

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA DE MATERIAIS

AUGUSTO CEZAR DOTTA FILHO

**CAPIM-ANNONI (*Eragrostis plana* Nees) *in natura* PARA REMOÇÃO DO CORANTE
VIOLETA DE METILA 10B DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Bagé
2017

AUGUSTO CEZAR DOTTA FILHO

**CAPIM-ANNONI (*Eragrostis plana* Nees) *in natura* PARA REMOÇÃO DO CORANTE
VIOLETA DE METILA 10B DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação de Mestrado apresentado ao curso de Pós-Graduação em Engenharias da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia – Tecnologia de Materiais.

Orientador: Dr. Flávio André Pavan.

Coorientador (a): Dr^a Ana Cristina Mazzocato

Bagé

2017

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

D243c Dotta Filho, Augusto Cezar
Capim-annoni (Eragrostis plana Nees) in natura para remoção
do corante Violeta de Metila 10B de solução aquosa / Augusto
Cezar Dotta Filho.
82 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2017.
"Orientação: Flávio André Pavan".

1. Tratamento de Efluentes Industriais Coloridos. 2.
Adsorção. I. Título.

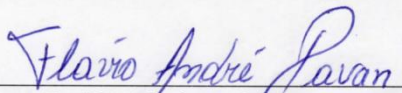
AUGUSTO CEZAR DOTTA FILHO

**CAPIM-ANNONI (*Eragrostis plana* Ness) *in natura* PARA REMOÇÃO DO
CORANTE VIOLETA DE METILA 10B DE SOLUÇÃO AQUOSA**

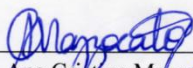
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Engenharias da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharias.

Área de concentração: Tecnologia de Materiais.

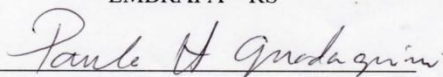
Dissertação defendida e aprovada em: 17 de março de 2017.



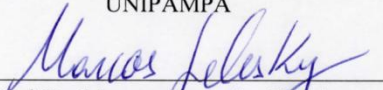
Prof. Dr. Flávio André Pavan
Orientador
UNIPAMPA



Dr.^a Ana Cristina Mazzocato
Coorientador (a)
EMBRAPA – RS



Prof. Dr. Paulo Henrique Guadagnini
UNIPAMPA



Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky
FURG

A primazia deste trabalho é dedicada ao Único Deus e Senhor Jesus Cristo, que me abençoou com este Mestrado. Aos demais familiares, amigos, colegas e professores o meu sincero muito obrigado, pois foram de substancial importância para realização e sucesso deste trabalho.

AGRADECIMENTOS:

Ao Senhor Jesus Cristo e a sua grande fidelidade expressa em sua Palavra: “*Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos*” (Provérbios 16-3, NVI-P).

À minha estimada mãe Maria Helena que incansavelmente me apoiou neste percurso, sempre com palavras de ânimo e conforto. De igual modo, a minha avó Maria Catharina que esteve sempre ao meu lado me incentivando aos estudos.

Ao professor Flávio André Pavan pelas imensuráveis aprendizagens neste período, como também a sua paciência e diligência para prontamente me subsidiar com seus sábios ensinamentos. À professora Ana Cristina Mazzocato pelas importantes contribuições ao trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo apoio financeiro, que foi de suma importância para manutenção e custeio das viagens a cidade de Bagé para realização das etapas experimentais deste trabalho. Deus abençoe a todos.

RESUMO

No presente trabalho foi empregado o capim-annoni (CA) *in natura* como bioissorvente para remoção do corante Violeta de Metila 10B (VM 10B) de solução aquosa. O capim-annoni foi preparado e caracterizado utilizando as seguintes técnicas analíticas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Infravermelho (ATR-FTIR), Método B.E.T (Brunauer, Emmet e Teller) e B.J.H (Barret, Joyner e Halenda), Extração Soxhlet e Método de Boehm. A influência dos parâmetros concentração mássica de bioissorvente, pH da solução, tempo de contato e concentração inicial do corante, velocidade de agitação do sistema e temperatura foram usados para investigar as condições experimentais ideais para adsorção entre corante/bioissorvente. Os resultados mostram que com 150,0 mg de CA, pH da solução em 8,0, tempo de contato de 180 min. e velocidade de agitação de 100 rpm obteve-se condições mais favoráveis de adsorção. A cinética de adsorção do VM 10B no CA foi investigada utilizando os modelos cinéticos clássicos de Pseudoprimeira Ordem e Pseudossegunda Ordem. O Modelo de Pseudossegunda Ordem foi o que forneceu melhor ajuste aos dados experimentais. O Modelo de Isotherma de Sips foi o mais adequado para descrever o mecanismo de adsorção apresentando os menores valores para o parâmetro estatístico Função erro (F_{error}) e os valores mais próximos da unidade para o coeficiente de determinação (R^2). A capacidade máxima de adsorção obtido através do modelo de Sips foi de 76, 20 mg g⁻¹ em temperatura de 60 °C. Os Estudos de Dessorção do VM 10B no CA mostram que é possível regenerar o bioissorvente de forma satisfatória empregando ácido acético 1,0 mol L⁻¹ como eluente. Estudos termodinâmicos mostram que a adsorção do VM 10B no CA é um processo endotérmico, espontâneo e regido por um mecanismo de Fisissorção. A aplicação do CA na remoção do VM 10B de efluentes têxteis simulados foi satisfatória mostrando que o mesmo pode ser utilizado no tratamento de águas industriais coloridas.

