZHANG, 2011), o carvão ativado é um adsorvente comumente utilizado, eficaz na eliminação de corantes, devido a sua área superficial elevada e eficiência

de remoção. Entretanto, possui difícil regeneração e é relativamente dispendioso, fato que limita a sua larga aplicação em tratamento de efluentes têxteis.

Desta forma, com intuito de suprir as desvantagens do carvão ativado, uma ampla variedade de materiais adsorventes não convencionais tem sido pesquisada para remoção de corantes. O foco tem sido direcionado para materiais sólidos naturais que são capazes de remover poluentes de água contaminada a um custo razoável. Estes adsorventes são considerados de baixo custo por apresentar pouco processamento para ser empregado, estarem disponível em abundância na natureza ou sendo descartados como um subproduto industrial (GUPTA; SUHAS, 2009; RAFATULLAH, 2010).

3.4.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto pelo adsorvente. Esta depende das características físicas e químicas do adsorvato (peso molecular, solubilidade e etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e do sistema experimental (pH, temperatura, agitação e concentração). O mecanismo da adsorção de corantes sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas (RUTHVEN, 1984).

- Difusão das moléculas do adsorvato da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite);
- Adsorção nos sítios da superfície externa;
- Difusão das moléculas do adsorvato da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva);
- Adsorção no interior da partícula.

Segundo Nascimento (2014), a primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Deste modo, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do adsorvato e a terceira etapa é considerada, geralmente, a etapa determinante, especialmente no caso de adsorvente microporosos.

Desta forma, o estudo cinético é de fundamental importância para o projeto de sistema de tratamento de efluentes em batelada, pois assim pode-se determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio. Este é estabelecido quando a quantidade de adsorvato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução, ou seja, quando não ocorre mais transferência de massa (CURBELO, 2006; DURAL, 2011).

Supondo que o inerte não é adsorvido, um balanço de massa simples entre as condições iniciais e finais, fornece o ponto de equilíbrio para um sistema, em uma determinada temperatura conforme Equação 1.

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

Em que q_t é a quantidade adsorvida no tempo (mg g^{-1}), C_o é a concentração inicial da solução de corante (mg L^{-1}), C_t é a concentração no tempo (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L), e m é massa de adsorvente (g).

A literatura expõe diversos modelos para elucidar a cinética de adsorção, os quais avaliam o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico.

3.4.3.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898, baseado na lei de resfriamento de Newton, sendo muito utilizado para descrever diferentes situações de adsorção, tais como sistemas próximos ao equilíbrio, sistemas com concentração de solutos independentes do tempo ou isothermas de adsorção de equilíbrio linear e sistemas mais complexos. O modelo é representado pela Equação 2 (GHOLAMI; VARDINI; MAHDAVINIA, 2016).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Na qual q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida em qualquer tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 é a constante a taxa de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), e t é o tempo de contato (min) entre o adsorvente e o adsorvato. A integração da Equação 2 nas condições de contorno $q_t=0$ e $t=0$ e $q_t= q_t$ e $t=t$ resulta na Equação 3.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \frac{k_1}{2,303}t \quad (3)$$

3.4.3.2 Modelo cinético de pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem parte da hipótese de que a etapa limitante seja a quimissorção abrangendo o compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato. Adota-se que a capacidade de adsorção seja proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente. Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 4: (CLARK, 2010; AL-ANBER, 2011).

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

onde, k_2 é a constante cinética de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). A

linearização da Equação resulta na Equação 5.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} - k_2 \cdot t \rightarrow \frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} - \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

3.4.4 Termodinâmica de adsorção

A isoterma de adsorção é a principal fonte de informação sobre o processo de adsorção, é crítica na otimização do uso do adsorvente porque descreve como um adsorvato interage com um adsorvente. A correlação de dados de equilíbrio, seja por equações teóricas ou empíricas, é essencial para o desenho e operação prática de sistemas de adsorção (ALTINDAL; CAN; ÖMÜR, 2016).

Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma composição específica, o equilíbrio da adsorção ocorre em um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida $q_e = (mgg^{-1})$ e a concentração na fase fluída $C_e = (mgL^{-1})$ a uma dada temperatura é denominada de isoterma de equilíbrio de adsorção.

As isotermas de equilíbrio de adsorção descrevem:

- Como um adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a remoção requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para remoção do contaminante.

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) em 1985, as isotermas de fisissorção foram agrupadas em seis tipos. No entanto, ao longo dos últimos 30 anos vários novos tipos característicos de isotermas foram identificados e mostraram estar estreitamente relacionados com estruturas de poros particulares. Por isso, é oportuno refinar as classificações originais do IUPAC. A atualização é mostrada na Figura 2.

Segundo Thommes(2015) isotermas do tipo I (a) estão atreladas a materiais microporosos tendo principalmente microporos estreitos (de largura ≤ 1 nm); As de tipo I (b) são encontrada em materiais que têm distribuições de tamanho de poro numa gama mais extensa incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos ($\leq 2,5$ nm). Esse tipo de comportamento é devido ao adsorvente possuir um limite de saturação que corresponde ao completo preenchimento dos microporos.

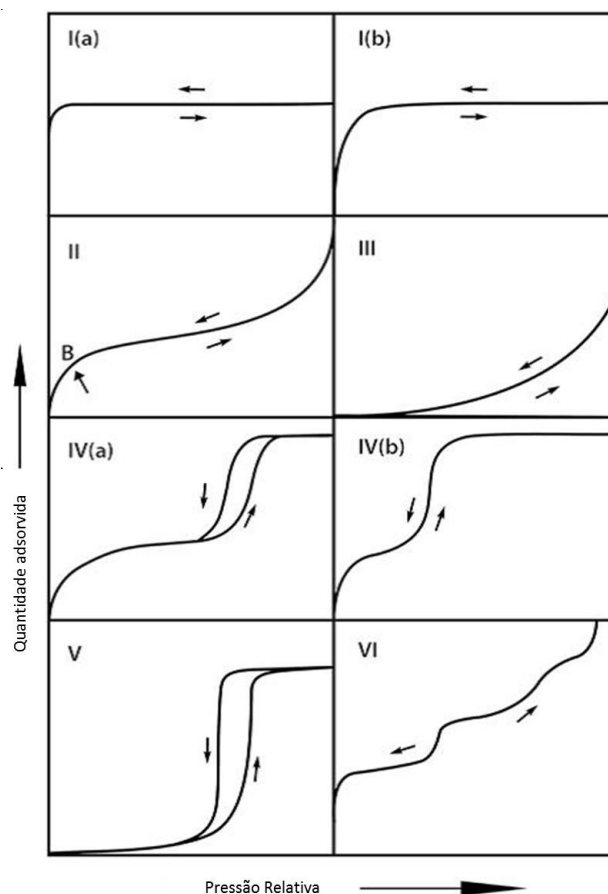


Figura 2: Classificação das Isotermas de adsorção pela IUPAC. Fonte: (THOMMES et al., 2015)

As isotermas reversíveis de tipo II são dadas pela fisissorção da maioria dos gases sobre as partículas não porosas ou macroporosas de adsorventes. Nesta, o ponto B indica o início da seção mediana quase linear - normalmente corresponde à cobertura completa de uma monocamada. No caso de uma isoterma de Tipo III, não há ponto B e, portanto nenhuma formação de monocamada identificável; As interações adsorvente-adsorvente são agora relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno da superfície de um sólido não poroso ou macroporoso.

As isotermas de Tipo IV são dadas por adsorventes com mesoporos (por exemplo, géis de óxido e adsorventes industriais). Sugere a formação de duas camadas sobre a superfície plana ou a parede do poro muito maior que o diâmetro molecular do adsorbato (RUTHVEN, 1984).

No caso de uma isoterma de tipo IV(a), a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura dos poros excede uma determinada largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e da temperatura. Já em adsorventes com mesoporos de menor largura, observam-se isotermas completamente reversíveis tipo IV(b). Em princípio, estas também são atreladas à mesoporos cônicos e

cilíndricos que são fechados na extremidade cônica (THOMMES et al., 2015).

A forma isotérmica de tipo V é muito semelhante a do tipo III e isso pode ser atribuído às interações relativamente fracas que ocorrem no adsorvente. Esta pode ser observada em adsorventes microporosos e mesoporos. Já a isoterma de tipo VI é reversível e representa a adsorção camada a camada numa superfície não porosa altamente uniforme. A altura de passo representa agora a capacidade para cada camada adsorvida, enquanto a nitidez do passo depende do sistema e da temperatura.

Vários modelos matemáticos podem ser usados a fim de encontrar um modelo ao qual os dados obtidos experimentalmente se apliquem. Dentre os modelos determinados a partir de dados experimentais, as equações de isotermas freqüentemente utilizadas são as de Langmuir, de Freundlich e de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

3.4.4.1 Modelos de isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode-se ter uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente e na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (ROOSTAEI; TEZEL, 2004).

Para elucidar a taxa global de adsorção em casca de mandarina, é necessário entender o processo de transferência de massa, e também o comportamento de equilíbrio dos sistemas envolvidos. Este tópico aborda a adsorção de equilíbrio em fase líquida para explicar o comportamento do sistema mono e bicomponente estudado neste trabalho.

3.4.4.1.1 Isoterma de Adsorção para Sistema Monocomponente

- Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir, foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, sendo este o modelo teórico mais simples para adsorção em monocamada. Esse modelo considera as seguintes hipóteses em sua idealização (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998; HO; MCKAY, 2000).

- A superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície;
- Todos os sítios são energeticamente iguais e cada sítio pode adsorver somente uma molécula de adsorbato;
- A adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto,

- A adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente;
- Adsorção é reversível;

O modelo de Langmuir é representado pela Equação 6:

$$q_e = \frac{q_{max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (6)$$

em que q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida na fase sólida, C_e (mg L^{-1}) é a concentração na fase líquida no equilíbrio, q_{max} (mg g^{-1}) e b_L (L g^{-1}) são os parâmetros de Langmuir. A variável q_{max} representa a máxima capacidade de cobertura de monocamada e b_L é o parâmetro de afinidade do contaminante com a monocamada, sendo que está relacionada com a constante de equilíbrio de Langmuir através da Equação 7:

$$K_L = b_L q_{max} \quad (7)$$

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio, R_L , definido pela Equação 8 o valor do parâmetro indica o tipo de isoterma de adsorção, conforme pode ser visualizado na Tabela 4 (RAO et al., 2006).

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L C_{in}} \quad (8)$$

Em que C_{in} é a concentração inicial na fase fluida (mg L^{-1})

Tabela 4: Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio

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

- Isotherma de Freundlich

Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em adsorção multicamada. O modelo de Freundlich assume que à medida que a concentração de adsorvato na solução aumenta, o mesmo acontece com a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente. O modelo matemático descrito na Equação 9 considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a sorção em superfícies altamente heterogêneas (FREUNDLICH, 1907).

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (9)$$

Em que k_F e n_F são os parâmetros empíricos de Freundlich. k_F é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do material ($L \text{ mg}^{-1}$) e n_F representa a eficiência do processo de adsorção. O expoente $\frac{1}{n_F}$ fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n_F no intervalo de 1 a 10 representam condições favoráveis de adsorção. O modelo possui como principal restrição o fato de não prever a saturação dos sítios (ATKINS; PAULA, 2008; ALTINDAL; CAN; ÖMÜR, 2016).

- Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações e pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos, devido sua versatilidade. O modelo de Redlich-Peterson tem a seguinte expressão matemática Equação 10:

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (10)$$

em que k_R a a_R são constantes de Redlich-Peterson ($L \text{ g}^{-1}$) e ($L \text{ mg}^{-1}$). β é o expoente que varia de 0 a 1, considerado parâmetro de heterogeneidade. Se o valor de β é igual a 1, a isoterma de Redlich-Peterson é reduzida para a de Langmuir e, se muito maior que 1, o modelo aproxima-se da Equação de Freundlich (KUMAR; PRASAD; MISHRA, 2010).

3.4.4.1.2 Modelos de isoterma de adsorção para misturas

No processo de adsorção para purificação de águas residuais, normalmente haverá uma mistura de muitos compostos, e não apenas um. A interação desses compostos pode aumentar ou diminuir reciprocamente as suas capacidades adsorptivas (HO; MCKAY, 2000)

A presença de mais de um componente numa solução aquosa provoca interferência e concorrência para sítios de adsorção que conduz a uma formulação matemática mais complexa do equilíbrio. Portanto, as relações entre a quantidade adsorvida de um componente e as concentrações de todos os outros componentes presentes na solução aquosa são descritas por isotermas de adsorção multicomponente. Para analisar o comportamento de adsorção multicomponente, alguns modelos isotérmicos foram propostos. Estes modelos podem ser modelos não modificados, modificados e estendidos. Modelos não-modificados usam parâmetros derivados de modelos de componente único; Enquanto modelos modificados usam parâmetros de modelo de componente único com fatores de correção.

- Modelo Langmuir Não Modificado

Butler e Ockrent (1930) desenvolveram o modelo de Langmuir para adsorção multicomponente competitiva. Esse modelo assume uma superfície homogênea em relação à energia de adsorção, interação nula entre as espécies adsorvidas e todos os sítios de adsorção estão igualmente disponíveis para todas as espécies a serem adsorvidas. A Equação 11 representa o modelo de Langmuir não modificado.

$$q_{e,i} = \frac{q_{max,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}} \quad (11)$$

em que k é o número de componentes na mistura e as q_{max} e $b_{L,i}$ constantes são obtidas dos dados monocomponentes de espécie "i" (LEODOPOULOS et al., 2012).

- Modelo Langmuir modificado

O efeito interativo pode ser incorporado nas equações isotérmicas individuais, corrigindo a concentração de adsorvente individual por um termo de interação, $\eta_{L,i}$, conforme dado na Equação 12. O termo de interação, $\eta_{L,i}$, é uma característica de cada espécie e depende das concentrações dos outros componentes na solução. $\eta_{L,i}$ pode ser estimado a partir dos dados de adsorção competitiva. A equação isotérmica de Langmuir competitiva modificada é dada como:

$$q_{e,i} = \frac{q_{max,i} K_{L,i} (C_{e,i} / \eta_{L,i})}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} (C_{e,j} / \eta_{L,j})} \quad (12)$$

Onde $q_{max,i}$ e $K_{L,i}$ são derivados das correspondentes as isotermas de Langmuir individual (LEODOPOULOS et al., 2012).

- Modelo Langmuir Estendido

A isoterma de Langmuir estendida pressupõe que os locais de superfície do adsorvente são uniformes e que todas as moléculas na solução (adsorbatos) competem por sítios de adsorção energeticamente idênticos. Considerando uma mistura de n componentes, a isoterma de Langmuir foi estendida para produzir a Equação 13:

$$q_{e,i} = \frac{q_{max,EL} K_{EL,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{EL,j} C_{e,j}} \quad (13)$$

Neste modelo, os valores de $q_{max,EL}$ e $K_{EL,i}$ podem ser obtidos a partir do ajuste otimizado da Equação 13 com os dados experimentais para a adsorção de equilíbrio de componentes no sistema multicomponente (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006, 2008)

- Modelo Freundlich Estendido

Uma extensão da isoterma de Freundlich para sistemas de dois solutos é proposta por Fritz *et al.*(1981), como mostrado nas Equações (14) e (15):

$$q_{e,i} = \frac{K_{F,i} C_{e,i}^{\frac{1}{n_i} + x_i}}{C_{e,i}^{x_i} + y_i C_{e,j}^{z_i}} \quad (14)$$

$$q_{e,j} = \frac{K_{F,j} C_{e,j}^{\frac{1}{n_j} + x_j}}{C_{e,j}^{x_j} + y_j C_{e,i}^{z_j}} \quad (15)$$

As constantes $K_{F,i}$, $K_{F,j}$, n_i e n_j são determinadas pela isoterma de Freundlich de cada sistema monocomponente (puro) pela Equação (9) e os outros parâmetros são obtidos através da correlação dos dados do sistema bissoluto usando o método dos mínimos quadrados. A descrição da adsorção em sistemas multissolutos deve envolver efeitos interativos e competitivos das várias espécies adsorvíveis (FRITZ; SCHLUENDER, 1974).

- Modelo Redlich-Peterson não modificado

O modelo competitivo não modificado de Redlich-Peterson (Equação 16) está relacionado com os parâmetros isotérmicos dos componentes individuais e é dado da seguinte forma:

$$q_{e,i} = \frac{K_{R,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N a_{R,j} C_{e,j}^{\beta,j}} \quad (16)$$

Onde $K_{R,i}$, constante isotérmica individual de Redlich-Peterson de cada componente ($L g^{-1}$), β é um expoente que reside entre 0 e 1 e $a_{R,j}$ também tem uma unidade constante de ($L mg^{-1}$) (REDLICH; PETERSON, 1959; SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006)

- Redlich-Peterson modificado

O modelo competitivo modificado de Redlich-Peterson (Equação 17) está relacionado com os parâmetros isotérmicos $K_{R,i}$ e $a_{R,j}$ dos componentes individuais. O efeito interativo pode ser incorporado nas equações isotérmicas individuais, corrigindo a concentração de adsorvente individual por um termo de interação ($\eta_{R,j}$). A Equação 17, representa a isoterma de Redlich-Peterson modificado.

$$q_{e,i} = \frac{K_{R,i} (C_{e,i} / \eta_{R,i})}{1 + \sum_{j=1}^N a_{R,j} (C_{e,j} / \eta_{R,j})^{\beta,j}} \quad (17)$$

- Sheindorf-Rebhun-Sheintuch

A equação do modelo de Sheindorf-Rebhun-Sheintuch é derivada da isoterma de isoterma do tipo Freundlich, para representar os dados experimentais. A equação SRS geral para uma componente i num sistema de n componentes é dada como:

$$q_{e,i} = K_{F,i} C_{e,i} \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_{e,j} \right)^{(1/n_i)-1} \quad (18)$$

O constante $K_{F,i}$ e o expoente n_i são determinados a partir dos dados de adsorção de equilíbrio dos componentes individuais. Os coeficientes de competição a_{ij} representam a inibição da adsorção do componente i pelo componente j e podem ser determinados a partir dos dados termodinâmicos, ou mais provavelmente, a partir dos dados de adsorção experimental do sistema de componentes múltiplos (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2008).

3.5 Quimiometria

A quimiometria pode ser considerada uma área multidisciplinar, em que a matemática e a química trabalham em conjunto na análise de dados de processos químicos de natureza multivariada, visando planejar e aperfeiçoar procedimentos experimentais (FERRÃO, 2004).

Em virtude de sua vasta aplicabilidade, a quimiometria foi dividida em diversas áreas, dentre estas as que recebem destaque são o planejamento de experimentos, reconhecimento de padrões, a calibração multivariada e tratamento de imagens hiperespectrais (POPPI, 2013);

A calibração multivariada é uma das áreas da quimiometria que tem atraído mais atenção. Define-se calibração como uma operação que visa estabelecer uma relação entre respostas e fatores, ou, entre medidas instrumentais e uma propriedade de interesse. O método clássico de calibração é univariada, o qual trata-se de uma função matemática que relaciona os grupos de variáveis dependentes (Y) e independentes (X), conforme:

$$Y = b_0 + b_1 X \quad (19)$$

em que b representa os coeficientes da equação e X trata-se de medidas instrumentais realizadas em um determinado comprimento e onda. Entretanto, é preciso certificar-se que as medidas realizadas sobre um dado comprimento de onda não sejam afetados por sinais de outras fontes (interferentes), para que os resultados fornecidos pelo modelo univariado seja confiável (NEVES, 2013).

Desta forma a calibração multivariada surgiu quando estudos envolvendo es-

tatística univariada não eram mais considerados confiáveis para de descrever e analisar dados químicos. Desde o princípio foi descrita como a responsável por reduzir as limitações da calibração univariada fazendo uso de métodos oriundos da matemática, estatística e computação (GELADI, 2003).

3.5.1 Método de Calibração Multivariada

O método espectrofotométrico é frequentemente utilizado para análise de concentração de corantes em processos de degradação. No entanto, é um método que apresenta limitada seletividade decorrente das interferências espectrais que resultam em faixas de absorção sobrepostas. Desta forma, o auxílio de técnicas quimiométricas permite que as concentrações de corantes sejam determinadas, pois elimina os problemas ocasionados pelas sobreposições de espectros ou interferências presentes (FERNÁNDEZ; LARRECHI; M., 2010).

Dentre as diversas áreas da quimiometria a análise de dados através da calibração multivariada merece destaque no estudo de sistemas com várias espécies presentes. Basicamente, a calibração multivariada consiste em tentar estabelecer uma relação entre os dois blocos de informação química disponível, o das medidas instrumentais (ex. espectros) e o da propriedade calibrada (ex. concentração) (BEEBE; KOWALSKI, 1987). A calibração multivariada consiste em duas fases: a calibração e a previsão.

3.5.2 Aspectos básicos da construção do Modelo de Calibração

Na fase de calibração, iniciam-se as leituras de absorvância em uma determinada região do UV-VIS, envolvendo um número "n" de comprimentos de onda para amostras padrão (de concentração conhecida), de modo a se construir uma matriz de dados, conforme pode ser visualizado na Figura 3.

$$X = \begin{bmatrix} (x_{11} & \cdots & x_{n1}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (x_{n1} & \cdots & x_{nm}) \end{bmatrix}$$

Figura 3: Construção da matriz X dos dados experimentais

Nesta matriz, designada X, cada coluna corresponde a um comprimento de onda específico do espectro analisado e cada linha corresponde a uma amostra diferente, de concentração conhecida (CORRER, 2004).

Por conseguinte, uma matriz Y é formada, com pode ser visualizado na figura, contendo "n"linhas que correspondem às diferentes amostras e as colunas indicam os valores de concentração dos diferentes analitos (corantes).

$$Y = \begin{bmatrix} x_{11} \\ \vdots \\ x_{n1} \end{bmatrix}$$

Figura 4: Construção da matriz Y dos dados experimentais

A próxima etapa é desenvolver um modelo matemático apropriado que melhor possa reproduzir Y_{cal} a partir dos dados da matriz X_{cal} . Este modelo é aplicado na fase de previsão para estimar as concentrações de um novo conjunto de dados, Y_{prev} , a partir de seu espectro X_{teste} (SANTOS, 2010).

A construção do modelo de calibração multivariada trabalha com matrizes de dados, logo, o processo de isolar o fator Y da Equação 20 para obtenção da Equação 21, implica no uso da matriz transposta de X, ou seja, $(X_{teste})^t$.

$$X_{cal} = b \times Y_{cal} \quad (20)$$

$$Y_{teste} = x_{testes}^t \times b \quad (21)$$

A relação entre os espectros e as concentrações dos parâmetros pré-determinados das amostras é expressa através do vetor coeficiente de regressão (b), que pode ser determinado, por diferentes técnicas de calibração multivariada. Dentre essas técnicas, se destacam a regressão linear múltipla (MLR), regressão por componentes principais (PCR), redes neurais artificiais (RNA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) (FERREIRA et al., 1999; ALLEGRINI; OLIVIERI, 2011).

Segundo (SHETTY; GISLUM, 2011) entre os métodos de calibração multivariada divulgados, os métodos de calibração o PCR e PLS, tipos 1 e 2 foram os mais eficientes com alto grau de acerto para análises de corantes.

3.5.2.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais é uma análise exploratória que trabalha na redução da matriz original em uma matriz menor, sem perda das informações importantes. Neste método a matriz X é decomposta em duas outras matrizes, de *scores* (T) e pesos/*loadings* (P) e E uma matriz de erros (Equação 22) (HAIR, 2005; WOLD; ESBENSEN; GELADI, 1987).

$$X = TP^t + E \quad (22)$$

Os *scores* representam as coordenadas das amostras no sistema definido pelas Componentes Principais (PC,*principal component*), e através delas é possível obser-

var a semelhança entre as amostras. Os *loadings* são os coeficientes da combinação, e informa o quanto cada variável contribui para determinada Componente Principal. Já a matriz residual representa a quantidade de informação espectral que não foi descrita através das Componentes Principais (HARRIS, 2005; NEVES, 2013; POPPI, 2013).

A primeira CP é formada com base no maior comprimento da distribuição das amostras, enquanto a segunda CP, sendo perpendicular à primeira, e o comprimento da distribuição é o segundo maior (HARRIS, 2005).

3.5.2.2 *Regressão por Componentes Principais (Principal Components Regression, PCR)*

A análise de regressão, neste caso, não é feita com base nos valores originais das variáveis da matriz X, mas com base nos *scores* obtidos em uma análise de componentes principais com o método inverso dos mínimos quadrados, de forma a criar um modelo quantitativo para amostras complexas. Sua vantagem é não requerer a seleção do comprimento de onda e sua desvantagem é requerer um grande número de amostrar para um modelo robusto.

O que se ocorre é a decomposição da matriz X, produzindo uma matriz de *scores* T, utilizada na determinação dos coeficientes de regressão b. A equação utilizada na determinação dos valores de Y pode ser representada por:

$$Y = Tb + E \quad (23)$$

3.5.2.3 *Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Squares, PLS)*

A regressão PLS é uma técnica multivariada de dados que combina a análise de componentes principais com a regressão linear múltipla. É utilizada para prever um conjunto de variáveis dependentes dentro de um conjunto de variáveis independentes (SOUZA, 2013).

O PLS é baseado em variáveis latentes (ou componentes PLS) uma vez que a decomposição da matriz X durante a regressão é guiada pela variação em Y, ou seja, a covariância entre X e Y é maximizada. Para tal, ocorrem pequenas distorções nas direções dos *loadings*, de maneira que estes perdem sua ortogonalidade, sendo esta uma diferença importante comparada ao método do PCA. Esta diferença leva a componentes PLS que são mais diretamente relacionadas à variabilidade em Y do que são as componentes PC (NEVES, 2013).

A matriz X e Y são relacionadas através de operações lineares algébricas entres seus *scores*, T. Estes são obtidos pela decomposição de X e Y em matrizes menores, conforme:

$$X = TP^t + E = \sum_{i=1}^A ti \cdot pi^t + E \quad (24)$$

$$Y = TP^t + f = \sum_{i=1}^A ti \cdot qi^t + f \quad (25)$$

Em que A corresponde ao número de variáveis latentes selecionados para truncar a igualdade, e E e f correspondem a matriz de resíduos, T são os scores, P e q são os loadings de X e Y, respectivamente.

Quando existe apenas uma propriedade, Y é um vetor e, neste caso, o método é denominado PLS 1. Se existir mais de uma coluna na matriz, a regressão é realizada empregando todas as colunas simultaneamente, o método passa a ser denominado PLS 2. Este método é interessante em situações nas quais as propriedades de interesse estão correlacionadas. Caso contrário, é preferível realizar uma regressão empregando PLS 1 para cada coluna da matriz Y, gerando um modelo ótimo para a previsão de cada analito (POPPI, 2013; SOUZA, 2013).

3.5.2.4 Parâmetros de previsão

Para verificar a capacidade de previsão dos modelos construídos indica-se a utilização de equações de estimativa de erros, estes podem ser aplicados tanto aos dados de calibração quanto aos de validação, para tanto se usa ao final da sigla, C para conjunto de calibração, V ou P para validação. O uso do R² também é indicado como parâmetro de avaliação.

- RMSEC: O erro quadrático médio de calibração (*Root Mean Square Error of Calibration*) descreve o grau de concordância entre os valores verdadeiros usados na construção do modelo e os valores previstos pelo modelo de calibração. O RMSEC é calculado pela Equação 26.

$$RMSEC = \sqrt{\frac{1}{I-p} \sum_{i=1}^I (y_i - y'_i)^2} \quad (26)$$

Em que: I é o número total de amostras no conjunto de calibração; p é o número de parâmetros estimados no modelo de calibração; y_i é a concentração da amostra i; e y'_i é a concentração da amostra i estimada pelo modelo de calibração.

- RMSEP: É utilizado para avaliar os modelos de calibração na fase de validação, em que são utilizadas amostras diferentes das da fase de calibração. O RMSEP (*Root Mean Square Error os Prediction*) ou erro quadrático médio de precisão determina a concordância entre as previsões do modelo para as amostras de validação e os valores reais Equação 27.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{A} \sum_A^{a=1} (y_i - y'_i)^2} \quad (27)$$

Em que A é o número de amostras do conjunto de validação, y'_i é o valor de referência e o y_i valor previsto pelo modelo para a i ésima amostra;

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os equipamentos e materiais utilizados, bem como as principais metodologias empregadas no desenvolvimento dos experimentos laboratoriais. Os ensaios experimentais foram realizados na Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Campus de Santo Antônio da Patrulha, RS, durante o período de março a dezembro de 2016.

4.1 Preparo do adsorvente

O material empregado como adsorvente foi cedido pela empresa Bio Citrus, localizada em Montenegro - RS, Brasil. O material tratava-se de um resíduo, oriundo do processo de extração de óleo essencial e suco da fruta, constituído de bagaço, sementes e casca. A fim de eliminar fatores que pudessem interferir na análise espectrofotométrica, optou-se por utilizar somente a fração da casca de mandarina. Desta forma, realizou-se fazer uma seleção e higienização no material fornecido pela empresa.

A seleção realizada foi manual e consistiu em separar semente e bagaço da casca da fruta. Posteriormente, para remover qualquer sujidade adquirida no processo, a fração da casca foi lavada em água corrente e com água destilada. Em seguida, o material foi submetido a um processo de secagem em estufa Quimis com circulação de ar, por um período de 24 horas a 100°C. Apresenta-se na Figura 5 a casca de mandarina antes (A) e após a secagem (B).

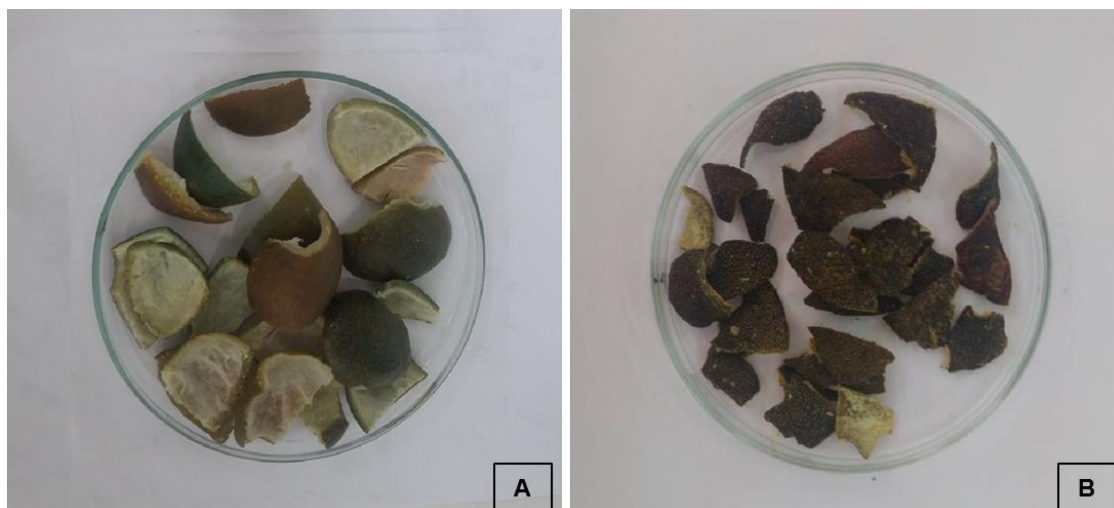


Figura 5: Preparo do adsorvente: A) Casca de mandarina antes da secagem; B) Casca de mandarina após secagem.

Após, o material foi triturado utilizando gral e submetido a peneiramento. As partículas de bioadsorventes utilizadas no trabalho possuíram faixa granulométrica em que $2,38 > \text{diâmetro da partícula} \leq 2,00 \text{ mm}$. Em seguida, foram armazenadas no dessecador.

4.2 Caracterização do adsorvente

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A fim de caracterizar a morfologia da superfície, as amostras do bioadsorvente foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura, o equipamento utilizado da marca Jeol, modelo JSM-6610LV, com EDS, com uma tensão de 5 a 20 KV e ampliações das imagens variando de 100 a 5000 vezes. A análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul, localizado no Campus Carreiros da Universidade Federal de Rio Grande - RS.

4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

O bioadsorvente foi submetido à análise em espectrômetro Shimadzu modelo IRPrestige-21. Em forma de pastilha, 1 mg de amostra de casca de mandarina foi prensada com 100 mg de KBr. O espectro na região do infravermelho foi gerado entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra. A análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química, localizado no Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - RS.

4.2.3 Ensaios de caracterização textural

A determinação do tamanho de poro, volume de poro e área superficial específica do bioadsorvente foram realizadas no laboratório na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - RS. O Equipamento utilizado foi Quantachrome Autosorb-1. Uma amostra de aproximadamente 0,221 g de casca de mandarina foi pré-aquecida a 100°C por 3 horas. Em seguida, foi submetida a vácuo em temperatura de 25 °C, alcançando uma pressão residual de 10^{-4} Pa.

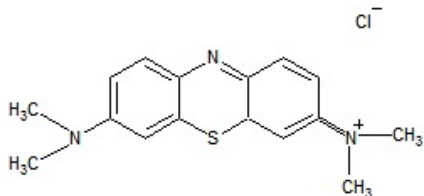
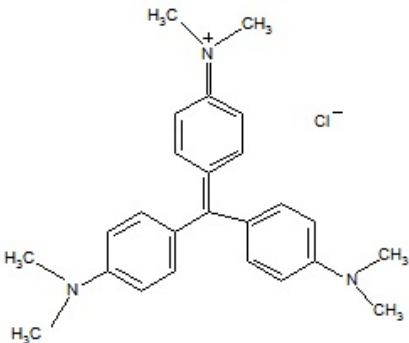
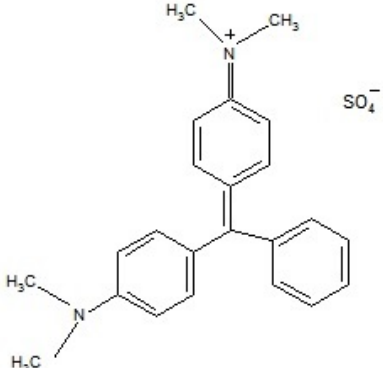
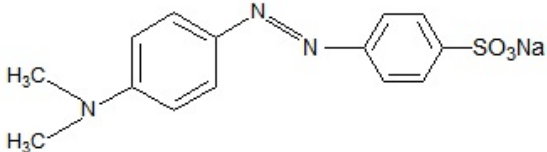
Este equipamento tem a capacidade de determinar volumes de nitrogênio adsorvidos e ou dessorvidos a pressões relativas na faixa de 0,001 até aproximadamente 1,0. Estes dados de pressão-volume podem ser tratados através do software Autosorb-1, fornecendo área superficial BET, isotermas de adsorção e ou dessorção, tamanho de poro e distribuição de área superficial e volume de microporos, utilizando uma grande rede de procedimentos para redução de dados internos e software para operação e aquisição em Windows (THOMMES et al., 2015).

Nos ensaios de adsorção de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), conforme descrito no método de BET (Brunauer-Emmet-Teller), além de poder-se estimar a área superficial de um adsorvente, utilizaram-se três métodos sugeridos na literatura para o cálculo de largura de poros, volume de microporos e área de microporos: Método BJH (Barret- Joyner-Halenda), que obtém a distribuição de largura de poros na região de mesoporos baseados na equação de Kelvin; o método DR (Dubinin-Radushkevich), que fornece os valores de área e volume de microporos baseados no potencial de Polanyi; e o método HK (Horvath-Kawazoe), que permite obter a distribuição de largura de poros na região de microporos, baseado no potencial de adsorção derivado do potencial de Lennard-Jones (THOMMES et al., 2015).

4.3 Adsorbato

Foram utilizados os seguintes adsorbatos: Azul de Metileno, Violeta Cristal, Verde Brilhante e Alaranjado de Metila. A Tabela 5 apresenta a estrutura e massa molar dos compostos utilizados.

Tabela 5: Estrutura e massa molar dos corantes Azul de metileno, Violeta Cristal, Verde Brilhante e Alaranjado de Metila.

Adsorbato	Estrutura Molecular	Massa Molar (g.mol ⁻¹)
Azul de metileno		319,85
Violeta Cristal		407,98
Verde Brilhante		482,64
Alaranjado de Metila		327,33

4.3.1 Preparo das soluções

As soluções estoque foram preparadas pela dissolução dos corantes Azul de Metileno, Violeta Cristal, Verde Brilhante e Alaranjado de Metila em água destilada numa concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$. As demais soluções de trabalho foram obtidas pela diluição das soluções estoque para a concentração necessária. O pH das soluções foi quantificado com um pH metro Schott Lab modelo 850.

4.3.1.1 Soluções para calibração

- Soluções individuais: As soluções dos corantes (AM, VC, VB e AL) utilizadas para calibração foram preparadas através da diluição, com micropipeta calibrada, da concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ em água destilada, para um volume total de 10 mL. Foram preparadas soluções padrões nas seguintes concentrações 0,3, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg L^{-1} . Para quantificação da concentração das amostras foi utilizado espectrofotômetro, marca Hitachi, modelo U-2800, na região UV/visível (400 - 800 nm) com leitura a cada 0,5 nm.

- Cinética de liberação do corante natural: Adicionou-se 1 g e 2 g de casca de mandarina em tubos de Falcon e completados com 50 mL água destilada na temperatura de 25°C , pH da solução inicial 4,3. A agitação foi mantida durante 100 rpm, à temperatura de 25°C durante 300 min. Foram retiradas alíquotas da solução nos tempos correspondente a aqueles adotados para a cinética de adsorção e lidas em espectrofotômetro na região UV/visível (400 - 800 nm) com leitura a cada 0,5 nm. As cinéticas de liberação do corante natural da casca de mandarina foram realizadas com objetivo de acompanhar o desprendimento do corante natural e demonstrar o comportamento ao longo da adsorção. Esta informação é útil para distinguir os corantes sintéticos do natural pelo método de calibração multivariada.

- Soluções contendo extrato de corante natural: Em balão volumétrico de 10 mL foram preparadas soluções de corantes sintéticos com concentrações conhecidas (0,3, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg L^{-1}) através da diluição da solução estoque de concentração $0,1 \text{ g L}^{-1}$, neste caso, diluente utilizado foi o extrato oriundo da cinética de liberação do corante natural.

- Soluções binárias de corante sintético: Para o estudo bicomponente os corantes foram selecionados em dois grupos, sendo estes: Grupo I: Azul de Metileno e Violeta Cristal; Grupo II: Verde Brilhante e Alaranjado de Metila. As soluções de cada grupo foram preparadas a partir da diluição da solução estoque dos componentes individuais, em volume total de 10 mL. Na Tabela 6 podem-se visualizar as relações das concentrações utilizadas para o componente I e o componente II. A Tabela 7 apresenta a configuração utilizada para cada componente.

- Soluções binárias contendo extrato de corante natural: As soluções do grupo I e II foram preparadas a partir da diluição da solução estoque dos componentes individuais

Tabela 6: Concentrações das amostras para calibração das misturas binárias.

Amostra	Componente I (mg L ⁻¹)	Componente II (mg L ⁻¹)	Amostra	Componente I (mg L ⁻¹)	Componente II (mg L ⁻¹)
1	5	0,5	28	20	0,5
2	5	1	29	20	1
3	5	3	30	20	3
4	5	5	31	20	5
5	5	10	32	20	10
6	5	15	33	20	15
7	5	20	34	20	20
8	5	25	35	20	25
9	5	30	36	20	30
10	10	0,5	37	25	0
11	10	1	38	25	0
12	10	3	39	25	0
13	10	5	40	25	0
14	10	10	41	25	10
15	10	15	42	25	15
16	10	20	43	25	20
17	10	25	44	25	25
18	10	30	45	25	30
19	15	0,5	46	30	0
20	15	1	47	30	0
21	15	3	48	30	0
22	15	5	49	30	0
23	15	10	50	30	10
24	15	15	51	30	15
25	15	20	52	30	20
26	15	25	53	30	25
27	15	30	54	30	30

Tabela 7: Configurações das diluições.

Calibração	Componente I	Componente II
Grupo I	AM	VC
Grupo I	VC	AM
Grupo II	VB	AL
Grupo II	AL	VB

em concentrações apresentadas na Tabela 6, em volume total de 10 mL, utilizando como diluente o extrato oriundo da cinética de liberação do corante natural. Na Tabela 6 podem-se visualizar as relações das concentrações utilizadas para o componente I e o componente II. A Tabela 7 apresenta a legenda das diluições para cada componente.

4.4 Calibração Multivariada

Na Figura 6 é apresentado um fluxograma com as principais etapas que foram realizadas no presente estudo, usando como exemplo a determinação da concentração

de Azul de Metileno.

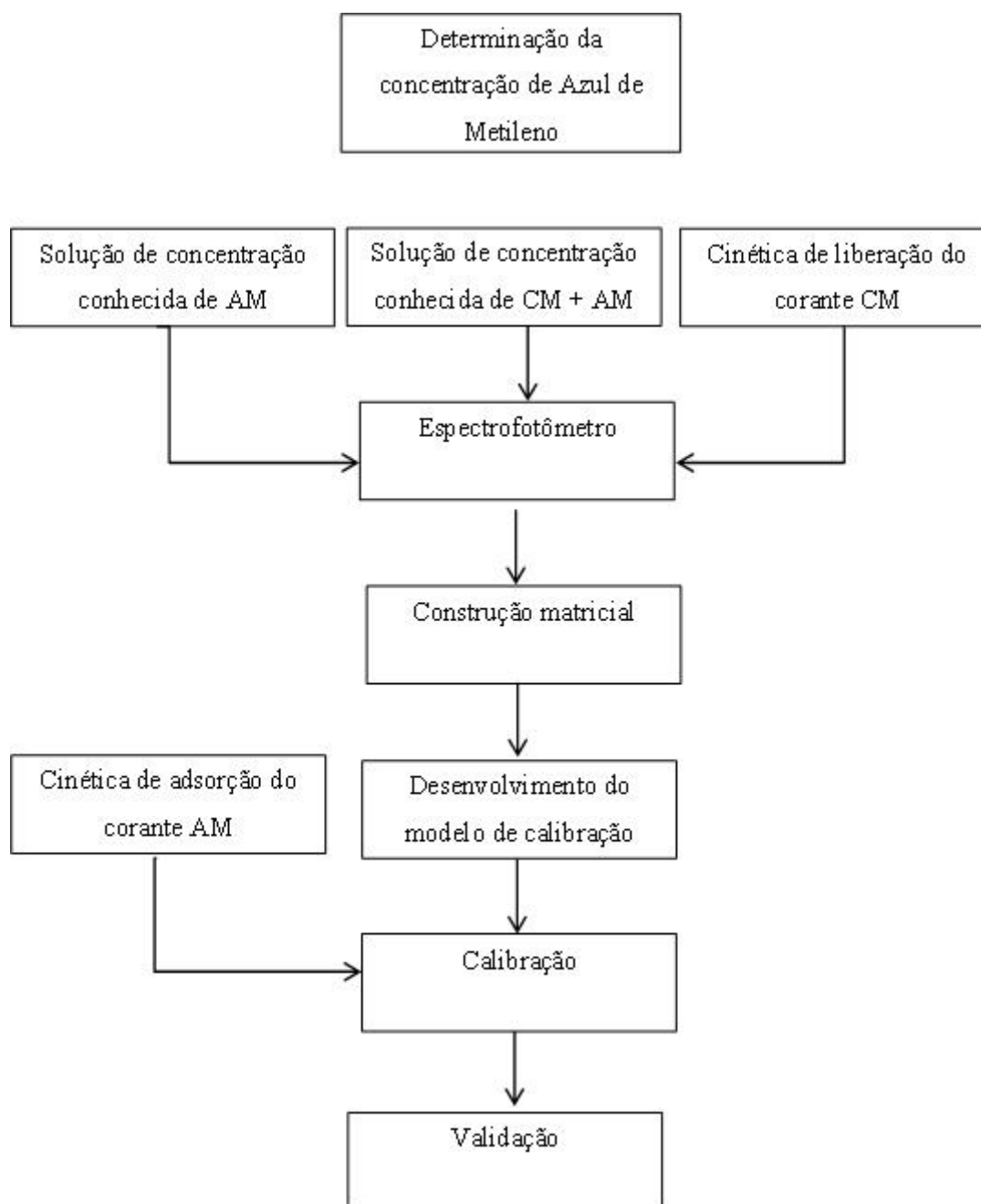


Figura 6: Fluxograma das principais etapas do método de calibração.