Palavras-chave: bioissorvente; capim-annoni; violeta de metila 10B; efluentes.

ABSTRACT

In the present work South African Lovegrass (CA) was used *in natura* as biosorbent in order to remove the dye Methyl Violet 10B (VM 10B) of the aqueous solution. The following analytical techniques were used to prepare and characterized the CA in question: Scanning Electron Microscopy (SEM), Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR), B.E.T Method (Brunauer, Emmet and Teller) and B.J.H (Barret, Joyner and Halenda), Soxhlet Extraction and Boehm Method. To investigate the ideal experimental conditions for adsorption between dye and biosorbent, the influence of the biosorbent mass concentration, pH solution, contact time and initial dye concentration, stirring speed and temperature were used. Results show that with 150.0 mg CA, pH solution 8.0, contact time of 180 min. and stirring speed at 100 rpm presented adsorption conditions that were more favorable. The adsorption kinetic of VM 10B in CA was investigated using the classical kinetic models of pseudo-first and pseudo-second-orders. The pseudo-second-order was found to provide the best adjustment to the experimental data. Sips Isothermal Model has proven to be the most adequate to describe the adsorption mechanism presenting the smallest values for the statistical parameter Error Function (erf) and the closest values of the unit for the coefficient of determination (R^2). The maximum adsorption capacity obtained through the Sips model was 76.20 mg g^{-1} at $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Desorption Studies of VM 10B in CA show that it is possible to regenerate the biosorbent satisfactorily using 1.0 mol L^{-1} acetic acid as an eluent. Thermodynamic studies show that adsorption of VM 10B in CA is an endothermic process, spontaneous and commanded by a physical adsorption mechanism. The application of CA in the removal of the VM 10B from simulated textile effluents was satisfactory showing that it can be used to treat colored industrial waters.

Keywords: biosorbent; South African Lovegrass; Methyl violet; effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - touceiras de capim-annoni	6
Figura 2 - capim-annoni no campo nativo.....	6
Figura 3 - Álcoois precursores da Lignina: a) álcool coniferílico b) álcool sinapílico c) álcool p-cumárico.....	8
Figura 4 - Dímero de Celulose unido por ligação glicosídica β 1-4.....	9
Figura 5 - Componentes Químicos da Hemicelulose	10
Figura 6 - Estrutura Química do corante Violeta de Metila 10B	13
Figura 7 - Molécula Tridimensional do corante Violeta de Metila 10B	14
Figura 8 - capim-annoni (a) antes e (b) após a adsorção do VM10B.....	20
Figura 9 - Curva Analítica do corante VM 10B em solução aquosa.....	31
Figura 10 - pH no ponto de carga zero do capim-annoni.....	33
Figura 11 - Isotermas de Adsorção/dessorção de Nitrogênio.....	35
Figura 12 - Fotomicrografia eletrônica do capim-annoni antes (a) e após (b) a adsorção do VM 10B (amplitude de 1500 x)	36
Figura 13- Espectroscopia na região de Infravermelho do capim-annoni: (a) antes e (b) após a adsorção do VM 10B	39
Figura 14 - Perfis das curvas TGA/DTA do CA.....	40
Figura 15 - Estudo do efeito da concentração mássica de biossorvente na adsorção do VM 10B no CA	42
Figura 16 - Estudo do efeito do pH da solução na adsorção do VM 10B no CA.....	43
Figura 17 - Estudo do efeito do tempo de contato e concentração inicial do corante na adsorção do VM 10B no CA.....	44
Figura 18 - Estudo do efeito da velocidade de agitação na adsorção do VM 10B no CA	45
Figura 19 - Perfis das curvas de cinética de adsorção do VM 10B no CA: pH da solução 8,0, 150,0 mg de biossorvente, tempo de contato 180 min., velocidade de agitação em 100 rpm e temperatura de 25 °C.....	48
Figura 20 - Perfis das curvas de cinética de adsorção do VM 10B no CA: pH da solução 8,0, 150,0 mg de biossorvente, tempo de contato 180 min., velocidade de agitação em 100 rpm e temperatura de 25 °C.....	49
Figura 21 - Perfis das curvas de cinética de adsorção do VM 10B no CA: pH da solução 8,0, 150,0 mg de biossorvente, tempo de contato 180 min., velocidade de agitação em 100 rpm e temperatura de 25 °C.....	49
Figura 22 - Isotermas empregadas para ajuste dos resultados experimentais	50