Para construção dos modelos de regressão multivariada foram utilizados os dados espectrais obtidos em espectrofotômetro na região UV/visível (400 - 800 nm) com leitura a cada 0,5 nm das seguintes soluções: solução individual do corante Azul de Metileno (AM); cinética de liberação do corante natural da Casca de Mandarina (CM); e azul de metileno em solução contendo extrato de corante natural. Os dados obtidos a partir do procedimento experimental foram dispostos em formato matricial conforme o exemplo na Figura 7.

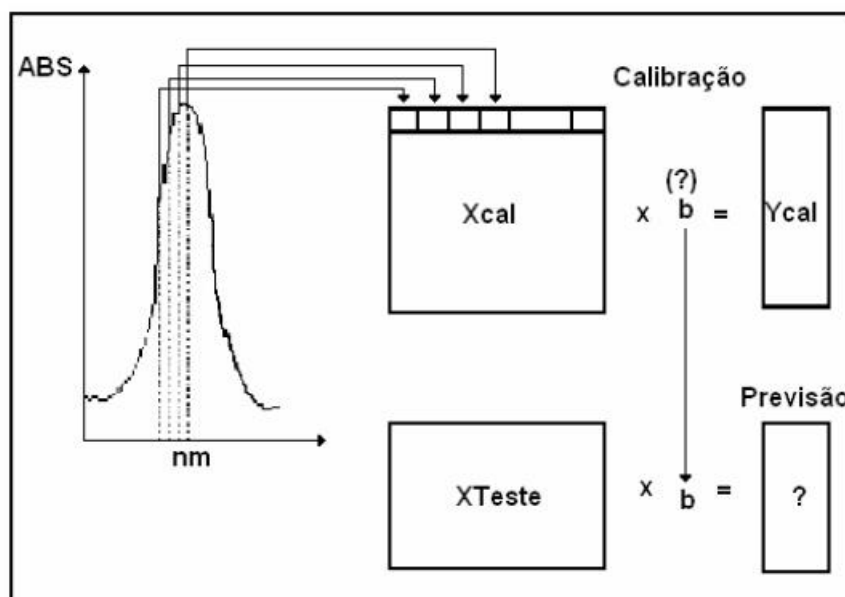


Figura 7: Ilustração esquemática de construção de uma matriz de respostas instrumentais. Fonte: (POPPI, 2013)

Conforme Figura 7 a matriz X_{cal} expressa o conjunto de respostas instrumentais, na qual, cada linha representa uma amostra de interesse, que relaciona os valores de absorbância com cada comprimento de onda. Ao passo que a variável Y_{cal} indica o parâmetro de referência, é a concentração de amostra conhecida.

Em sequência, o método de regressão multivariada empregado no tratamento dos dados espectrais foi o PLS1 utilizando o *software* Unscrambler. Este método possibilitou encontrar uma relação entre a matriz que contém os espectros das amostras do conjunto de calibração (X_{cal}) e o vetor que armazena a respectiva concentração do corante (Y_{cal}). Desta forma, originaram-se modelos de calibração que representam o conjunto de dados.

Posteriormente, avaliou-se a capacidade de previsão dos modelos criados frente às amostras de cinética de adsorção, ou seja, estimaram-se as concentrações ($Y_{previsão}$) dos corantes dessas novas amostras, a partir do seu espectro (X_{teste}).

4.5 Estudo de adsorção

Na avaliação da cinéticas de adsorção foram realizados experimentos em sistema estático (batelada) e estes foram divididos em dois estudos distintos.

1. Análise monocomponente: Nestes experimentos os corantes orgânicos sintéticos estão sendo avaliados individualmente em contato com o adsorvente,

na presença da liberação do corante natural.

2. Análise bicomponente: Nestes experimentos os corantes orgânicos sintéticos foram selecionados em grupos, a escolha dos grupos foi embasada nos comprimentos de ondas dos corantes, optou-se por estudar corantes que possuíssem comprimentos de onda que se interceptam. Desta forma, o grupo I é constituído pelos corantes AM e VC, enquanto o grupo II é formado por VB e AL. Ambas as mistura são adicionadas em contato com o adsorvente.

4.5.1 Ensaios experimentais da cinética monocomponente

Os ensaios experimentais da cinética e isoterma de adsorção foram realizados em sistema estático (batelada). Cada uma das concentrações 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg L⁻¹ de corante foram preparados conforme 4.3.1 com volume total de 50 mL de solução e adicionados em frascos de Falcon que armazenavam massas (1 e 2 g) de casca de mandarina, previamente pesadas. Os sistemas adsorvato-adsorvente foram submetidos à agitação em mesa agitadora (ACB Labor), com velocidade de agitação de 100 rpm, temperatura 25°C ± 1 e pH constante de 4,30.

A concentração de corante foi determinada retirando-se alíquotas de 0,5 mL da solução em intervalos regulares de tempo e lidas em espectrofotômetro marca Hitachi, modelo U-2800, na região do UV/visível (400 - 800 nm). Posteriormente, a concentração remanescente de corante foi calculada pela metodologia de calibração multivariada através do *software* UNSCRAMBLER versão 9.7.

A quantidade adsorvida por massa de adsorvente foi calculada de acordo com a Equação 1. A eficiência do processo de remoção foi avaliada analisando a concentração do corante em solução, antes e após os ensaios de adsorção, conforme Equação 28.

$$E_f = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (28)$$

Em que E_f representa a eficiência da adsorção (%).

4.5.2 Isoterma de adsorção monocomponente

Os modelos de isotermas monocomponente estudados foram Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson representados pelas equações 6, 9 e 10, respectivamente. As variáveis de processo dos modelos de isotermas foram estimados usando-se da sub-rotina própria do MATLAB, a *fmincon* ao invés de desenvolver um algoritmo de otimização. Essa função é baseada em um método Lagrangeano que busca um valor mínimo para a função objetivo a partir de uma estimativa inicial.

4.5.3 Isoterma de adsorção bicomponente

Após os experimentos de adsorção em equilíbrio dos corantes AM, VC, VB e AL em soluções individuais, foram obtidas curvas de adsorção destes corantes a temperatura de 25°C, em soluções binárias.

Para o estudo bicomponente, os adsorbatos foram selecionados em dois grupos, sendo o primeiro composto por Azul de Metileno e Violeta Cristal, e o segundo por Verde Brilhante e Alaranjado de Metila. Nesta etapa as soluções foram preparadas com os componentes de cada grupo e água destilada em proporções iguais dos adsorbatos, a relação utilizada foi: 5/5, 10/10, 15/15, 20/20, 25/25 e 30/30 mg L⁻¹, para volume total de solução 50 mL, com utilização de 1 g e 2 g de casca de mandarina.

A absorbância para construção das isotermas foi obtida por varredura, na faixa de 400 a 800 nm, teve como objetivo observar o deslocamento do espectro na mistura dos corantes e compará-lo com espectro do corante individual, para posteriormente determinação da concentração pelo método de calibração multivariada.

Os modelos de isotermas estudados constam na Tabela 8. As variáveis de processo dos modelos de isotermas foram estimados usando-se o pacote computacional de estimação não-linear do *software* Matlab, com método de estimativa. A avaliação do ajuste dos modelos aos dados experimentais foi realizada através da Equações 29 e 30. Em que S (Equação 29) representa a soma do quadrado do desvio experimental. E o qui-quadrado (χ^2) na Equação 30 reflete a medida da variância presente na distribuição dos dados.

$$S = \sum_{i=1}^n (q_{e,i,exp} - q_{e,i,cal})^2 \quad (29)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,i,cal} - q_{e,i,exp}}{q_{e,i,exp}} \right)^2 \quad (30)$$

Os parâmetros dos modelos isotérmicos de componentes foram minimizados através do desvio padrão de porcentagem de Marquardt Equação 31.

$$MPSD = \sqrt{\frac{1}{n_m - n_p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,i,exp} - q_{e,i,cal}}{q_{e,i,exp}} \right)^2} \quad (31)$$

Onde $q_{e,i,cal}$ e $q_{e,i,exp}$ são os valores de equilíbrio experimental e calculado, respectivamente, em mg g⁻¹, n_m é o número de medições, n_p é o número de parâmetros em cada modelo e n é o número de pontos de dados.

Tabela 8: Modelos de isoterma multicomponente

Modelo	Equação	Referência
Modelo Langmuir Não Modificado	$q_{e,i} = \frac{q_{max,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}}$	11
Modelo Langmuir modificado	$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} (C_{e,i} / \eta_{L,i})}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} (C_{e,j} / \eta_{K,j})}$	12
Modelo Langmuir Estendido	$q_{e,i} = \frac{q_{max} K_{EL,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{EL,j} C_{e,j}}$	13
Modelo Freundlich Estendido	$q_{e,i} = \frac{K_{F,i} C_{e,i}^{\frac{1}{n_i} + x_i}}{C_{e,i}^{x_i} + y_i C_{e,i}^{z_i}}$ $q_{e,j} = \frac{K_{F,j} C_{e,j}^{\frac{1}{n_j} + x_j}}{C_{e,j}^{x_j} + y_j C_{e,i}^{z_j}}$	14 e 15
Modelo Redlich-Peterson não modificado	$q_{e,i} = \frac{K_{R,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N a_{R,j} C_{e,j}^{\beta,j}}$	16
Modelo Redlich-Peterson modificado	$q_{e,i} = \frac{K_{R,i} (C_{e,i} / \eta_{R,i})}{1 + \sum_{j=1}^N a_{R,j} (C_{e,j} / \eta_{R,j})^{\beta,j}}$	17
Modelo Sheindorf-Rebhun-Sheintuch	$q_{e,i} = K_{F,i} C_{e,i} (\sum_{j=1}^N a_{ij} C_{e,j})^{(1/n_i) - 1}$	18

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes ao estudo de adsorção em sistema estático dos corantes Azul de Metileno, Violeta Cristal, Verde Brilhante e Alaranjado de Metila em casca de mandarina. São apresentados os resultados de caracterização estrutural do adsorvente, calibração multivariada, bem como cinéticas e estudo de equilíbrio termodinâmico de soluções monocomponente e bicomponente.

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito útil na investigação de fibras lignocelulósicas. Esta ferramenta é capaz de fornecer informações morfológicas necessárias para se analisar a superfície destes materiais adsorventes. Desta forma, as imagens da superfície da casca de mandarina foram obtidas na ampliação de 100, 500, 1000 e 5000 vezes e são apresentadas na Figura 8.

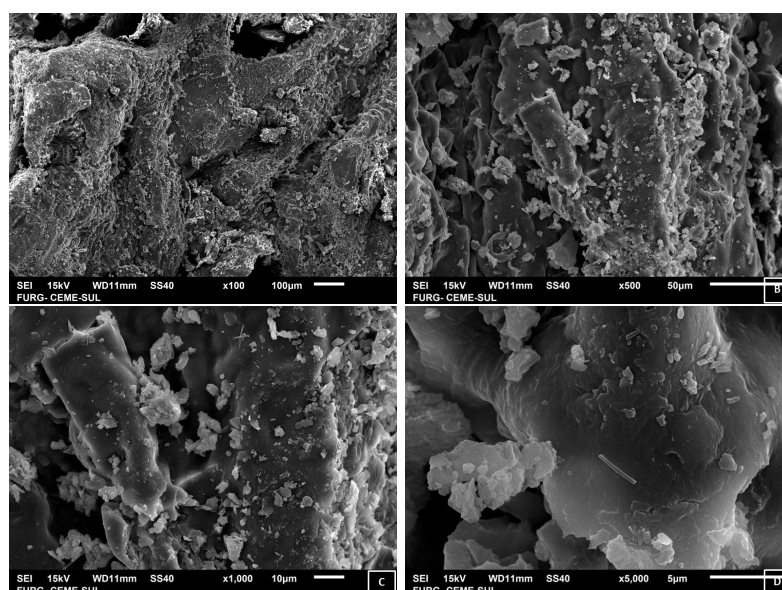


Figura 8: Micrografias da casca de mandarina.

É visível na Figura 8 que a casca de mandarina apresenta uma morfologia heterogênea, característica de materiais lignocelulósicos, formando um arranjo irregular, com regiões lisas e rugosas. Nas Figura 8(A) e (B), aparenta ser uma região de estrutura densa, apresenta alguns poros que podem contribuir para a adsorção de corantes. Já na Figura 8(C) e (D) observa-se a presença de regiões mais amplas e menos rugosas contendo aglomerados de pequenas partículas em sua superfície.

5.2 Análise de Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para verificar quais são os grupos funcionais presentes no material adsorvente. A Figura 9, mostra o espectro na região do infravermelho na casca de mandarina, o número de bandas no espectro sugere uma natureza variada do adsorvente. A extensa absorção da banda em torno de $3398,57\text{ cm}^{-1}$ esta atribuída a vibrações de alongamento de grupos hidroxila, estrutura que é correspondente a presença de pectina, celulose, água, hemicelulose e lignina. Segundo Chão et al. (2012) os subprodutos agrícolas são habitualmente compostos por lignina e celulose e outros grupos funcionais de lignina, isto é, álcoois, aldeídos, cetonas, grupos carboxílicos, fenólicos e éter, que têm, em certa medida, a capacidade de realizar ligações por doação de um par de elétrons.

A banda localizada em 2920 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $-\text{CH}-\text{OH}$, $-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$, característico da estrutura da celulose e do ácido pécico presentes no adsorvente (PAVAN; DIAS; MAZZOCATO, 2008).

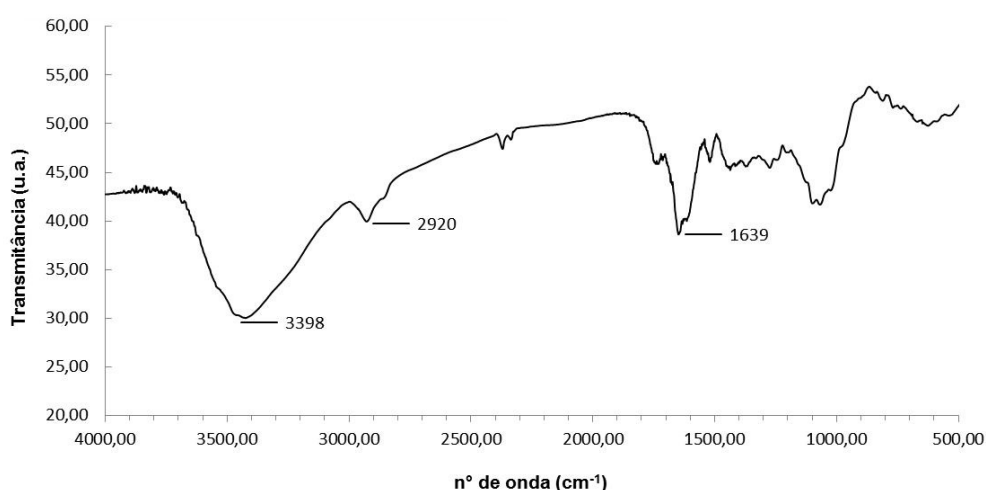


Figura 9: Espectro na região infravermelho da casca de mandarina.

Em estudo realizado por Boumediene et al. (2015) com aproveitamento de casca de laranja e casca de amendoa para aplicação em adsorção, atribui que os picos, em torno, de 1065 cm^{-1} a 1060 cm^{-1} seja corresponde à ligação $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ou $\text{C}-\text{O}-\text{R}$ (álcoois ou ésteres). A banda identificada em 1639 cm^{-1} é atribuída a vibração de estiramento

C=O de um ácido carboxílico que existe numa ligação intermolecular de hidrogênio. As bandas próximas a 1000 cm^{-1} , são característica de dímero de ácido carboxílico, com deformação angular para fora do plano do grupo OH.

A partir dos resultados mencionados, pode-se considerar que os corantes adsorveriam na casca de mandarina através da interação com os grupos ativos OH, COOH e COH, na Figura (10) expõe-se um possível mecanismo. Alternativamente, Alencar et al. (2012) propõe que o mecanismo eletrostático de adsorção das moléculas de corantes por materiais lignocelulósicos ocorra via moléculas de água, através de ligação de hidrogênios (pontes de hidrogênio).

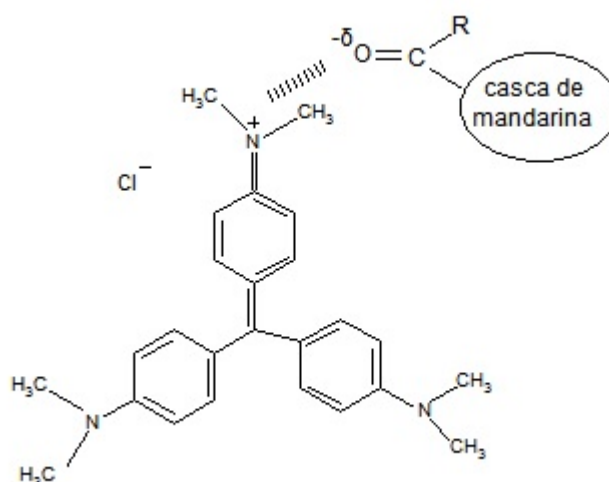


Figura 10: Mecanismo de interação entre a casca de mandarina e o corante Violeta Cristal (VC).

5.3 Caracterização textural da casca de mandarina

A área específica encontrada foi de $0,9632\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, a Figura 11 apresenta o resultado de adsorção física de nitrogênio líquido a 77 K, (método BET) para a casca de mandarina. Não observou-se histerese na etapa de dessorção.

Através da classificação proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), ilustrada na Figura 12, que associa a forma das isotermas de adsorção às dimensões e características dos poros presentes no sólido (GREGG e SING, 1982), a isoterma de adsorção apresentada na Figura 11 é identificada como do tipo II, um dos tipos mais encontrados em estudos de adsorção, juntamente com o tipo IV. O ponto de inflexão ou joelho da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material.

Em estudo realizado por Chao et al. (2014) um aspecto observado é que os materiais bioadsorventes (casca de maracujá e pomelo) possuem área específica inferior a

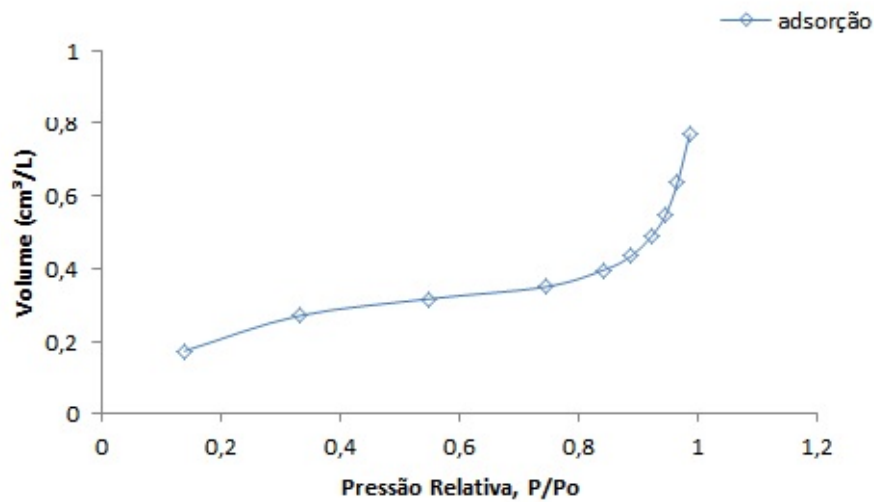


Figura 11: Isoterma de adsorção de N₂ a 77 K sobre a amostra de Casca de Mandarina.

2 m² g⁻¹, os resultados demonstraram que o volume de poros e a área de superfície não são críticos no estudo. A partir do valor da área específica da casca de mandarina e do tipo de isoterma, pode-se propor que a adsorção dos corantes sintéticos ocorram via interação eletrostática.

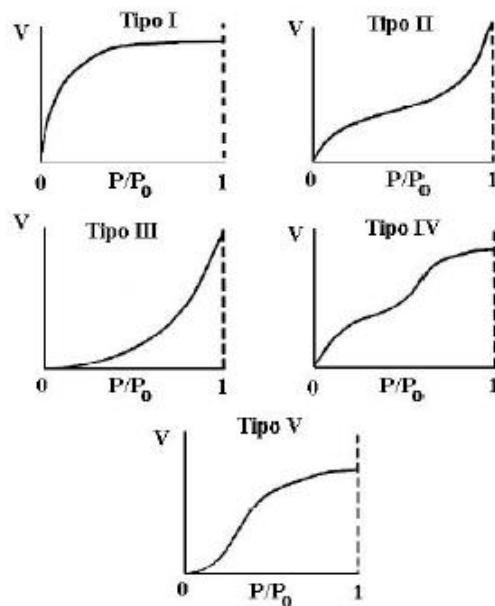


Figura 12: Tipos de isothermas de adsorção na classificação BDDT: V é o volume de gás adsorvido, P₀ é a pressão de saturação e P/P₀ é a pressão relativa.

5.4 Calibração multivariada

A fim de obter dados para aplicação da metodologia de calibração multivariada, os espectros de varredura (Figura 13), foram obtidos na faixa de 400 a 800 nm em concentração de 5 mg L^{-1} a 30 mg L^{-1} , para os corantes Azul de Metileno, Violeta Cristal, Verde Brilhante e Alaranjado de Metila.

Observa-se, na Figura 13 que a banda de absorção características do corante AM é em 655 nm, no comprimento 584 nm tem-se a banda de absorção do VC, em 470 nm o VB e no comprimento de onda de 460 nm tem-se a absorção máxima do AL. Os comprimentos de ondas identificados são correspondentes aos encontrados em literatura (MITTAL et al., 2010; ABDALLAH; TAHA, 2012). Também, certifica-se que os corantes estavam sendo avaliados individualmente, sem interferência espectral oriunda das misturas dos corantes sintéticos.

Posteriormente, no decorrer do processo de adsorção monocomponente, tomando como exemplo o corante AM, com a utilização do adsorvente natural da casca de mandarina, ao realizar a leitura no espectrofotômetro, Figura 14, observa-se que em regiões que não correspondem ao comprimento de onda característico do corante estudado, ocorre um aumento da absorbância. Tal aumento torna-se expressivo, principalmente, a partir de 60 min em que a banda de adsorção característica do corante sofre interferência considerável em sua amplitude, caracterizando um aumento na concentração do corante durante do processo de adsorção. Este comportamento também é observado no estudo monocomponente dos corantes VC, VB e AL.

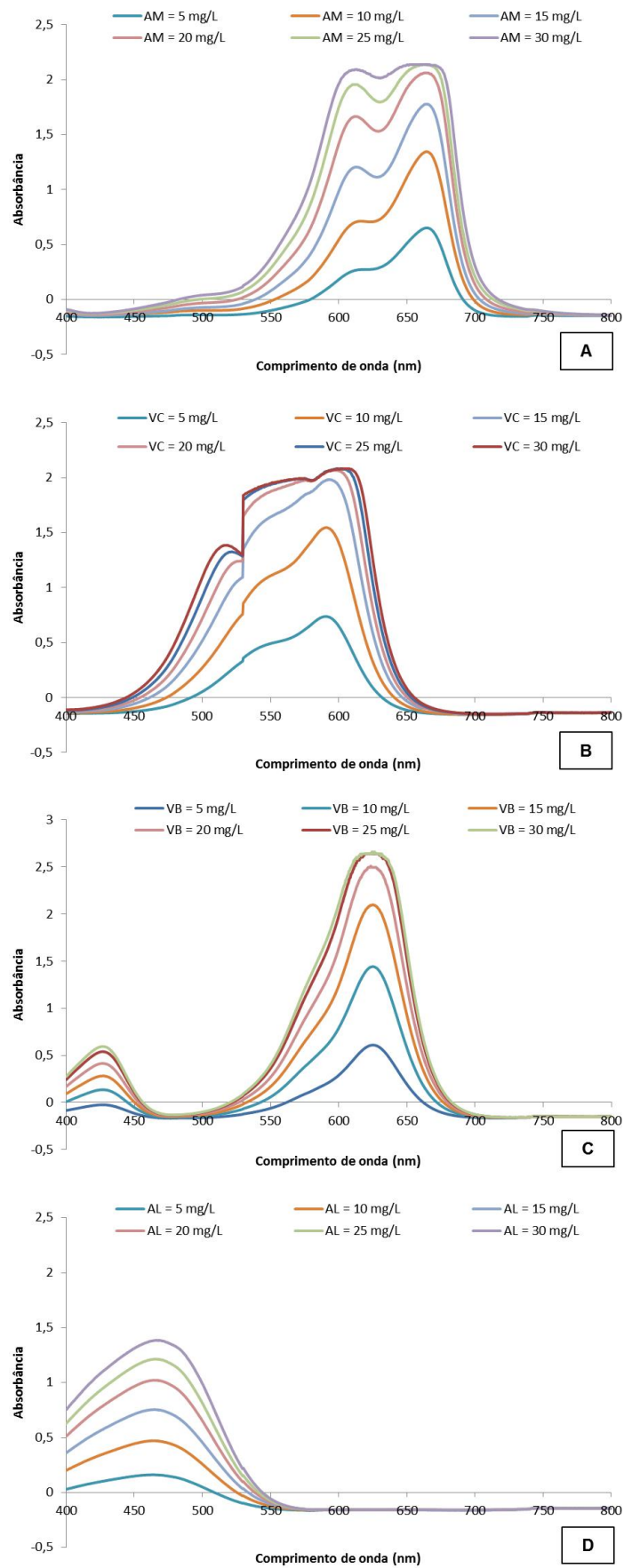


Figura 13: Espectro de absorção dos corantes: A)Azul de metileno; B)Violeta Cristal; C)Verde Brilhante; D)Alaranjado de Metila.

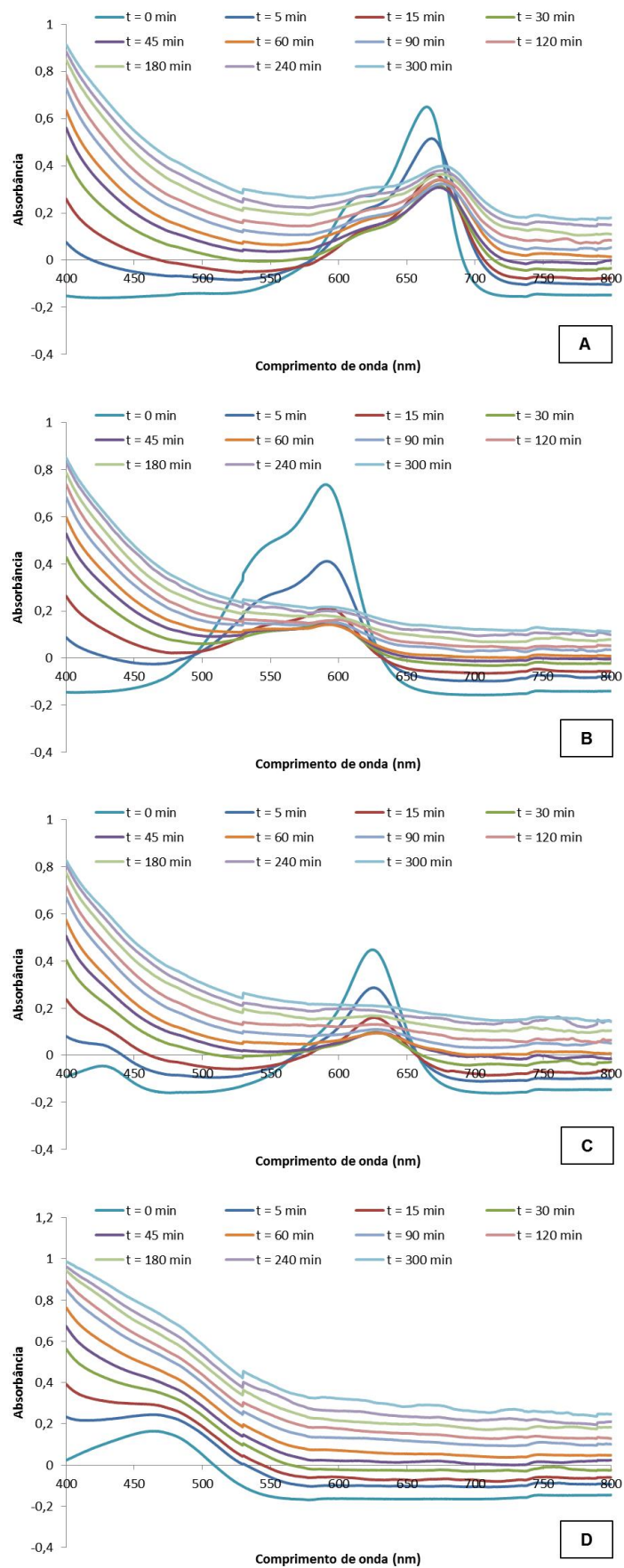


Figura 14: Espectro de absorção dos corantes durante cinética de adsorção: A)Azul de metileno; B)Violeta Cristal; C)Verde Brilhante; D)Aranjado de Metila.

Desta forma, se iniciou a investigação das possíveis causas do aumento da absorbância, a mais provável é que a casca de mandarina por tratar-se de um produto biológico de origem vegetal apresenta em sua estrutura pigmentos naturais (relacionados com a clorofila e os carotenoides presentes no flavelo da casca), os quais estão sendo liberados quando entram contato com meio aquoso. Para avaliar a veracidade desta hipótese foi realizado o procedimento experimental conforme item (4.3.1.1).

Na Figura 16 tem-se o espectro de absorbância da casca de mandarina em contato com a água, em tempos correspondentes ao utilizado para a cinética de adsorção. Verifica-se, com o passar do tempo, que ocorre o aumento da absorbância em toda a faixa espectral utilizada 400 a 800 nm, este comportamento e a localização da banda de absorção na faixa de 400 - 430 nm é análogo a interferência observada na adsorção dos corantes sintéticos, tanto para 1 g de casca (Figura 16- A), quanto para 2 g (Figura 16- B). Desta forma, caracterizou-se que há extração do corante natural através da lixiviação da casca de mandarina. O desprendimento de cor também é observado de forma visual, conforme Figura 15, pode-se notar que há alteração na cor da água (solução incolor), no início (Figura 15- A) do procedimento experimental e no final (Figura 15- B e C), para ambas as quantidades de casca.

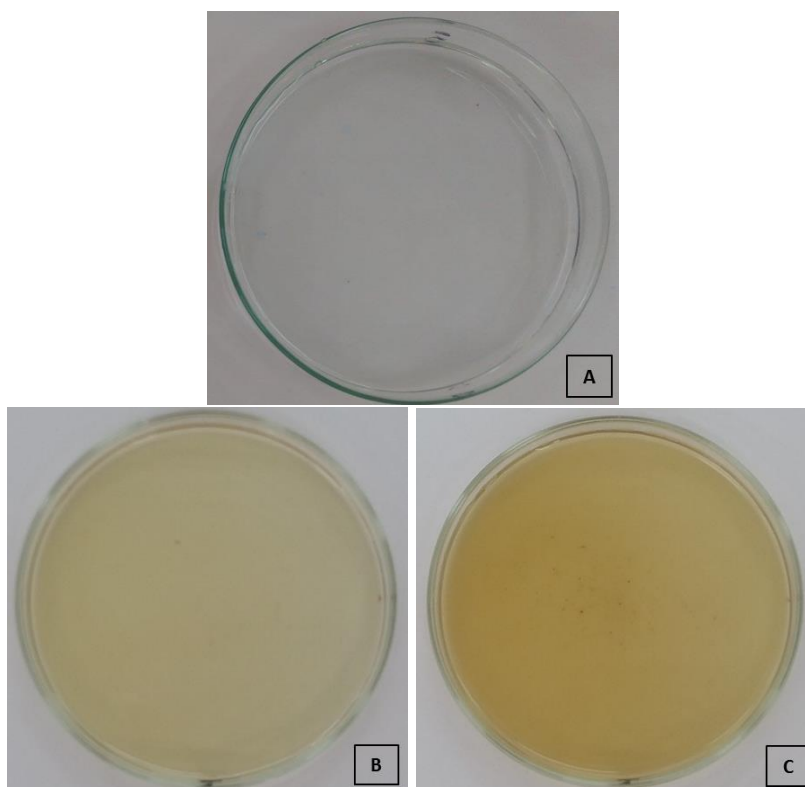


Figura 15: Coloração do filtrado resultante da cinética de liberação do corante natural da casca de mandarina: A)Água; B)1 g e C)2 g.

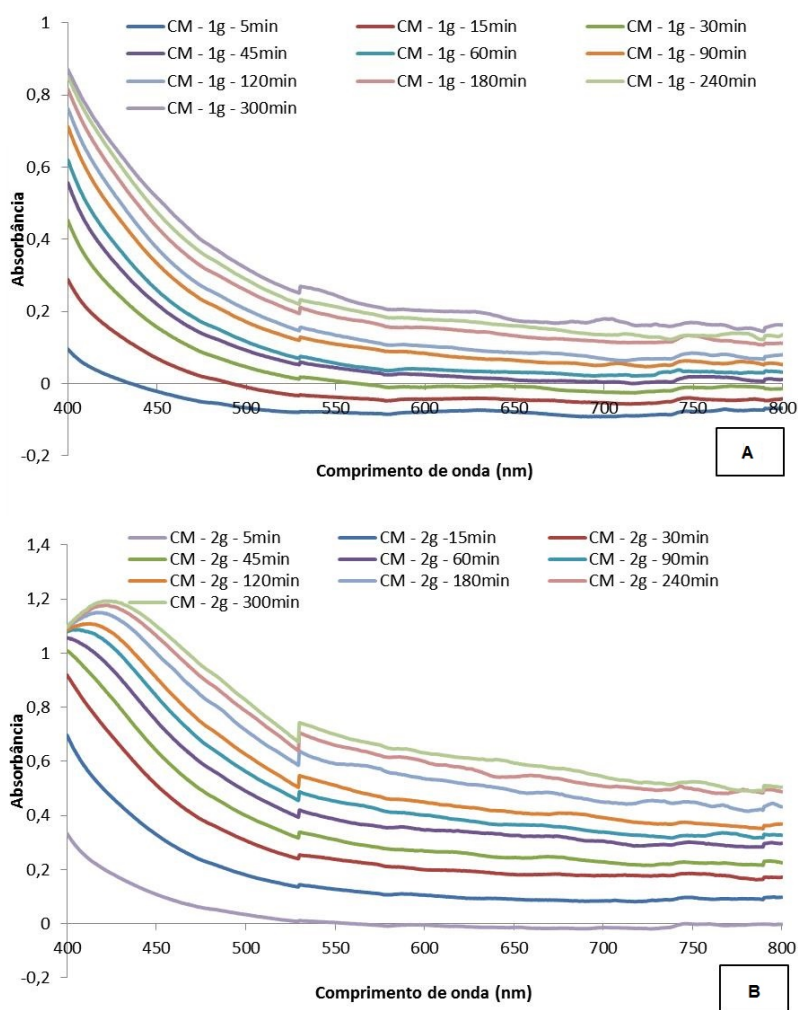


Figura 16: Espectro de absorção: A) Corante Natural da Casca de Mandarina 1g e B) Corante Natural da Casca de Mandarina 2g.

5.4.1 Modelos de calibração monocomponente

Muitos trabalhos que empregam bioadsorventes sem tratamento de ativação (PAVAN et al., 2006; HAN et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2008; BOUMEDIENE et al., 2015) não elucidam a presença de desprendimento de cor do adsorvente. Diferentemente, neste trabalho, comprovou-se que o adsorvente libera cor e interfere na quantificação dos corantes sintéticos. Desta forma, nesta seção será descrito o procedimento adotado para a obtenção da concentração real do corante sintético, ou seja, sem a interferência ocasionada pela coloração da casca, para este fim, propôs-se a utilização de calibração multivariada.

Segundo Fernández et al.(2010) a utilização desta técnica quimiométrica permite determinar as concentrações dos corantes mesmo se os seus espectros se sobrepõem ou estiverem presentes interferentes. Apesar de suas vantagens, este tipo de método não é normalmente utilizados em análises laboratoriais de rotina. A

metodologia de calibração multivariada foi conduzida via processo de regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS), empregando o *software* Unscrambler. Os modelos de calibração para cada um dos corantes monocomponentes foram construídos a partir do planejamento experimental contendo 33 amostras, sendo que os espectros das amostras foram obtidos na faixa entre 400 e 800 nm, incluindo assim a faixa ultravioleta e a região do visível.

Em conjunto com o método PLS foi utilizado o método de validação cruzada, neste a calibração pode ser repetida "n"vezes (número de amostra). Em cada uma das interações uma amostra do conjunto é retirada e utilizada como amostra para previsão. Este processo foi repetido até que todas as amostras fossem previstas para "n"componentes principais (CP). Durante a fase de calibração, os dados espectrais das amostras foram testados na sua forma original.

Para determinar o número apropriado de componentes principais, o número de componente é tomado como o ponto em que os valores das componentes restantes são relativamente próximos à zero ou aproximadamente do mesmo tamanho (KARUNA et al. 2013).

Desta forma, através do gráfico de variância explicada versus componentes principais representados pela Figura 17, é possível observar quais e quantos CP são significativos para descrever o conjunto de dados. Neste caso, quatro componentes principais contemplam o máximo de informação útil ao modelo, com o mínimo de influência causada pelos ruídos. Sendo que a primeira componente é responsável pela explicação de aproximadamente 82% e 97% das variáveis X e Y, respectivamente, conforme pode ser visualizado na Tabela 9.

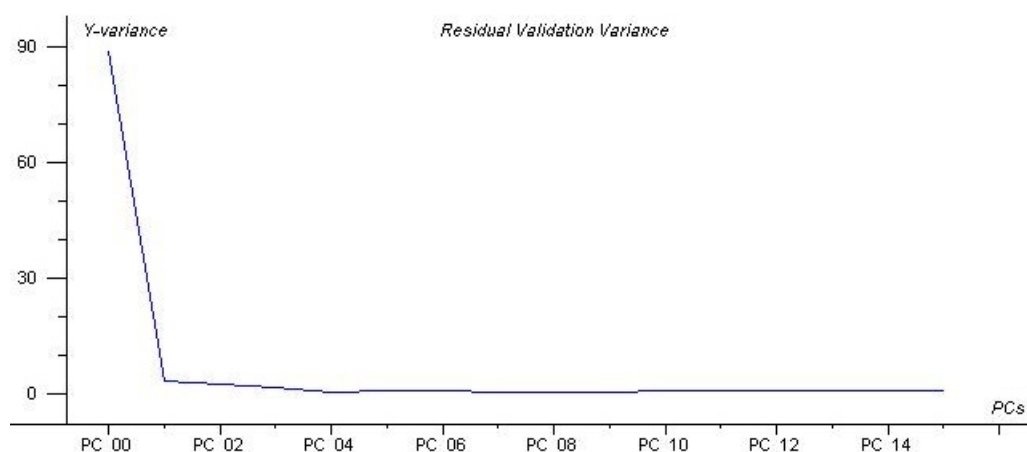


Figura 17: Variância vs Componentes Principais.

Através da Figura 18 pode-se avaliar a capacidade de previsão deste modelo, constata-se que as concentrações previstas são muito próximas às concentrações do conjunto de calibração. Tendo em vista que todas as amostras foram tratadas

Tabela 9: Percentual de Variância Capturada pelo Modelo PLS.

CP	Variável X		Variável Y	
	%	Total	%	Total
1	82,00	82,00	97,00	97,00
2	15,00	97,00	1,00	98,00
3	1,00	98,00	2,00	100,00
4	2,00	100,00	0	100,00

como objeto de previsão, foi possível avaliar o conjunto de amostras a partir do erro quadrático médio de previsão (RMSEP) através da Equação 27, bem como, a raiz quadrada da soma dos erros de calibração (RMSEC), Equação 26.

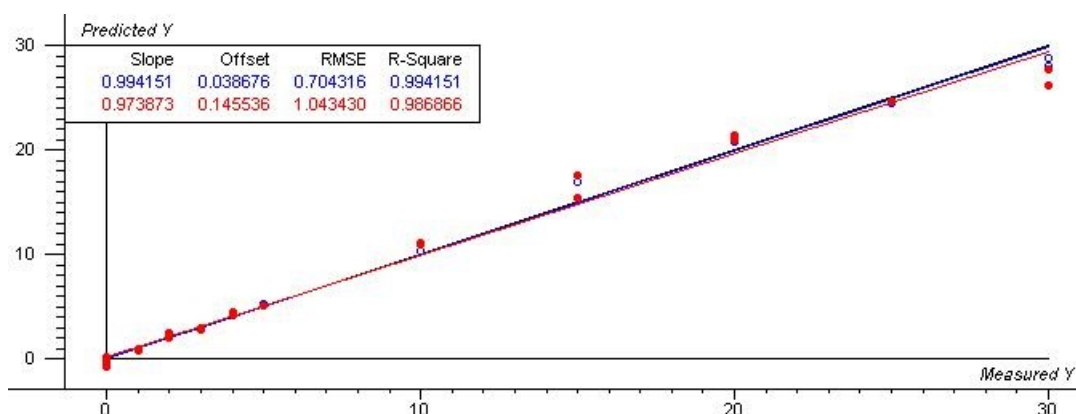


Figura 18: valor previsto vs valor medido.

A Figura 18 exibe a calibração (reta azul) e a validação (reta vermelha), os valores de RMSEC (amostras de calibração) e RMSEP (validação cruzada) são 0,7% e 1,04%, respectivamente. Que correspondem a mesma ordem de grandeza a propriedade de interesse mg L^{-1} e assim permite uma avaliação do erro médio associado a previsão do PLS. As amostras encontram-se próximas à reta e os valores dos coeficientes de determinação para a calibração e validação foram de 0,9945 e 0,9868, respectivamente, indicando concordância entre os valores esperados e aqueles previstos pelo modelo PLS. Pode-se constatar que o modelo engloba uma ampla faixa de concentração e distingue a presença do corante natural e o sintético (AM).

Após esta etapa de calibração do modelo as amostras do processo de adsorção foram ponderadas na etapa de validação. Nesta, pode-se constatar que o modelo desenvolvido frente às amostras das cinéticas teve sua capacidade de previsão influenciada pelas concentrações escolhidas para previsão. Ou seja, o modelo total (contendo todas as amostras de calibração) evidenciou ter menores desvios para as amostras maiores que 15 mg L^{-1} .

Em consequência desta constatação, optou-se por separar faixas espectrais de 5 a 15 mg L⁻¹ e 20 a 30 mg L⁻¹ no momento da construção do modelo de calibração, a retirada de regiões com absorvância maiores implica na diminuição significativa do erro de predição dos modelos PLS, consequentemente diminui os desvios gerados nas amostras de predição.

Deste modo, novos modelos foram gerados e a escolha daquele com melhor capacidade de previsão foi realizada via análise de coeficiente de determinação R², RMSEC e RMSEP, como pode ser visualizado na Tabela 10, valores acima de 0,99 são considerados aceitáveis, o que demonstra excelente linearidade entre os valores reais e encontrados pelos modelos e, também, menores RSME (C e P) foram delimitados, isto implica menores desvios nas amostras testes.

Tabela 10: Resultados dos modelos de calibração PLS para AM 1g.

Azul de Metileno				
Modelo 1g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9943	0,9918	0,1329	0,1700
10 mg L⁻¹	0,9971	0,9946	0,1612	0,2295
15 mg L⁻¹	0,9955	0,9928	0,6899	0,9281
20 mg L⁻¹	0,9955	0,9928	0,6899	0,9281
25 mg L⁻¹	0,9955	0,9928	0,6899	0,9281
30 mg L⁻¹	0,9955	0,9928	0,6899	0,9281

O método de análise para a validação dos modelos dos demais corantes é realizada de forma análoga ao AM. Os parâmetros estatísticos dos modelos PLS obtidos podem ser visualizado nas Tabelas (11 a 17). Em geral, os modelos representam satisfatoriamente as amostras testes, entretanto os modelos gerados para a calibração do AL com duas gramas de casca, apresentaram maior dificuldade para distinguir a concentração do corante natural do sintético, por apresentar um comprimento de onda próximo ao corante natural.

Os resultados satisfatórios dos modelos de calibração multivariada sugerem que ha grande vantagem em fazer uso de ferramentas quimiométricas aliadas a análise espectrofotométricas em análise de misturas complexas, devido a separação dos componentes das misturas que essas ferramentas são capazes de fazer, até mesmo quando visualmente não é possível distingui-las. Outra vantagem é o fato de que são rápidas, práticas, não destrutivas e precisas.

Tabela 11: Resultados dos modelos de calibração PLS para VC 1g.

Violeta Cristal				
Modelo 1g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9959	0,9875	0,1136	0,1964
10 mg L⁻¹	0,9986	0,9858	0,1107	0,3469
15 mg L⁻¹	0,9946	0,9895	0,3262	0,4683
20 mg L⁻¹	0,9941	0,9914	0,4656	0,6048
25 mg L⁻¹	0,9941	0,9914	0,4656	0,6048
30 mg L⁻¹	0,9941	0,9914	0,4656	0,6048

Tabela 12: Resultados dos modelos de calibração PLS para AL 1g.

Alaranjado de Metila				
Modelo 1g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9964	0,9915	0,0019	0,0130
10 mg L⁻¹	0,9962	0,9911	0,1928	0,3132
15 mg L⁻¹	0,9982	0,9958	0,2128	0,3223
20 mg L⁻¹	0,9952	0,9938	0,5902	0,5856
25 mg L⁻¹	0,9952	0,9938	0,5902	0,5856
30 mg L⁻¹	0,9952	0,9938	0,5902	0,5856

Tabela 13: Resultados dos modelos de calibração PLS para VB 1g.

Verde Brilhante				
Modelo 1g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9924	0,9816	0,1336	0,2193
10 mg L⁻¹	0,9825	0,8975	0,3926	1,0210
15 mg L⁻¹	0,9926	0,9880	0,3962	0,5061
20 mg L⁻¹	0,9950	0,9925	0,3953	0,4920
25 mg L⁻¹	0,9933	0,9927	0,6491	0,7734
30 mg L⁻¹	0,9933	0,9927	0,6491	0,7734

Tabela 14: Resultados dos modelos de calibração PLS para AM 2g.

Azul de Metileno				
Modelo 2g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9958	0,9931	0,1147	0,1541
10 mg L⁻¹	0,9985	0,9964	0,1109	0,1824
15 mg L⁻¹	0,9971	0,9941	0,5175	0,7500
20 mg L⁻¹	0,9971	0,9941	0,5175	0,7500
25 mg L⁻¹	0,9971	0,9941	0,5175	0,7500
30 mg L⁻¹	0,9971	0,9941	0,5175	0,7500

Tabela 15: Resultados dos modelos de calibração PLS para VC 2g.

Violeta Cristal				
Modelo 2g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9983	0,9928	0,0724	0,1563
10 mg L⁻¹	0,9995	0,9951	0,6695	0,2019
15 mg L⁻¹	0,9995	0,9951	0,6695	0,2019
20 mg L⁻¹	0,9969	0,9936	0,3307	0,5526
25 mg L⁻¹	0,9969	0,9936	0,3307	0,5526
30 mg L⁻¹	0,9969	0,9936	0,3307	0,5526

Tabela 16: Resultados dos modelos de calibração PLS para AL 2g.

Alaranjado de Metila				
Modelo 2g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9961	0,9999	0,1066	0,2554
10 mg L⁻¹	0,9991	0,9974	0,0961	0,1700
15 mg L⁻¹	0,9930	0,9899	0,9061	1,0043
20 mg L⁻¹	0,9930	0,9899	0,9061	1,0043
25 mg L⁻¹	0,9930	0,9899	0,9061	1,0043
30 mg L⁻¹	0,9930	0,9899	0,9061	1,0043

Tabela 17: Resultados dos modelos de calibração PLS para VB 2g.

Verde Brilhante				
Modelo 2g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9980	0,9904	0,0675	0,1578
10 mg L⁻¹	0,9981	0,9962	0,2117	0,3099
15 mg L⁻¹	0,9981	0,9962	0,2117	0,3099
20 mg L⁻¹	0,9966	0,9891	0,3437	0,7043
25 mg L⁻¹	0,9966	0,9891	0,3437	0,7043
30 mg L⁻¹	0,9966	0,9891	0,3437	0,7043

5.4.2 Modelo de calibração bicomponente

É importante ressaltar que muitos efluentes industriais são compostos de vários corantes; Contudo, é registrada uma pequena informação sobre a remoção simultânea de corante de componentes múltiplos em comparação com as pesquisas aplicadas na remoção de corantes têxteis de componente único na literatura. A sobreposição entre os espectros de corantes é um problema importante ao estudar a mistura de corantes simultaneamente (TEHRANI; ZARE-DORABEI, 2016).

Desta forma, para avaliar a aplicabilidade da calibração multivariada em misturas binárias, fez-se a seleção dos agrupamentos dos corantes utilizados. As seleções foram realizadas em virtude das bandas de absorção estarem próximas ou apresentam comprimentos de onda que se interceptam. Portanto, os conjuntos de amostras estabelecidos são: AM e VC, combinação atribuída a intersecção na região de 580 nm. E os corantes VB e AL, devido a presença de vínculo estabelecido na região de 430 nm, e intersecção na região de 540 nm.

Relembrando que a Figura 13 apresenta os de espectros UV-vis obtidos a partir das soluções padrão dos corantes estudados individualmente, em concentrações de 5 mg L⁻¹ a 30 mg L⁻¹, a Figura 19 - A e B representa os espectros de absorção das misturas dos corantes nas mesmas concentrações estudadas, em proporção 1:1, dos corante AM associado ao VC, e o agrupamento dos corantes VB e AL, respectivamente. Ainda, demonstra que o comportamento espectral característicos de cada corante individual é conservado, ou seja, indica que não há uma iteratividade entre os compostos.

Com objetivo semelhante ao proposto na calibração monocomponente, o estudo da calibração multivariada das misturas de corantes sintéticos teve no primeiro momento o objetivo eliminar a interferência espectral causada pela liberação do corante natural. Por conseguinte, distinguir as concentrações dos corantes sintéticos presentes nas amostras.

Desta forma, os modelos para quantificação dos corantes foram desenvolvidos considerando toda a região espectral 400 - 800 nm do conjunto de calibração. Devido

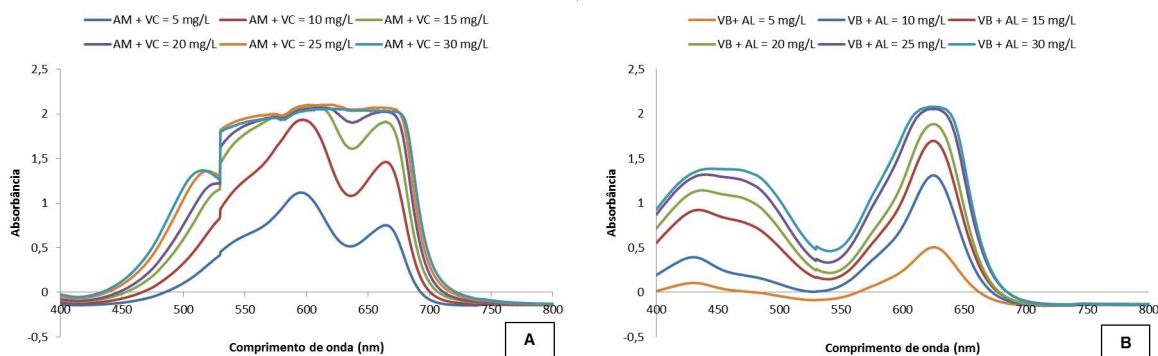


Figura 19: Espectro de absorção das soluções binárias: A) AM e VC, B) VB e AL.

a não existência de ruído excessivo os dados experimentais foram centrados na média em conjunto com o procedimento de validação cruzada para realização dos cálculos de regressão pelo método PLS1. Segundo Harynuk et al. (2013), a validação cruzada é extremamente importante, especialmente ao processar dados de separações brutas e usados para abordagem de classificação de características.

Com relação a seleção de número de variáveis, esta foi realizada de maneira semelhante ao estudo monocomponente, analisou-se o gráfico de variância explicada em relação ao número de CP. Com base na Figura 20, é possível perceber que o número de variáveis que descrevem satisfatoriamente a relação entre os espectros e a propriedade calibrada são quatro. Sendo que a primeira componente é responsável por 64% da explicação da variabilidade em X, enquanto para Y responde a 70%.

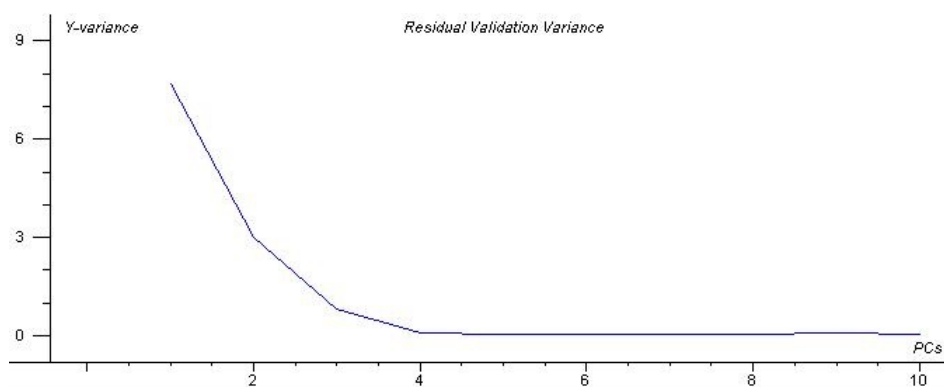


Figura 20: Variância do Modelo Bicomponente vs Componentes Principais.

A calibração das amostras testes (cinéticas de adsorção) demonstraram-se dependentes da variabilidade da concentração. Para amostras com valores de concentração menores que 15 mg L^{-1} , foi necessário eliminar as amostras que apresentavam concentração superior, pois estas afetavam o modelo aumentando consideravelmente os erros de predição e calibração. Em estudo realizado por Karuna et al. (2013)

para quantificação de corantes através de calibração multivariada (PLS2), os valores obtidos para de R^2 do modelo dos conjuntos de teste não foram significativamente diferentes, mas aumentaram quando o número de amostras do conjunto de calibração diminuiu.

Os resultados da calibração e validação são apresentados nas Tabelas 18 a 25. As tabelas exibem a capacidade de previsão do modelo para cada concentração de corantes analisada. Através destas foram previstas as concentrações das cinéticas de adsorção bicomponente. Os indicadores de exatidão apresentam um nível de aceitável de dispersão e uma boa concordância entre si. Implicando que o valor de RMSEC é uma boa estimativa do desvio padrão dos erros de previsão do conjunto de validação.

Tabela 18: Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para AM 1g.

Azul de Metileno				
Modelo 1g	R^2 cal	R^2 val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9963	0,9944	0,1624	0,2117
10 mg L⁻¹	0,9935	0,9924	0,5024	0,5598
15 mg L⁻¹	0,9935	0,9924	0,5024	0,5598
20 mg L⁻¹	0,9959	0,9929	0,5353	0,7118
25 mg L⁻¹	0,9959	0,9929	0,5353	0,7118
30 mg L⁻¹	0,9959	0,9929	0,5353	0,7118

Tabela 19: Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para VC 1g.

Violeta Cristal				
Modelo 1g	R^2 cal	R^2 val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9931	0,9869	0,2224	0,4102
10 mg L⁻¹	0,9903	0,9860	0,6161	0,7223
15 mg L⁻¹	0,9903	0,9860	0,6161	0,7223
20 mg L⁻¹	0,9955	0,9926	0,5836	0,7762
25 mg L⁻¹	0,9955	0,9926	0,5836	0,7762
30 mg L⁻¹	0,9955	0,9926	0,5836	0,7762

Tabela 20: Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para AL 1g.

Alaranjado de Metila				
Modelo 1g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9926	0,9865	0,1631	0,2293
10 mg L⁻¹	0,9936	0,9876	0,2691	0,3868
15 mg L⁻¹	0,9973	0,9964	0,2799	0,3312
20 mg L⁻¹	0,9928	0,9909	0,7496	0,8368
25 mg L⁻¹	0,9928	0,9909	0,7496	0,8368
30 mg L⁻¹	0,9928	0,9909	0,7496	0,8368

Tabela 21: Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para VB 1g.

Verde Brilhante				
Modelo 1g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9968	0,9980	0,0117	0,1544
10 mg L⁻¹	0,9998	0,9946	0,4307	0,4878
15 mg L⁻¹	0,9998	0,9946	0,4307	0,4878
20 mg L⁻¹	0,9906	0,9893	0,8912	0,9624
25 mg L⁻¹	0,9906	0,9893	0,8912	0,9624
30 mg L⁻¹	0,9906	0,9893	0,8912	0,9624

Tabela 22: Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para AM 2g.

Azul de Metileno				
Modelo 2g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9962	0,9951	0,1304	0,1504
10 mg L⁻¹	0,9960	0,9943	0,2544	0,3131
15 mg L⁻¹	0,9877	0,9856	0,6822	0,7554
20 mg L⁻¹	0,9925	0,9868	0,6092	0,8092
25 mg L⁻¹	0,9925	0,9868	0,6092	0,8092
30 mg L⁻¹	0,9925	0,9868	0,6092	0,8092

Tabela 23: Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para VC 2g.

Violeta Cristal				
Modelo 2g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9978	0,9944	0,0964	0,1795
10 mg L⁻¹	0,9978	0,9944	0,0964	0,1795
15 mg L⁻¹	0,9934	0,9885	0,3970	0,5285
20 mg L⁻¹	0,9937	0,9870	0,4525	0,7176
25 mg L⁻¹	0,9937	0,9870	0,4525	0,7176
30 mg L⁻¹	0,9937	0,9870	0,4525	0,7176

Tabela 24: Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para AL 2g.

Alaranjado de Metila				
Modelo 2g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9966	0,9893	0,2009	0,3722
10 mg L⁻¹	0,9908	0,9896	0,4908	0,5639
15 mg L⁻¹	0,9908	0,9877	0,5886	0,7053
20 mg L⁻¹	0,9886	0,9825	0,7995	0,7394
25 mg L⁻¹	0,9886	0,9825	0,7995	0,7394
30 mg L⁻¹	0,9886	0,9825	0,7995	0,7394

Tabela 25: Resultados dos modelos de calibração bicomponente PLS para VB 2g.

Verde Brilhante				
Modelo 2g	R² cal	R² val	RMSEC	RMSEP
5 mg L⁻¹	0,9925	0,9823	0,2975	0,4757
10 mg L⁻¹	0,9917	0,9860	0,3325	0,4208
15 mg L⁻¹	0,9901	0,9856	0,6837	0,4208
20 mg L⁻¹	0,9901	0,9856	0,6837	0,4208
25 mg L⁻¹	0,9926	0,9852	0,6928	0,8474
30 mg L⁻¹	0,9926	0,9852	0,6928	0,8474

5.5 Cinética de adsorção em sistema estático

Os ensaios cinéticos em sistema estático (batelada) foram realizados com o objetivo de avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção e também de determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente. Os experimentos de cinética foram realizados com concentrações iniciais de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg L⁻¹ a temperatura de 25°C e 100 rpm de agitação. Para o

estudo cinético de adsorção dos corantes, avaliando-os individualmente, o tempo de duração das cinéticas foi de aproximadamente 5 horas.

As Figuras 21 e 22 apresentam as cinéticas de adsorção para o sistema mono-componente, realizadas com os corantes orgânicos sintéticos Azul de Metileno, Violeta Cristal, Verde Brillhante e Alaranjado de Metila. As mesmas indicam a variação da concentração da fase líquida (C_t/C_0) das soluções de concentrações 5 mg L^{-1} a 30 mg L^{-1} em função do tempo de contato com o adsorvente. A quantidade de adsorvente utilizada foi de 1 g e 2 g, pH natural da solução 4,3 e a temperatura a 25°C foram mantidos constantes. C_t e C_0 , correspondem à concentração do corante em um tempo t e a concentração inicial, respectivamente.

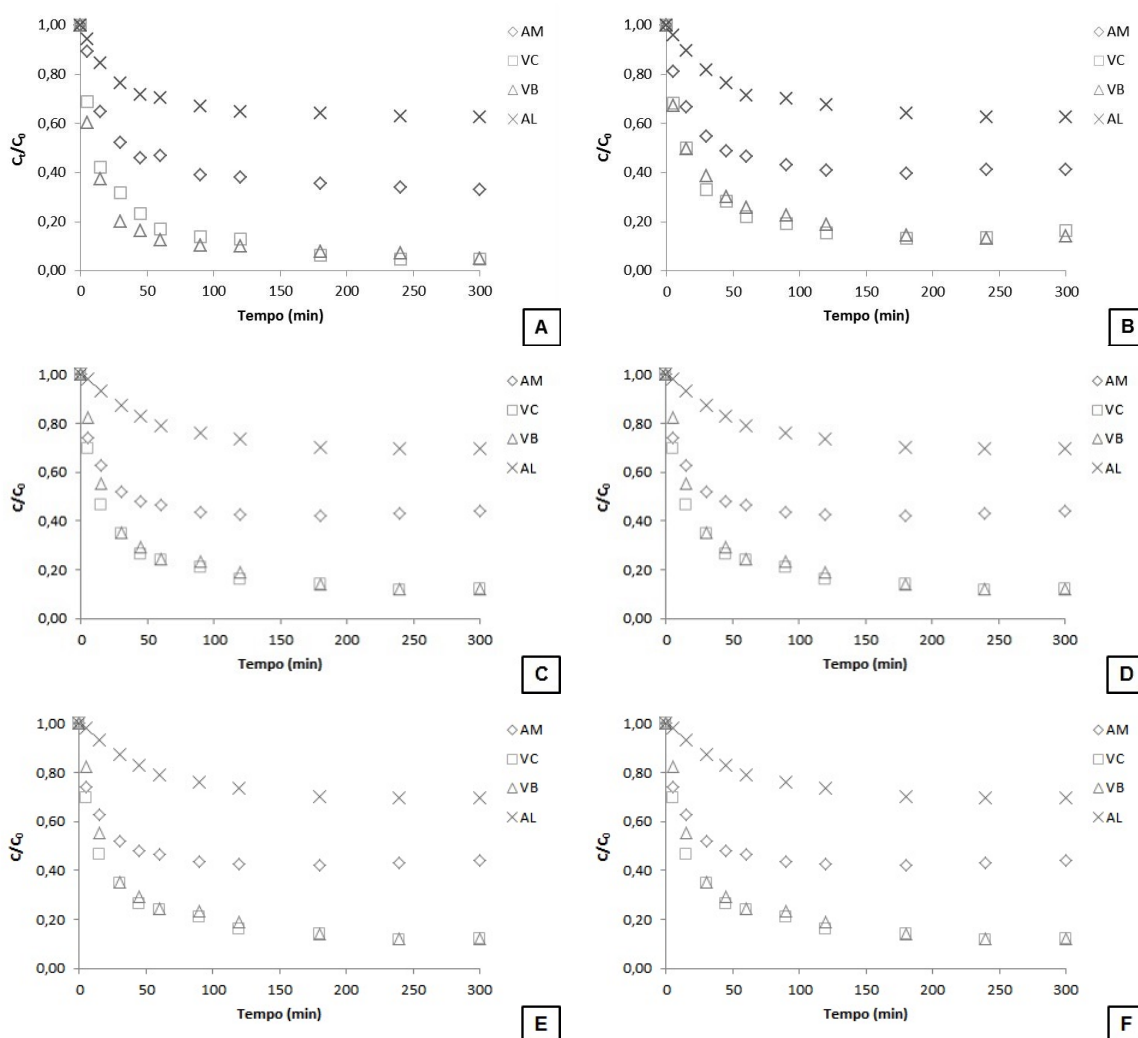


Figura 21: Efeito das diferentes concentrações iniciais nas cinéticas dos corantes (AM, VC, AL e VB): A) 5 mg L^{-1} ; B) 10 mg L^{-1} ; C) 15 mg L^{-1} ; D) 20 mg L^{-1} ; E) 25 mg L^{-1} ; F) 30 mg L^{-1} ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,3$ e $m = 1,0 \text{ g}$)

De acordo com a Figura 21, pode-se inferir que o equilíbrio para os corantes com 1 g de adsorvente foi atingido em um tempo de 180 min (VC e VB) e 240 min (AM e AL).

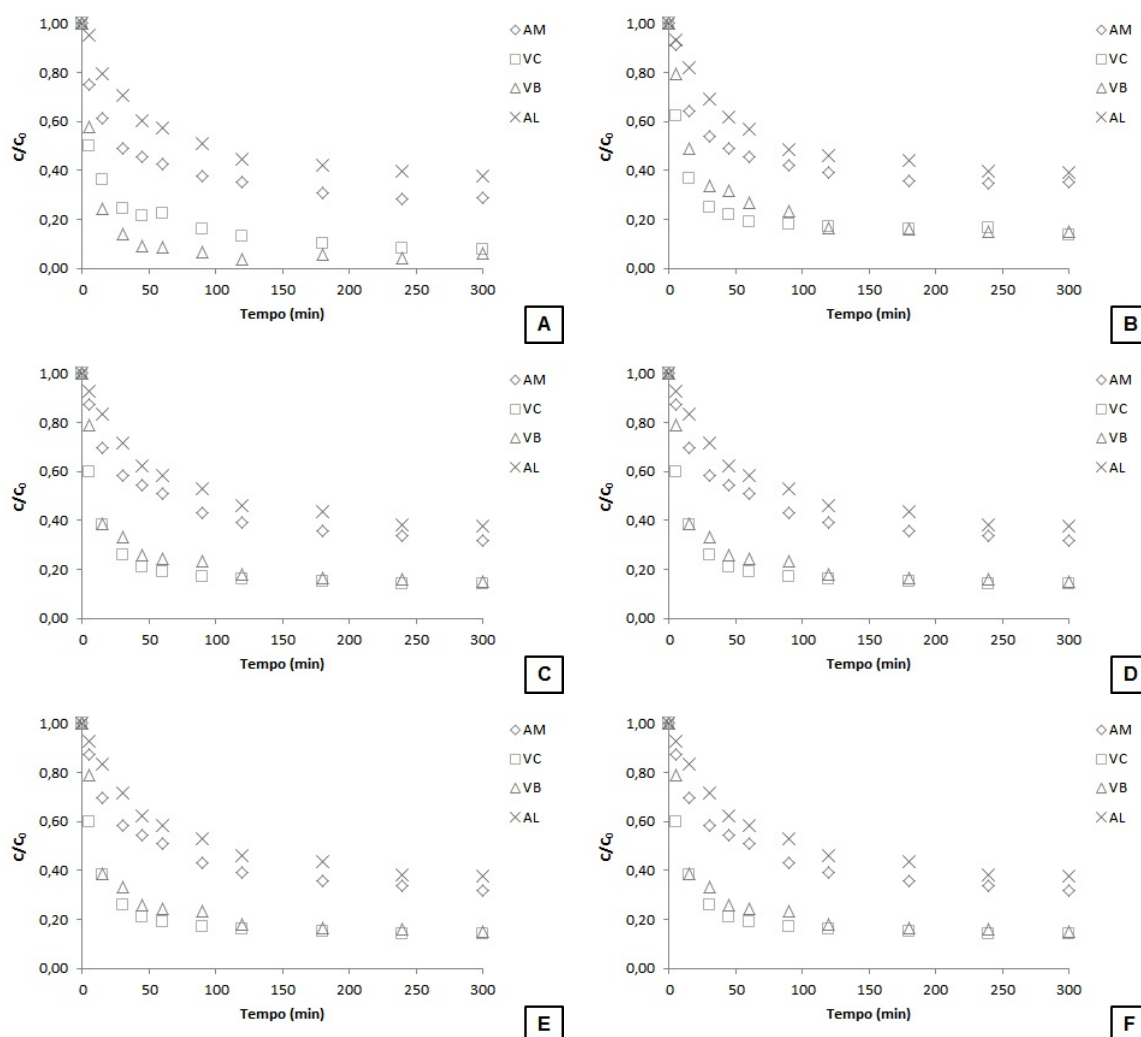


Figura 22: Efeito das diferentes concentrações iniciais nas cinéticas dos corantes (AM, VC, AL e VB): A) 5 mg L⁻¹; B) 10 mg L⁻¹; C) 15 mg L⁻¹; D) 20 mg L⁻¹; E) 25 mg L⁻¹; F) 30 mg L⁻¹ (T = 25°C, pH = 4,3 e m = 2,0 g).

Comparando os compostos a uma concentração inicial de 5 mg L⁻¹ a concentração do contaminante remanescente obtida para o AM, VC, VB e AL foi de 1,78 mg L⁻¹, 0,32 mg L⁻¹, 0,39 mg L⁻¹ e 3,22 mg L⁻¹, respectivamente. Baseado nos valores inicial e final da concentração dos corantes na solução foi obtido uma eficiência de remoção de 94%, 92%, 65% e 34% para os corantes VC, VB, AM e AL, respectivamente. Quando comparados na concentração de equilíbrio a eficiência de remoção mostrou-se em média de 88%, 85%, 62% e 34%, para os corantes VC, VB, AM e AL, logo, percebe-se uma maior eficiência de remoção do adsorvente para a remoção do corante VC e VB. Uma maior remoção dos corantes, empregando a concentração inicial de 5 mg L⁻¹, pode ser atribuída a uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis no adsorvente. Com duas gramas de adsorvente a afinidade pelos corantes VC e VB ainda é maior em relação aos demais corantes, pois a média da eficiência da remoção permaneceu

em 88% e 85%, respectivamente.

Considerando os resultados dos ensaios cinéticos, verificou-se que as alterações da concentração do VC e VB, em função do tempo, ocorreu em duas fases. A primeira fase envolveu uma rápida adsorção de corante durante os primeiros 15 min de contato adsorbato-adsorvente, atingindo cerca de 64% e 62% de remoção, respectivamente. Posteriormente foi seguida por uma fase lenta de remoção de corante até que o equilíbrio fosse alcançado. Segundo Al-duri e McKay (1992) a etapa de rápido decaimento das cinéticas é governada pela difusão na camada limite e o restante da curva onde a velocidade é menor tem-se forte influência da difusão interna.

A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo, são indicações que o adsorvente investigado pode ser eficiente e uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes, supõe-se, também, pela natureza do material, por tratar-se de um resíduo, que o processo torna-se mais econômico.

5.5.1 Modelagem cinética da adsorção

O estudo da cinética de adsorção é um importante parâmetro utilizado em estudos relacionados ao tratamento de efluentes aquosos, pois fornece informações sobre o mecanismo que rege este processo. Tendo em vista, que a concentração dos corantes é diferente nas estações de tratamento de efluentes, é fundamental estudar o efeito da concentração inicial na velocidade de adsorção (GOLDER; SAMANTA; RAY, 2006)

Para avaliar as cinéticas de adsorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. Os resultados, incluindo os valores de q_e calculado e o determinado experimentalmente, são elucidados na Tabela 26 e Tabela 27, para os dados de adsorção a 25°C, 1g e 2g, respectivamente.

Os resultados apontaram que o mecanismo de adsorção de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou, por apresentar os maiores coeficientes de determinação e, ainda, por apresentar os menores desvios entre a quantidade adsorvida experimental e calculada no equilíbrio, com exceção do corante AL. Este modelo indica que a velocidade da reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO; MCKAY, 2000).

O modelo cinético de pseudosegunda ordem tem sido amplamente utilizado para descrever processos de adsorção de vários sistemas adsorbato-adsorvente. Na literatura (Tabela 2), são encontrados vários estudos com a utilização de materiais de origem vegetal como adsorvente de corantes e os resultados de tais estudos mostram que o mecanismo de pseudosegunda ordem foi o que melhor descreveu o processo de adsorção. As informações obtidas a partir dos experimentos cinéticos permitem o conhecimento do tempo necessário para o processo de adsorção atingir o equilíbrio. Dessa forma, com o tempo de equilíbrio definido, foi possível construir as isotermas de adsorção.

Tabela 26: Parâmetros cinéticos para adsorção dos corantes AM, VC, VB e AL por 1g de casca de mandarina empregando os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem

Amostra (mg L ⁻¹)	Pseudoprimeira ordem					Pseudosegunda ordem					
	q _e exp. (mg g ⁻¹)	q _e calc. (mg g ⁻¹)	Desvio (%)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e exp. (mg g ⁻¹)	q _e calc. (mg g ⁻¹)	Desvio (%)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	
Azul de Metileno	5	0,1607	0,1247	28,9183	0,0279	0,9568	0,1607	0,1778	9,6398	0,3060	0,9982
	10	0,2963	0,2269	30,5865	0,0313	0,9827	0,2963	0,3021	1,9337	0,3576	0,9989
	15	0,4435	0,2841	56,0951	0,034	0,9734	0,4435	0,4419	0,3449	0,4727	0,9988
	20	0,6328	0,4116	53,7284	0,027	0,9520	0,6328	0,6738	6,0873	0,1329	0,9999
	25	0,8409	0,5469	53,7355	0,027	0,9540	0,8409	0,8865	5,1447	0,1079	0,9997
	30	0,9570	0,5543	69,3074	0,035	0,9428	0,9570	0,9655	0,8788	0,2142	0,9996
Violeta Cristal	5	0,2340	0,1452	61,0900	0,0217	0,8918	0,2340	0,2484	5,7998	0,3184	0,9996
	10	0,4326	0,3043	42,1614	0,0286	0,9689	0,4326	0,4389	1,4412	0,2720	0,9986
	15	0,6561	0,4446	47,5758	0,0274	0,9541	0,6561	0,6989	6,1324	0,1245	0,9998
	20	0,8968	0,6070	47,7333	0,0408	0,9689	0,8968	0,9221	2,7401	0,1847	0,9999
	25	1,0444	0,7529	38,7129	0,0248	0,9773	1,0444	1,1271	7,3408	0,0608	0,9995
	30	1,2165	1,0000	21,6439	0,0279	0,9883	1,2165	1,3353	8,8974	0,0442	0,9999
Verde Brilhante	5	0,2306	0,1485	55,3031	0,0388	0,9441	0,2306	0,2410	4,3138	0,5739	0,9998
	10	0,4282	0,2975	43,9182	0,0251	0,9268	0,4282	0,4496	4,7674	0,1848	0,9994
	15	0,6400	0,5739	11,5106	0,0358	0,9779	0,6400	0,6956	7,9872	0,0854	0,9992
	20	0,8021	0,7234	10,8805	0,0320	0,9723	0,8021	0,8583	6,5467	0,0658	0,9986
	25	1,0719	0,7853	36,4889	0,0316	0,9733	1,0719	1,1260	4,8111	0,0798	0,9993
	30	1,2743	0,8766	45,3682	0,0300	0,9551	1,2743	1,3433	5,1355	0,0701	0,9998
Alaranjado de Metila	5	0,0900	0,0901	0,1297	0,0337	0,1297	0,0900	0,1024	12,1164	0,4138	0,9986
	10	0,1786	0,1669	0,0193	0,0193	0,9905	0,1786	0,2178	18,0122	0,4138	0,9968
	15	0,2225	0,2220	0,2000	0,0186	0,9931	0,2225	0,2868	22,4242	0,0556	0,9833
	20	0,3254	0,2870	13,3500	0,0217	0,9945	0,3254	0,3609	9,8499	0,1240	0,9933
	25	0,4129	0,3883	6,3287	0,0194	0,9977	0,4129	0,5107	19,1553	0,0460	0,9970
	30	0,5493	0,4641	17,3005	0,0220	0,9902	0,5493	0,6171	10,9948	0,0646	0,9991

Tabela 27: Parâmetros cinéticos para adsorção dos corantes AM, VC, VB e AL por 2g de casca de mandarina empregando os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem

	Pseudoprimeira ordem						Pseudosegunda ordem					
	Amostra (mg L ⁻¹)	q _e exp. (mg g ⁻¹)	q _e calc. (mg g ⁻¹)	Desvio (%)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e exp. (mg g ⁻¹)	q _e calc. (mg g ⁻¹)	Desvio (%)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	
Azul de Metileno	5	0,0886	0,0589	55,1717	0,0173	0,9576	0,0886	0,0956	7,3429	0,6914	0,9991	
	10	0,3149	0,2329	35,1874	0,0235	0,9464	0,3149	0,3445	8,6002	0,1488	0,9967	
	15	0,4567	0,3869	18,0159	0,023	0,9847	0,4567	0,5226	12,6113	0,0754	0,9994	
	20	0,6880	0,4313	59,5232	0,024	0,9383	0,6880	0,7335	6,2048	0,1159	0,9998	
	25	0,8423	0,5222	61,2799	0,024	0,9224	0,8423	0,9135	7,8042	0,0827	0,9994	
	30	1,0023	0,6155	62,8482	0,026	0,9246	1,0023	1,0775	6,9761	0,0790	0,9997	
Violeta Cristal	5	0,1110	0,0571	94,5248	0,0238	0,8962	0,1110	0,1169	5,0030	0,9695	0,9994	
	10	0,2147	0,1475	45,5907	0,0432	0,9276	0,2147	0,2161	0,6496	0,8096	0,9996	
	15	0,3298	0,1664	98,2459	0,0295	0,8992	0,3298	0,3367	2,0522	0,5292	0,9999	
	20	0,4316	0,2532	70,4711	0,0311	0,9470	0,4316	0,4424	2,4391	0,3494	0,9999	
	25	0,5493	0,3337	64,6060	0,0282	0,9559	0,5493	0,5627	2,3830	0,2383	0,9998	
	30	0,6630	0,4069	62,9496	0,0296	0,9550	0,6630	0,6834	2,9805	0,1798	0,9999	
Verde Brilhante	5	0,1176	0,0710	65,5861	0,0529	0,9549	0,1176	0,1197	1,8213	2,6294	0,9994	
	10	0,2096	0,1678	24,9089	0,0332	0,9216	0,2096	0,2228	5,9473	0,3518	0,9994	
	15	0,3147	0,1750	79,7845	0,0238	0,9292	0,3147	0,3326	5,3959	0,2891	0,9993	
	20	0,4190	0,2247	86,4380	0,0178	0,8924	0,4190	0,4532	7,5635	0,1929	0,9997	
	25	0,5261	0,3589	46,5848	0,0052	0,9768	0,5261	0,5430	4,2119	0,3080	0,9994	
	30	0,6379	0,3348	90,5178	0,0281	0,9266	0,6379	0,6559	2,7497	0,2801	0,9999	
Alaranjado de Metila	5	0,0840	0,0684	22,8415	0,0140	0,9762	0,0840	0,0979	14,1887	0,2219	0,9898	
	10	0,1587	0,1476	7,5090	0,0190	0,9496	0,1587	0,1794	11,5680	0,1541	0,9984	
	15	0,2444	0,2677	1,6355	0,1681	0,9872	0,2444	0,3651	10,1382	0,0830	0,9988	
	20	0,3322	0,2677	24,0984	0,0151	0,9688	0,3322	0,3651	9,0231	0,0863	0,9994	
	25	0,4157	0,3514	18,3027	0,0151	0,9704	0,4157	0,4592	9,4698	0,0635	0,9980	
	30	0,5190	0,4202	23,5231	0,0162	0,9824	0,5190	0,5602	7,3575	0,0691	0,9976	

5.6 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são definidas como ajustes matemáticos dos dados provenientes do equilíbrio e que permitem demonstrar como as moléculas de adsorvato interagem com a superfície do material adsorvente. Os parâmetros obtidos a partir de diferentes modelos fornecem informações importantes acerca dos mecanismos de adsorção. O estudo de equilíbrio termodinâmico mono e bicomponente foi realizado com o objetivo de determinar a capacidade máxima de adsorção dos corantes pelo adsorvente utilizado.

5.6.1 Isoterma de adsorção monocomponente

O valor da isoterma de equilíbrio é de fundamental importância para a concepção e otimização do sistema de adsorção para a remoção de um corante a partir de uma solução aquosa. Portanto, é necessário estabelecer a correlação mais adequada para a curva de equilíbrio. Desta forma, vários modelos isotérmicos têm sido utilizados para prever a validade dos dados experimentais (SIVARAJ; NAMASIVAYAM; KADIRVELU, 2001; SAEED; SHARIF; IQBAL, 2010).

No presente estudo os experimentos foram realizados na temperatura de 25 °C, 100 rpm, utilizando-se 1 g e 2 g de casca de mandarina. A determinação das isotermas de adsorção dos corantes utilizados foi realizada para avaliar a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida à temperatura constante. Os resultados obtidos para o equilíbrio de adsorção foi expresso em termos de isotermas de adsorção, para os modelos de Langmuir (Equação 6), Freundlich (Equação 9) e Redlich-Peterson (Equação 10).

A isoterma de Langmuir baseia-se no pressuposto de adsorção em monocamada sobre um adsorvente estruturalmente homogêneo, e que todos os locais de adsorção são idênticos, energeticamente equivalentes, sendo que a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos no adsorvente e uma vez que uma molécula de corante ocupa um sítio não há mais adsorção neste local. O modelo de isoterma de Freundlich é uma expressão empírica que engloba a heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial dos sítios e suas energias. O modelo de Redlich-Peterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando β tende a zero (HAMEED; MAHMOUD; AHMAD, 2008; SAEED; SHARIF; IQBAL, 2010; NASCIMENTO, 2014).

As Tabelas 28 e 29 apresentam os resultados das isotermas de adsorção experimentais, ajustados pelos modelos de isotermas de adsorção acima descritos, para os corantes Azul de Metileno, Violeta Cristal, Verde Brilhante e Alaranjado de Metila, respectivamente. Apesar dos modelos apresentarem os coeficientes de determinação

R^2 muito próximos, o valor da soma do quadrado do desvio (S) do q_e entre o valor experimental e calculado para o modelo de Langmuir e Redlich-Peterson foi maior, tornando o modelo de Freundlich mais adequado para o ajuste dos dados experimentais da adsorção dos corantes monocomponentes, para ambas as quantidades de adsorvente empregado para tratamento. As Figuras de (23) a (24) exibem o ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Freundlich.

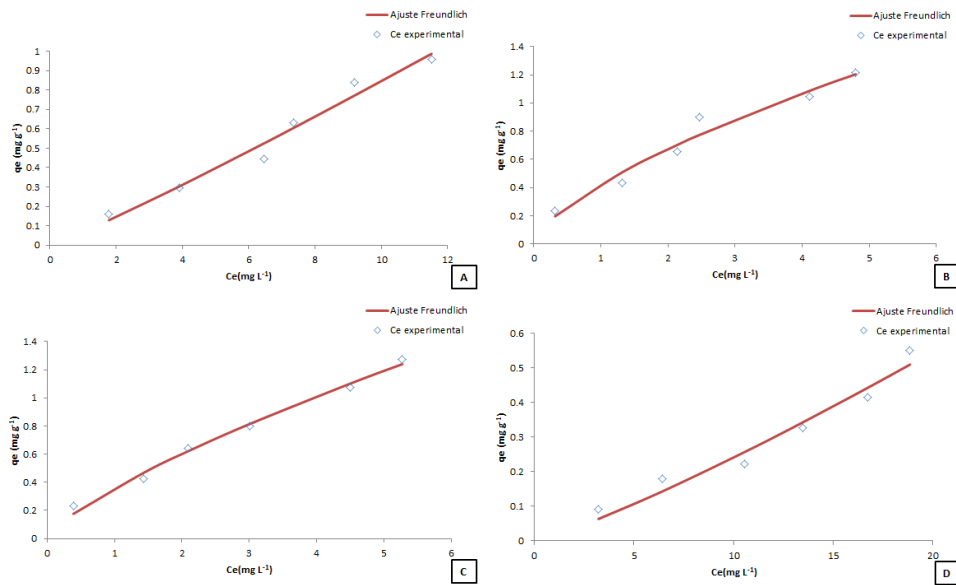


Figura 23: Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Freundlich: A) Azul de metileno; B) Violeta Cristal; C) Verde Brilhante; D) Alaranjado de Metila.

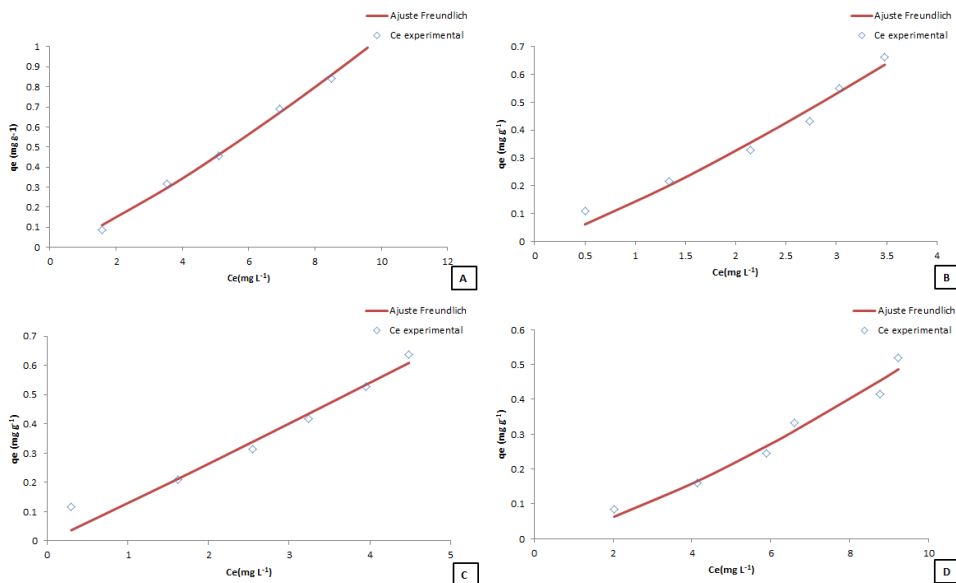


Figura 24: Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Freundlich: A) Azul de metileno; B) Violeta Cristal; C) Verde Brilhante; D) Alaranjado de Metila.

Também, pode ser observado que os dados experimentais forneceram uma isoterma do tipo linear, que segundo a classificação de Weber e Chakravorti (1974), representa uma proporcionalidade direta da massa do adsorvato retido no adsorvente (q_e) e a concentração do adsorvato na solução (C_e) no equilíbrio. Deste modo, quanto maior for a concentração do adsorvente, maior será a adsorção. De acordo com a classificação de Giles e colaboradores (1960), a linearidade mostra que o número de sítios disponíveis para adsorção se mantém constantes, ou seja, quanto mais soluto é adsorvido, mais sítios são criados.

Com intuito de avaliar as características de uma isoterma e determinar sua forma, calcularam-se os parâmetros: R_L , fator de separação adimensional (Equação 8), n_f , parâmetro de Freundlich (Equação 9), e β parâmetro da isoterma de Redlich-Peterson.

O parâmetro n_f (Freundlich), revelou valores entre 1 e 10 para os corantes VB e VC utilizando um grama de adsorvente, caracterizando o sistema como favorável, porém para os demais estudos, apresentou valores menores que 1 o que é considerado desfavorável pelo ajuste. O parâmetro de Redlich-Peterson (β) na maioria dos casos apresentados, está mais próximo de 0, ratificando que os dados experimentais tendem a ajustar-se bem ao modelo de isoterma de Freundlich.

Tabela 28: Isotermas para remoção de AM, VC, VB e AL por 1g de casca de mandarina

Adsorbato	Modelo Freundlich	R ²	S
Azul de Metileno	$q_{e,am} = 0,0686C_{e,am}^{1,0915}$	0,9852	0,0142
Violeta Cristal	$q_{e,vc} = 0,4235C_{e,vc}^{0,6663}$	0,9807	0,0027
Verde Brilhante	$q_{e,vb} = 0,3576C_{e,vb}^{0,7479}$	0,9905	0,0073
Alaranjado de Metila	$q_{e,al} = 0,0158C_{e,al}^{1,1819}$	0,9786	0,0060
Adsorbato	Modelo Langmuir	R ²	S
Azul de Metileno	$q_{e,am} = \frac{13,2170 \times 0,0067 C_{e,am}}{1 + 0,0067 C_{e,am}}$	0,9548	0,0185
Violeta Cristal	$q_{e,vc} = \frac{29,2539 \times 0,0125 C_{e,vc}}{1 + 0,0125 C_{e,vc}}$	0,9710	0,0850
Verde Brilhante	$q_{e,vb} = \frac{29,2250 \times 0,0091 C_{e,vb}}{1 + 0,0091 C_{e,vb}}$	0,9648	0,0385
Alaranjado de Metila	$q_{e,al} = \frac{10,0565 \times 0,0025 C_{e,al}}{1 + 0,0025 C_{e,al}}$	0,9721	0,0018
Adsorbato	Modelo Redlich-Peterson	R ²	S
Azul de Metileno	$q_{e,am} = \frac{5,5140 \times C_{e,am}}{1 + 64,9108 C_{e,am}^{9,87E-06}}$	0,9628	0,0161
Violeta Cristal	$q_{e,vc} = \frac{14,7774 \times C_{e,vc}}{1 + 34,4517 C_{e,vc}^{0,3270}}$	0,9617	0,0270
Verde Brilhante	$q_{e,vb} = \frac{7,4086 \times C_{e,vb}}{1 + 19,7503 C_{e,vb}^{0,2614}}$	0,9907	0,0074
Alaranjado de Metila	$q_{e,al} = \frac{1,6592 \times C_{e,al}}{1 + 61,5422 C_{e,al}^{0,0374}}$	0,9727	0,0018

Tabela 29: Isotermas para remoção de AM, VC, VB e AL por 2g de casca de mandarina

Adsorbato	Modelo Freundlich	R ²	S
Azul de Metileno	$q_{e,am} = 0,0641C_{e,am}^{1,2132}$	0,9975	0,0015
Violeta Cristal	$q_{e,vc} = 0,1421C_{e,vc}^{1,2009}$	0,9860	0,0059
Verde Brilhante	$q_{e,vb} = 0,1287C_{e,vb}^{1,0357}$	0,9780	0,0083
Alaranjado de Metila	$q_{e,al} = 0,0245C_{e,al}^{1,3433}$	0,9849	0,0040
Adsorbato	Modelo Langmuir	R ²	S
Azul de Metileno	$q_{e,am} = \frac{25,1222 \times 0,0041 C_{e,am}}{1 + 0,0041 C_{e,am}}$	0,9702	0,0133
Violeta Cristal	$q_{e,vc} = \frac{46,9529 \times 0,0038 C_{e,vc}}{1 + 0,0038 C_{e,vc}}$	0,9544	0,0087
Verde Brilhante	$q_{e,vb} = \frac{35,2035 \times 0,0039 C_{e,vb}}{1 + 0,0039 C_{e,vb}}$	0,9605	0,0086
Alaranjado de Metila	$q_{e,al} = \frac{22,7175 \times 0,0022 C_{e,al}}{1 + 0,0022 C_{e,al}}$	0,8969	0,0092
Adsorbato	Modelo Redlich-Peterson	R ²	S
Azul de Metileno	$q_{e,am} = \frac{5,1981 \times C_{e,am}}{1 + 51,4209 C_{e,am}^{0,0002}}$	0,9760	0,0110
Violeta Cristal	$q_{e,vc} = \frac{0,4852 \times C_{e,vc}}{1 + 1,7680 C_{e,vc}^{0,0006}}$	0,9564	0,0084
Verde Brilhante	$q_{e,vb} = \frac{2,6915 \times C_{e,vb}}{1 + 17,9558 C_{e,vb}^{0,0422}}$	0,9590	0,0086
Alaranjado de Metila	$q_{e,al} = \frac{1,3663 \times C_{e,al}}{1 + 20,1645 C_{e,al}^{0,1429}}$	0,8084	0,0142

O fator de separação adimensional (R_L) ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio de Langmuir, obteve-se os valores de 0,9412, 0,9566, 0,9675 e 0,9878 L mg₋₁ para VC, VB, AM e AL, respectivamente, para 1 g de adsorvente. Enquanto para 2 g estimou-se valores de 0,9800 a 0,9891. A modelagem de equilíbrio de Langmuir permitiu a estimativa da capacidade máxima de adsorção do material, um parâmetro central na comparação de materiais. A capacidade máxima de saturação da monocamada do adsorvente determinado pelo ajuste foi de 13,22; 29,23; 29,22 e 10,06 mg de corante (AM, VC, VB e AL) por grama de adsorvente. Pode-se afirmar que a ordem de afinidade definida pelo modelo foi VC > VB > AM > AL.

Comparando a casca de mandarina com os outros materiais lignocelulósicos presentes na Tabela 30, pode-se inferir que a capacidade de adsorção da casca de mandarina é similar ao encontrado na literatura. A capacidade máxima de adsorção encontrada para o corante Violeta Cristal (29,23 mg g⁻¹ - 46,95 mg g⁻¹) sobressaiu-se ao encontrado por Annadurai, Juang e Lee (2002) com utilização de casca de laranja e banana; Os materiais bioadsorventes possuíram diâmetro de 5 mm e não foram utilizados tratamentos de ativação durante a preparação, a massa utilizada para os experimentos de equilíbrio de adsorção foram de 0,1 g com concentração inicial, em torno de, 20 mg L⁻¹. A serragem de *Mansonia* utilizada por Ofomaja (2008) consistia

em partículas com diâmetro de 350 - 150 μm , os experimentos foram conduzidos em concentração inicial de 120 mg L^{-1} e 0,4 g de adsorvente, a capacidade de adsorção obtida foi de 16,11 mg g^{-1} ,

As capacidades máximas de adsorção determinadas para os corantes Alaranjado de Metila (10,06 mg g^{-1} a 22,72 mg g^{-1}) e Azul de Metileno (13,22 mg g^{-1} a 25,12 mg g^{-1}) apresentaram-se próximo a faixa de concentração estimada por Annadurai, Juang e Lee (2002).

Tabela 30: Capacidades máximas de adsorção dos corantes AM, VC, VB e AL por diferentes materiais bioadsorventes

Adsorvente	Corante	q máx (mg g^{-1})	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	Azul de metileno	31,79	(SILVA; OLIVEIRA, 2012)
Casca de arroz	Azul de metileno	40,58	(VADIVELAN; KUMAR, 2005)
Casca de laranja	Azul de metileno	18,60	(ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002)
Casca do maracujá	Azul de metileno	44,70	(PAVAN; DIAS; MAZZOCATO, 2008)
Casca de laranja	Alaranjado de metila	20,50	(ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002)
Casca de banana	Alaranjado de metila	21,00	(ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002)
Serragem de madeira mansonia	Violeta Cristal	16,11	(OFOMAJA, 2008)
Casca de banana	Violeta Cristal	12,2	(ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002)
Casca de laranja	Violeta Cristal	11,50	(ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002)
Casca de batata	Verde Brilhante	1,075	(REHMAN et al., 2011)
Folha de goiabeira	Verde Brilhante	1,173	(REHMAN et al., 2011)

5.6.2 Isoterma de adsorção bicomponente

Os dados de adsorção binária dos corantes estudados foram ajustados aos vários modelos isotérmicos multicomponentes, modelo de Langmuir não modificado, modificado e estendido; O modelo de Freundlich estendido, modelo de Sheindorf-Rebhun-Sheintuch (SRS) e, por fim, modelo de Redlich-Peterson não modificado e modificados. Os valores dos parâmetros dos modelos de adsorção de componentes múltiplos e o valor do desvio (S) entre os valores de q_e experimentais e q_e calculados para todo o conjunto de dados dos corantes são também apresentados nas Tabelas 31 a 34.

O modelo multicomponente não modificado de Langmuir mostra um ajuste fraco ($S=0,7519$) aos dados experimentais para as misturas de AM e VC utilizando 1 g de adsorvente, principalmente no que se refere à explicação do corante VC, onde o modelo só foi capaz de explicar $R^2 = 25,66\%$ do conjunto de dados e apresentou $\chi^2 = 1,4372$. Um comportamento semelhante foi observado para adsorção da mistura

de AL e VB com 1 g de adsorvente, onde a explicação do corante VB ($R^2 = 79,49\%$) demonstrou-se inferior ao corante AL, impactando assim o valor de $S = 0,0766$. Conforme debatido anteriormente, a isoterma de Langmuir não representou satisfatoriamente o comportamento de adsorção dos componentes individuais, portanto, o modelo de Langmuir não modificado também não é capaz de representar o comportamento de adsorção bicomponente, uma vez que é dependente dos parâmetros determinados no modelo de Langmuir monocomponente.

Desta forma, segundo Thakur, Mall e Srivastava(2014) para melhorar a precisão do modelo Langmuir não modificado, foi incorporado um termo de interação (η), sendo este valor função da característica de cada adsorvato e também da concentração do outro adsorvato. Através da inserção de ($\eta_{L,i}$), o ajuste do modelo de Langmuir modificado demonstrou-se mais apropriado, pois aumentou consideravelmente valor de R^2 para ambas as misturas, também, diminuindo os valores de χ^2 e $S = 0,0223$ para AM e VC. De maneira análoga, para a mistura de AL e VB (1 g de adsorvente) observa-se a diminuição do desvio $S = 0,0214$ e χ^2 .

Partindo do mesmo pressuposto, ou seja, fazendo uso de um termo de interação no modelo de Redlich-Peterson modificado, pode-se obter um bom ajuste para a mistura AM e VC ($S = 0,0167$) e a mistura VB e AL ($S = 0,0309$), quando comparado ao modelo de Redlich-Peterson não modificado $S = 2,5345$ e $S = 2,2751$, respectivamente.

O uso do modelo de Langmuir estendido também apresentou uma melhora dos dados de adsorção binária de AM e VC, em relação aos modelos Langmuir modificado, pois conforme Atun et al.(2009), o modelo tem como finalidade considerar a competição no processo adsorptivo, assumindo que todas as moléculas de adsorbato competem pelos mesmos sítios ativos na superfície do adsorvente. A inserção da constante K_i no modelo reflete a afinidade entre casca de mandarina e os corantes no sistema binário.

Verificou-se que o valor de K_i para o AM e o VC é de 0,0087 e 0,0487 L g⁻¹, respectivamente; Enquanto, para AL e VB o valor encontrado foi 0,0028 e 0,0280 L g⁻¹, na devida ordem. Desta forma, pode-se inferir que o corante VC possui maior afinidade pela adsorção em casca de mandarina. Também, pode-se estimar a adsorção máxima de corante (q_{maxEL}) por casca de mandarina, para adsorção binária de AM e VC q_{maxEL} obtido foi 10,7899 mg g⁻¹ que é menor do que a soma das capacidades totais máximas de AM (13,2170 mg g⁻¹) e VC(29,2539 mg g⁻¹) resultantes da adsorção de componente único. De maneira análoga, o valor obtido para q_{maxEL} para adsorção binária de AL e VB foi de 11,0998 mg g⁻¹, também apresentou-se menor do que soma das capacidade máximas dos componentes individuais VB (29,2250 mg g⁻¹) e AL (10,0565 mg g⁻¹). Por esta razão, o modelo Langmuir monocomponente não é capaz de representar os dados de adsorção de componente único como comportamento de adsorção competitiva dos corantes, pois viola o pressuposto básico

de nenhuma interação lateral entre as moléculas de adsorvidas no modelo de Langmuir. Portanto, a adsorção dos corantes em casca de mandarina a partir das misturas binárias pode ser representada.

A adsorção dos corantes sintéticos sobre a casca de mandarina representada pelo modelo de SRS, esta baseada na hipótese que existe uma distribuição exponencial das energias de adsorção disponíveis para cada componente, onde o valor dos parâmetros a_{ij} e a_{ji} aumenta na medida em que o efeito da competição é mais expressiva entre os corantes. Desta forma, pode-se dizer que um valor mais elevado para a_{vbal} sugere que a adsorção do VB sobre a casca de mandarina é mais significativamente afetada pela presença do AL. Realizando a análise estatística no modelo (S, R^2 e χ^2), este não representa satisfatoriamente os dados de adsorção binária.

Tabela 31: Valores dos parâmetros isotérmicos de múltiplos componentes para a remoção simultânea de AM e VC por 1 g de casca de mandarina

Modelo	Langmuir Não Modificado		Redlich - Peterson Não Modificado		Redlich - Peterson Modificado		
	R^2	χ^2	R^2	χ^2	η_{Ri}	R^2	χ^2
Adsorbato							
Azul de Metileno	0,98562	0,0110	0,1877	0,6769	0,5096	0,9718	0,0183
Violeta Cristal	0,25658	1,4372	0,1596	1,8522	0,2440	0,9913	0,0136
S	0,7519		2,5345		0,0167		
Modelo	Langmuir Modificado			Langmuir Estendido			
Adsorbato	η_{Li}	R^2	χ^2	$q_{max,EL}$	K_i	R^2	χ^2
Azul de Metileno	1,0144	0,9899	0,0075	10,7900	0,0087	0,9816	0,0117
Violeta Cristal	0,5897	0,9812	0,0307		0,0487	0,9888	0,0173
S	0,0223				0,0169		
Modelo	SRS						
Adsorbato	a_{ij}	a_{ji}	R^2	χ^2			
Azul de Metileno	1	2,44E-08	0,9689	0,0287			
Violeta Cristal	8,78E-11	1	0,6146	0,4618			
S	0,3703						
Modelo	Freundlich Estendido						
Adsorbato	x_i	y_i	z_i	R^2	χ^2		
Azul de Metileno	2750,0185	2,17E-05	0,0167	0,9908	0,0144		
Violeta Cristal	1,2769	0,5769	4,48E-05	0,6141	0,4630		
S	0,3576						

Tabela 32: Valores dos parâmetros isotérmicos de múltiplos componentes para a remoção simultânea de AL e VB por 1 g de casca de mandarina

Modelo	Langmuir Não Modificado		Redlich - Peterson Não Modificado		Redlich - Peterson Modificado		
	R ²	χ^2	R ²	χ^2	η_{Ri}	R ²	χ^2
Adsorbato Verde Brilhante	0,7949	0,0686	0,1742	0,4321	0,5442	0,9650	0,0130
Alaranjado de metila S	0,9015	0,0713	0,2397	1,1130	0,2455	0,9553	0,0600
		0,0766		2,2751		0,0309	
Modelo	Langmuir Modificado			Langmuir Estendido			
Adsorbato Verde Brilhante	η_{Li}	R ²	χ^2	$q_{max,EL}$	K_i	R ²	χ^2
	0,8350	0,9718	0,0113	11,0998	0,0028	0,9656	0,0123
Alaranjado de metila S	0,8944	0,9728	0,0399		0,0280	0,9621	0,0486
		0,0214			0,0224		
Modelo	SRS						
Adsorbato Verde Brilhante	a_{ij}	a_{ji}	R ²	χ^2			
	1,0000	1,8612	0,9633	0,0338			
Alaranjado de metila S	1,08E-10	1,0000	0,8588	0,1195			
			0,0755				
Modelo	Freundlich Estendido						
Adsorbato Verde Brilhante	x_i	y_i	z_i	R ²	χ^2		
	1,5782	2,5087	2,84E-07	0,8588	0,1195		
Alaranjado de metila S	26,5455	28,3546	0,8711	0,9401	0,0556		
			0,0786				

Considerando que os parâmetros da isoterma de Freundlich estendido baseiam-se nos parâmetros das isotermas monocomponentes, o modelo de Freundlich não proporcionou um bom ajuste ($S = 0,3576$) para a adsorção do AM e VC ($R^2 = 0,6141$ e $\chi^2 = 0,4630$), para a adsorção binária de VB e AL ($R = 0,075$ e $\chi^2 = 1195$) ajuste dos dados para a adsorção do AL e VB ($S = 0,0786$).

O modelo multicomponente não modificado de Langmuir também mostra um ajuste fraco ($S = 1,5218$) aos dados experimentais para adsorção de AM e VC com 2 g de adsorbente, conforme Tabela 33. Do mesmo modo foi observado para adsorção da mistura de AL e VB com 2 g de casca de mandarina valor de $S > 0$. Ambos os grupos binários tiveram um dos componentes explicados de maneira insuficiente ($R_{am}^2 = 0,2052$ e $R_{vb}^2 = 0,5477$) que contribuiu para o aumento dos valores de χ^2 e S . Esses resultados foram atribuídos à insensibilidade do modelo aos efeitos competitivos e interativos que existem em sistemas binários e as características do modelo de Langmuir, que assume um número limitado de sítios de adsorção idênticos (Turabik, 2008;

Leodopoulos et al, 2012). Comportamento análogo foi obtido com o ajuste de Redlich - Peterson não modificado, onde também não se obteve um bom ajuste para a mistura de AM e VC $S = 2,3241$, e a mistura de AL e VB $S = 0,3358$.

Tabela 33: Valores dos parâmetros isotérmicos de múltiplos componentes para a remoção simultânea de AM e VC por 2 g de casca de mandarina

Modelo	Langmuir Não Modificado		Redlich - Peterson Não Modificado		Redlich - Peterson Modificado		
	R^2	χ^2	R^2	χ^2	η_{Ri}	R^2	χ^2
Adsorbato							
Azul de Metileno	0,2052	1,6792	0,2149	1,5999	2,7308	0,9917	0,0079
Violeta Cristal	0,9633	0,0224	0,2457	1,5168	0,0510	0,9776	0,0184
S	1,4561		2,3241		0,0056		
Modelo	Langmuir Modificado			Langmuir Estendido			
Adsorbato	η_{Li}	R^2	χ^2	$q_{max,EL}$	K_i	R^2	χ^2
Azul de Metileno	2,8487	0,9930	0,0066	31,0492	1,16E-03	0,9932	0,0064
Violeta Cristal	0,9831	0,9761	0,0176		5,81E-03	0,9759	0,0175
S	0,0057		0,0057				
Modelo	SRS						
Adsorbato	a_{ij}	a_{ji}	R^2	χ^2			
Azul de Metileno	1	9,37E-09	0,5588	1,7845			
Violeta Cristal	1,81E-06	1	0,9727	0,0655			
S	1,7591						
Modelo	Freundlich Estendido						
Adsorbato	x_i	y_i	z_i	R^2	χ^2		
Azul de Metileno	153,8145	153,1369	1,5426	0,5588	1,7845		
Violeta Cristal	2675,5010	0,2994	4,72E-04	0,9725	0,0658		
S	1,7590						

Através da inserção de η , os ajustes dos modelos de Langmuir e Redlich - Peterson modificados demonstraram-se mais apropriados, pois aumentaram consideravelmente os valores de R^2 para ambos os modelos. Os valores obtidos de $S = 0,0057$ para AM e VC, e $S = 0,0142$ para AL e VB, ambos para o Langmuir modificado, tornam o modelo significativamente favorável para representar a adsorção em casca de mandarina. Para Redlich-Peterson modificado os valores do desvio também diminuiu, $S = 0,0056$ para AM e VC, enquanto para AL e VB, $S = 0,0211$.

Para o modelo de Langmuir estendido obteve-se baixos valores de desvio (S) e pode-se estimar a capacidade máxima de adsorção ($q_{max,EL}$) para 2 g de casca. Para adsorção binária de AM e VC $q_{max,EL}$ obtido foi 31,0492 mg g⁻¹ que é menor do que a soma das capacidades totais máximas de AM (25,1222 mg g⁻¹) e VC (46,9529 mg

Tabela 34: Valores dos parâmetros isotérmicos de múltiplos componentes para a remoção simultânea de AL e VB por 2 g de casca de mandarina

Modelo	Langmuir Não Modificado		Redlich - Peterson Não Modificado		Redlich - Peterson Modificado		
	R ²	χ ²	R ²	χ ²	η _{Ri}	R ²	χ ²
Adsorbato Verde Brilhante	0,5477	0,2922	0,9430	0,0146	0,9054	0,9823	0,0069
Alaranjado de metila S	0,8882	0,0589	0,3002	1,6463	0,4187	0,8010	0,0817
	0,1496		0,3358		0,0211		
Modelo	Langmuir Modificado			Langmuir Estendido			
Adsorbato Verde Brilhante	η _{Li}	R ²	χ ²	q _{max,EL}	K _i	R ²	χ ²
Alaranjado de metila S	1,5819	0,9818	0,0057	25,0981	1,23E-03	0,9782	0,0069
	1,0074	0,8920	0,0575		5,40E-03	0,8898	0,0575
		0,0142			0,0145		
Modelo	SRS						
Adsorbato Verde Brilhante	a _{ij}	a _{ji}	R ²	χ ²			
Alaranjado de metila S	1	1,11E-11	0,6553	0,4333			
	9,31E-10	1	0,9307	0,0492			
			0,2964				
Modelo	Freundlich Estendido						
Adsorbato Verde Brilhante	x _i	y _i	z _i	R ²	χ ²		
Alaranjado de metila S	4,2136	4,1182	2,3874	0,9845	0,0102		
	28,9344	28,9159	1,6395	0,6553	0,4333		
			0,2892				

g⁻¹) resultantes da adsorção de componente único. De maneira análoga, o valor obtido para q_{max,EL} para adsorção binária de AL e VB foi de 25,0981 mg g⁻¹, também apresentou-se menor do que soma das capacidade maxims dos componentes individuais VB (35,2035 mg g⁻¹) e AL (22,7175 mg g⁻¹). Considerando a hipótese do modelo, parece que os corantes competem pelos mesmos locais de adsorção na casca. Assim, a o modelo de Langmuir, que supõe sobreposição de sítios para diferentes adsorvatos, consegue representar os dados isotérmicos. Os modelos de SRS e Freundlich Estendido, não se mostraram adequados para representar os conjuntos da adsorção binária.

Uma comparação geral dos valores de S, R² e χ² para aos diferentes modelos isotérmicos, mostra que os modelos de Langmuir modificado, Langmuir estendido e Redlich-Peterson modificado foram os modelos que se demonstraram adequados para ajustar os dados de equilíbrio de adsorção experimental das misturas binárias em diferentes quantidades de casca de mandarina.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, a casca de mandarina, resíduo agroindustrial foi avaliada como bioadsorvente do corante Azul de Metileno, Violeta Cristal, Verde Brilhante e Alaranjado de Metila em solução aquosa. Para tal, foi necessária aplicação da metodologia de calibração multivariada para eliminar a perturbação causada pela solução da casca durante a cinética de adsorção dos corantes sintéticos e, posteriormente, para quantificação da concentração dos corantes sintéticos.

O espectro infravermelho da casca de mandarina mostrou que um pico em 3398 cm^{-1} está relacionado alongamento de grupos OH, esta é atribuída a presença de pectina, celulose, água, hemicelulose e lignina, principais constituintes de subprodutos agrícolas. Também, foi indentificada banda em 2920 cm^{-1} atribuída ao estiramento -CH-OH, -CH-, -CH₂-, característico da estrutura da celulose e ácido péptico.

A área específica determinada para o material foi de $0,9632\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. A isoterma identificada pelo método BDDT é correspondente ao tipo II, a qual corresponde à cobertura completa de uma monocamada. Constatou-se que a adsorção não é influenciada pelo volume do poro, pois os corantes adsorvidos com maior eficiência foram os que apresentaram maior volume e massa molar.

Durante a calibração multivariada constatou-se que o modelo contendo todo o conjunto de amostras de calibração, apresentava regiões de saturação que interferiam na determinação das concentrações das amostras testes menores que 15 mg L^{-1} . Deste modo, optou-se por criar novos modelos que excluía esta região, assim representaram melhor a faixa de concentração da amostra. Os modelos gerados apresentaram capacidade de previsão satisfatória, com valores de R^2 acima ou muito próximos de 0,99. Os valores de RMSEC e RMSEP para os modelos de calibração variaram de 0,1 a 1 mg L^{-1} .

A metodologia de calibração multivariada empregada para obtenção da concentração das misturas binárias de corantes sintéticos também foram satisfatórios. Os modelos gerados apresentaram capacidade de previsão com valores de R^2 , em torno de, 0,99. Os valores de RMSEC e RMSEP para os modelos de calibração variaram de 0,10 a $0,96\text{ mg L}^{-1}$.

Para o estudo cinético em sistema estático foi encontrado que o tempo de equilíbrio para as soluções se estabelece em 180 min para as misturas de VC e VB, e em 240 min para AM e AL. Sendo os dados ajustados pelo modelo de pseudosegunda ordem. Quanto à eficiência na remoção, o adsorvente apresentou melhor remoção para o corante Violeta Cristal, apresentando eficiência de 94% para 1g e 88% para 2g. Independentemente da quantidade de adsorvente utilizada demonstrou-se o mais competitivo para adsorção, este fato pode estar ligado à interação com a superfície do material, massa molar e a solubilidade do composto. Dois modelos cinéticos foram testados para ajustar os dados experimentais, sendo que o melhor foi o modelo de pseudo segunda ordem.

Os experimentos de equilíbrio dos corantes sintéticos AM, VC, VB e AL, conduzidos individualmente, foram melhor interpretados pelo modelo de Freundlich, caracterizando que a superfície do adsorvente é altamente heterogênea, e que há diferença de adsorção entre os sítios da mesma. A capacidade máxima de adsorção dos corantes AM, VC, VB e AL em soluções individuais, determinadas com o modelo de Langmuir, forneceu capacidades máximas de saturação da monocamada (13,22, 29,25, 29,22 e 10,06 mg g⁻¹) para 1 g e (25,12, 46,95, 35,20 e 22,72 mg g⁻¹) para 2 g, os intervalos apresentados estão próximos ao relatado em literatura. A diferença entre os valores foi atribuída às características das moléculas dos corantes. Através da análise do modelo de Redlich-Peterson, pode-se ratificar que análise monocomponente é governada pela isoterma de Freundlich.

Em relação aos sistemas binários conclui-se que foram ajustados por vários modelos isotérmicos multicomponentes; Na adsorção multicomponente foi verificado que a presença de um segundo componente na mistura reduz a capacidade máxima adsorptiva, o que evidencia a competitividade entre os compostos. Os modelos que melhor representaram os dados foram aqueles que levam em consideração a presença das espécies dos componentes em solução. Em uma análise geral os modelos de Langmuir modificado, Langmuir estendido e Redlich-Peterson modificado foram os modelos que melhor representaram os dados de adsorção bicomponente em casca de mandarina.

O conjunto de resultados apresentados neste trabalho indicam a casca de mandarina como um adsorvente alternativo de baixo custo com grande potencial para remoção dos corantes violeta cristal e verde brilhante. Embora, apresente como limitação a liberação de corante natural, pode-se contorná-la com o emprego da calibração multivariada para quantificação de concentração.

REFERÊNCIAS

ABDALLAH, R.; TAHA, S. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by non-viable *Aspergillus fumigatus*. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v.195/196, p.69–76, 2012.

ABDI, S. B. Panorama Setorial Textil e Confecção. **Relatório Técnico**, [S.l.], v.1, p.10–25, 2008.

ABIQUIM. Acessado: 14-08-2016, <http://www.abiquim.org.br/>.

AL-ANBER, Z. Defatted jojoba for the removal of methylene blue from aqueous solution: thermodynamic and kinetic studies. **Desalination**, Amsterdã, Holanda, v.276, p.169–174, 2011.

AL-DEGS, Y.; SWEILEH, J. A. Simultaneous determination of five commercial cationic dyes in stream waters using diatomite solid-phase extractant and multivariate calibration. **Arabian Journal of Chemistry**, [S.l.], v.5, p.219–224, 2012.

ALENCAR, W. S.; ACAYANKA, E.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; SOUZA, F. E. de; LA-MEIRA, J.; ALVES, C. N. Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v.209, p.577 – 588, 2012.

ALLEGRI, F.; OLIVIERI, A. C. A new and efficient variable selection algorithm based on ant colony optimization. Applications to near infrared spectroscopy/partial least-squares analysis. **Analytica Chimica Acta**, [S.l.], v.699, p.18–25, 2011.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.55, p.69–76, 1998.

ALTINDAL, A.; CAN, N.; ÖMÜR, B. C. Modeling of heavy metal ion adsorption isotherms onto metallophthalocyanine film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S.l.], v.237, p.953–961, 2016.

ANBIA, M.; SALEHI, S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. **Dyes and Pigments**, [S.l.], v.94, p.1–9, 2012.

ANNADURAI, G.; JUANG, R.-S.; LEE, D.-J. Use of Cellulose-Based Wastes for Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.B92, p.263–274, 2002.

ASGHAR, H. M. A. Wastewater treatment by adsorption with electrochemical regeneration using graphite-based adsorbents. **Desalination**, New York, USA, v.42, p.797–807, 2012.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. d. **Físico-química**. 8.ed. [S.l.]: LTC, 2008. 427p. v.2.

ATUN, G.; TUNÇAY, M.; HISARLI, G.; TALMAN, R.; HOŞGÖRMEZ, H. Adsorption equilibria between dye and surfactant in single and binary systems onto geological materials. **Applied Clay Science**, [S.l.], v.45, n.4, p.254 – 261, 2009.

BEEBE, K. R.; KOWALSKI, B. R. An introduction to multivariate calibration and analysis. **American Chemical Society**, [S.l.], v.59, p.1007A–1017A, 1987.

BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo**. 2006. Dissertação — Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BORBA, C. E. e. a. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. **Engevista**, [S.l.], v.14, p.135–142, 2012.

BOTREL, B. M. C. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais na adsorção do corante azul de metileno** : aliança favorável entre viabilidade econômica e desenvolvimento sustentável. 2013. 81p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) — Universidade Federal de Lavras, Lavras, Brasil.

BOUMEDIENE, A. M.; BENAISA, A. H.; GEORGE, B.; MOLINA, S.; MERLIN, A. Characterization of two cellulosic waste materials (orange and almond peels) and their use for the removal of methylene blue from aqueous solutions. **Maderas. Ciencia y tecnología**, [S.l.], v.17, p.69 – 84, 01 2015.

CALVETE, T. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **J. Environ. Manage**, [S.l.], p.1695–1706, 2010.

CALVETE, T. Casca de pinhão, in *Natura e Carvão ativo, Adsorventes para Remoção de Corantes em Efluentes Aquosos*. **Environmental Monitoring and Assessment**, Porto Alegre, 2011.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma alcól fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. 2011. Dissertação (Tecnologia em Alimentos) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná.

CARRETA, T. d. O. **Avaliação do potencial das casca de Maracujá amarelo e de mexerica como biossorventes de metais pesados**. 2010. 64p. Dissertação de Mestrado (Graduação em Química) — Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Brasil.

CHAO, H.-P.; CHANG, C.-C.; NIEVA, A. Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.l.], v.20, n.5, p.3408 – 3414, 2014.

CHUNG, K.-T. The significance of azo-reduction in the mutagenesis and carcinogenesis of azo dyes. **Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology**, [S.l.], v.114, n.3, p.269 – 281, 1983.

CLARK, H. L. M. **Remoção de Fenilalanina por Adsorvente Produzido a partir da Torta Prensada de Grãos Defeituosos de Café**. 2010. 115p. Dissertação de Mestrado (Ciência de Alimentos) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

CONSTANTIN, M. Removal of anionic dyes from aqueous solutions by an ion-exchanger based on pullulan microspheres. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.91, p.74–84, 2013.

CORRER, C. J. **An introduction to multivariate calibration and analysis**. **Anal Chem**. 2004. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná.

CURBELO, F. D. S. **Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos**. 2006. 190p. Tese de Doutorado (Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.

DERMIBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, [S.l.], v.50, p.2782–2801, 2009.

DING, F.; LI, X.-N.; DIAO, J.-X.; SUN, Y.; ZHANG, L.; MA, L.; YANG, X.-L.; ZHANG, L.; SUN, Y. Potential toxicity and affinity of triphenylmethane dye malachite green to lysozyme. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.l.], v.78, p.41–49, apr 2012.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas.** 2005. 224p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

DURAL, M. U. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceânica (L.) dead leaves: kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdã, Holanda, v.1, p.77–85, 2011.

FERNÁNDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; M., C. P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. **Trends in Analytical Chemistry**, [S.I.], v.29, 2010.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A.; MELGO, M.; VOLPE, P. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, [S.I.], v.22, p.724–731, 1999.

FERRÃO, M. F. Determinação simultânea dos teores de cinza e proteína em farinha de trigo empregando NIR-PLS e DRIFT-PLS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [S.I.], v.24, p.333–340, 2004.

FOUST, S. A. **Princípios das Operações Unitárias.** Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Physikalisch Chemie**, Amsterdã, Holanda, v.57, p.384–410, 1907.

FRITZ, W.; SCHLUENDER, E.-U. Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v.29, n.5, p.1279–1282, 1974.

GAUTAM, K. S.; SUSMITA, S. G.; KRISHNA, G. B. Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension. **Journal of Environmental Management**, [S.I.], v.171, p.1–10, 2016.

GELADI, P. Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. **Spectrochimica Acta Part B**, [S.I.], v.58, p.767–782, 2003.

GHOLAMI, M.; VARDINI, M. T.; MAHDAVINIA, G. Investigation of the effect of magnetic particles on the Crystal Violet adsorption onto a novel nanocomposite based on carrageenan-g-poly(methacrylic acid). **Carbohydrate Polymers**, [S.I.], v.136, p.772–781, 2016.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of Chemical Society**, [S.I.], v.1, p.3973–3993, 1960.

GOLDER, A.; SAMANTA, A.; RAY, S. Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent? Sludge generated in removal of heavy metal by electro-coagulation. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v.122, n.1, p.107 – 115, 2006.

GUARATINI, C.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, Brasil, v.25, p.71–78, 2000.

GUPTA, V.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Journal of Environmental Management**, [S.l.], v.90, p.2313–2342, 2009.

HAMEED, B.; MAHMOUD, D.; AHMAD, A. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v.316, n.1-3, p.78–84, 2008.

HAN, R.; ZOU, W.; YU, W.; CHENG, S.; WANG, Y.; SHI, J. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.141, n.1, p.156 – 162, 2007.

HAQUE, E.; JUN, J. W.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.185, n.1, p.507 – 511, 2011.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HARYNUK, J. J.; MATA, A. P. de la; SINKOV, N. A. **Application of Chemometrics to the Interpretation of Analytical Separations Data**. 1.ed. [S.l.]: Chemometrics in Practical Applications, 2012. 326p. v.1.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto shapgnum moss peat. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S.l.], v.34, p.753–743, 2000.

HONORATO, A. C. e. a. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Scientia Plena**, [S.l.], v.19, p.705–710, 2015.

IBGE. Acessado: 20-08-2016, <http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/>.

KARUNA, R. T.; LEE, V. S.; PRASITWATTANEWEREE, S.; GRUDPAN, K. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Food Colorants Employing Multivariate Calibration Methods. **CMU. J. Nat. Sci.**, [S.l.], v.12, p.163–175, 2013.

KISMIR, Y.; AROGUZ, A. Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklikent mud. **Chemical Engineering Journal**, New York, v.172, p.199–206, 2011.

KUMAR, A.; PRASAD, B.; MISHRA, I. Isotherm and kinetics study for acrylic acid removal using powdered activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.176, n.1?3, p.774 – 783, 2010.

KURNIAWAN, A. Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin-bentonite: revisited of extended Langmuir model. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, Holanda, v.189/190, p.264–274, 2012.

LEODOPOULOS, C.; DOULIA, D.; GIMOUHOPOULOS, K.; TRIANTIS, T. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. **Applied Clay Science**, [S.l.], v.70, p.84 – 90, 2012.

LUZ, A. D. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos btx multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. 2012. Tese de doutorado — Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Santa Catarina.

MENEGAZZI, J. B. **Oxidação eletroquímica de corantes e efluentes têxteis**. 1997. 34p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) — Fundação Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, Santa Catarina, Brasil.

MIDDEA, A. Synthesis and characterization of magnetic palygorskite nanoparticles and their application on methylene blue remotion from water. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v.346, p.232–239, 2015.

MITTAL, A.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; MITTAL, J.; KURUP, L. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.148, n.1?2, p.229 – 240, 2007.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, V. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v.343, p.463–473, 2010.

MOREIRA, J. C. e. a. Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. **Ciência e saúde coletiva**, [S.l.], v.7, 2002.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M. D.; SELVI, K.; BEGUM, R. A.; VANATHI, T.; YAMUNA, R. T. Waste cair Pith a Potencial Biomass for the Treatment of Dyeing Wastewaters. **Biomass e Energy**, [S.l.], v.21, p.477–483, 2001.

NASCIMENTO, R. F. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [S.l.]: Imprensa Universitária, 2014. 256p.

NEBOT, C.; GIBB, S. W.; BOYD, K. G. Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, [S.l.], v.598, p.87–94, 2007.

NEMR A, E. e. a. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. Elsevier B.V. **Desalination**, [S.l.], v.238, p.210–232, 2009.

NEVES, A. C. d. O. **Espectroscopia no infravermelho próximo e método de calibração multivariada aplicados à determinação simultânea de parâmetros bioquímicos em plasma sanguíneo**. 2013. 1p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte.

ODILIO, s.; EDMUNDO, H. Considerações sobre o mercado das tangerinas. **Journal**, Curitiba, v.1, p.1–8, 2000.

OFOMAJA, A. E. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v.143, n.1-3, p.85–95, 2008.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; ALVES, T. M.; ROCHA, S. D. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.155, n.3, p.507 – 512, 2008.

ÇORUH, S.; GEYIKÇI, F.; NURI, O. E. Dye removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Fly Ash. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v.78, p.41–49, 2012.

OXISPRING, D. A. Decolourisation and metabolism of the reactive textile dye, Remazol Black B, by an immobilized microbial consortium. **Biotechnology Letters**, Dordrecht, Holanda, v.18, p.527–530, 1996.

PAVAN, F. A.; LIMA, I. S.; C. LIMA Éder; AIROLDI, C.; GUSHIKEM, Y. Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.137, n.1, p.527 – 533, 2006.

PAVAN, F.; DIAS, S.; MAZZOCATO, A. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.150, p.703–712, 2008.

PEREIRA. **Avaliação da sustentabilidade ampliada de produtos agroindustriais. estudo de caso: suco de laranja e etanol**. 2008. Dissertação de mestrado — UNICAMP, São Paulo.

POPPI, J. R. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. **Química Nova**, [S.l.], v.36, p.1057–1065, 2013.

RAFATULLAH, M. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.177, p.70–80, 2010.

RAJESHWARISIVARAJ, N. C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Manage**, n, v.21, p.105–110, 2001.

RAO, M. M.; RAMESH, A.; RAO, G. P.; SESHIAIAH, K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba Pentandra hulls. **Journal Hazardous Materials**, n, v.129, p.123–129, 2006.

REDLICH, O.; PETERSON, D. A useful adsorption isotherm. **Journal Phys. Chem.**, [S.l.], v.63, p.1024, 1959.

REHMAN, M. S. U.; MUNIR, M.; ASHFAQ, M.; RASHID, N.; NAZAR, M. F.; DANISH, M.; HAN, J.-I. Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v.228, p.54–62, jul 2013.

REHMAN, R.; ABBAS, A.; AYUB, A.; AIN, Q. ul; SALMAN, M.; MAHMUD, T.; SHAFIQUE, U.; ZAMAN, W. uz. COMPARATIVE STUDY OF BRILLIANT GREEN DYE ADSORPTION FROM WATER BY RADISH PEELS, JAMUN STEM AND COAL. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, [S.l.], v.10, n.7, p.2531 – 2543, 2011.

REIF, R. e. a. Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. **Desalination**, [S.l.], v.221, p.511–517, 2008.

ROOSTAEI, N.; TEZEL, F. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**, [S.l.], v.70, n.2, p.157 – 164, 2004.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. **John Wiley and Sons**, New York, v.432, 1984.

SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.179, n.1?3, p.564 – 572, 2010.

SALLEH, M.; MAHMOUD, D.; KARIM, W.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes. A comprehensive review. **Desalination**, Amsterdã, Holanda, v.280, p.1–13, 2011.

SAMMARTINO, M. P. e. a. Ecopharmacology: Deliberated or casual dispersion of pharmaceutical principles, phytosanitary, personal health care and veterinary products in environment needs a multivariate analysis or expert systems for the control, the measure and the remediation. **Microchemical Journal**, [S.l.], v.88, p.201–209, 2008.

SCHMAL, M. Cinética e reatores: aplicação na engenharia química. **Engenho de Dentro: Synergia**, [S.l.], v.129, p.572, 2010.

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; SUBBURAAM, C. Liquid phase adsorption of crystal violet on to activated carbons derived from male flowers of coconut tree. **J. Hazard. Mater**, [S.l.], v.136, p.800–808, 2010.

SERENO, M. L. **Avaliação da tolerância da Cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) a metais pesados**: expressão dos genes de Metalotioneína. 2004. Dissertação — Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environmental Monitoring and Assessment**, Amsterdam, Holanda, v.183, p.151–195, 2011.

SHETTY, N.; GISLUM, R. Quantification of fruct an concentration in grasses using NIR spectroscopy and PLSR. **Field Crops Research**, [S.l.], v.120, p.31–37, 2011.

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

SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, [S.l.], v.21, n.1, p.105 – 110, 2001.

SORENSEN, S. B. Safe Access to safe water in low income countries: water fetching in current times. **Social Science e Medicine**, New York, US, v.9, p.1522–1526, 2011.

SOUZA, A. M. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. **Quimica Nova**, [S.l.], v.36, p.1057–1065, 2013.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v.117, n.1, p.79–91, 2006.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.I.], v.312, n.2?3, p.172 – 184, 2008.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potencial adsorbents for sequestering heavy metal from aqueous solutions. A review. **Bioresource Technology**, [S.I.], v.99, p.6017–6027, 2008.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Kodansha, 1990.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorbentes naturais: Potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Revista Analytica**, n, v.4, p.25–31, 2003.

TAVLIEVA, M. P.; GENIEVA, S. D.; GEORGIEVA, V. G.; VLAEV, L. T. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.409, p.112–122, 2013.

TEHRANI, M. S.; ZARE-DORABEI, R. Competitive removal of hazardous dyes from aqueous solution by MIL-68(Al): Derivative spectrophotometric method and response surface methodology approach. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.I.], v.160, p.8 – 18, 2016.

THAKUR, C.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Competitive adsorption of phenol and resorcinol onto rice husk ash. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, [S.I.], v.48, n.1, p.60–70, 2014.

THOMAS, K. V. e. a. Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. **Analytica Chimica Acta**, [S.I.], v.9, p.1410–1418, 2007.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ F. AND ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, [S.I.], v.9-10, p.1051–1069, 2015.

VADIVELAN, V. E.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Biomass e Energy**, [S.I.], v.286, p.90–100, 2005.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbents. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, [S.I.], v.20, p.228–238, 1974.

WONG, S.; BIOLETTI, R. Carbon Dioxide Separation Technologies. **Alberta Research Council**, Edmonton, Alberta, Canadá, 2002.

WU, X. Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v.180, p.91–98, 2012.

YANG, R. T. Gas Separation by Adsorption Processes. **Butterworths.**, [S.l.], v.63, p.n, 1987.

ZHANG, W. Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v.168, p.1120–1127, 2011.