Figura 23 - Perfil das Isotermas de adsorção de Sips para as temperaturas de 25 °c, 30 °c, 40°c e 60 °c, pHda solução 8,0, 150,0 mg de CA, tempo de contato 180 mim., velocidade de agitação 100rpm.	52
Figura 24 - Espectro UV-Vis. do processo de adsorção utilizando CA no Efluente Simulado A	53
Figura 25 - Espectro UV-Vis. do processo de adsorção utilizando CA no Efluente Simulado B.....	53
Figura 26 - Mecanismo proposto para interação entre o VM 10B e o CA.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições experimentais otimizadas de adsorção do VM 10B no CA.....	28
Tabela 2 - Eluentes e suas respectivas concentrações molares	29
Tabela 3 - Composição química dos Efluentes A e B	30
Tabela 4 – Composição Química do capim-annoni	34
Tabela 5 - Características Físicas e Químicas do capim-annoni	37
Tabela 6 - Estudos de Dessorção.....	46
Tabela 7 - Parâmetros Cinéticos de Adsorção.....	48
Tabela 8 - Parâmetros de Equilíbrio.....	51
Tabela 9- Parâmetros Termodinâmicos.....	55

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ATR – Refletância Total Atenuada

B.E.T - (Brunauer, Emmet e Teller)

B.J.H - (Barret, Joyner e Halenda)

CA – Capim-annoni

D_i – diâmetro da peneira i

D_{i-1} - diâmetro da peneira anterior à peneira i

D_i – Diâmetro médio de partículas (mm)

d_{ps} – diâmetro médio de *Sauter* (mm)

DTA – Análise Termogravimétrica Diferencial

F_{error} – Função Erro

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

ΔG° - Variação da Energia Livre de Gibbs

ΔH° - Variação de Entalpia

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

m - massa da amostra (g)

m_1 – massa de celulose seca (g)

m_2 – massa de holocelulose seca (g)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

m_r - massa do resíduo de lignina (g)

p_f - peso final da amostra (g)

pH_{pcz} - pH do ponto de carga zero

p_i - peso inicial (g)

R – constante dos gases ideias ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

R^2 - coeficiente de determinação

rpm – rotações por minuto

ΔS° - Variação de Entropia

T – temperatura ($^\circ\text{C}$)

TGA – Análise Termogravimétrica

V - volume (L)

V_{al} - volume da alíquota do filtrado para a titulação

V_{am} - volume de solução padrão de NaOH (mL) gasto na titulação da amostra

V_{b} - volume de solução padrão de NaOH (mL) gasto na titulação do branco

V_{T} - volume da solução de NaHCO_3 ou Na_2CO_3 ou NaOH ou HCl submetida à agitação

VM 10B – Violeta de Metila 10B

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Hipótese e motivações deste trabalho	3
1.2	OBJETIVOS:	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Capim-annoni (<i>Eragrostis plana</i> Ness)	5
2.2	Tratamento de Efluentes Coloridos.....	10
2.3	Adsorção	11
2.4	Corante Violeta de Metila 10B	12
2.5	Modelos Cinéticos de Adsorção	14
2.6	Isotermas de Adsorção.....	15
2.7	Avaliação Estatística dos Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio.....	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1	Insumos e Reagentes.....	19
3.2	Obtenção do capim-annoni	19
3.3	Preparação do biossorvente.....	19
3.4	Quantificação dos teores de lignina, celulose e hemicelulose no capim-annoni	22
3.5	Quantificação dos Grupos Ácidos e Básicos no capim-annoni pelo Método de Boehm	24
3.6	Área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros	25
3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
3.8	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR).....	26
3.9	Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)	26
4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO	27
5	EFLUENTE SIMULADO	29
6	ESTUDO TERMODINÂMICO	30
7	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	31
7.1	Construção da Curva Analítica do corante VM 10B em solução aquosa	31
7.2	Ponto de Carga Zero (pH _{pcz})	32

7.3	Caracterização Física e Química do biossorvente.....	33
7.4	Estudos de Adsorção e Dessorção	40
7.5	Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio.....	46
7.6	Aplicação do CA na remoção do VM 10B de Efluente Simulado.....	52
7.7	Estudo Termodinâmico.....	54
7.8	Mecanismo de interação entre biossorvente/corante.....	55
7.9	Gestão de resíduos gerados.....	56
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1 INTRODUÇÃO

A poluição das águas constitui-se como um agravante para saúde humana e a biodiversidade, que configura um problema global devido a sua contaminação por agentes agressivos e causadores de doença, devido ao uso de produtos químicos, tais como os agrotóxicos (CARVALHO, 2000; MOREIRA *et al.*, 2012), metais pesados (LIMA, 2013; SABIA *et al.*, 2013), corantes (BAZZO, 2015; PINTO, 2012), e agentes biológicos como os microrganismos (SANT'ANA *et al.*, 2013) entre outros. A contaminação das águas considera a própria sobrevivência e harmonia das espécies que compõem um dado ecossistema, que necessitam deste recurso para sua manutenção e subsistência (VICTORINO, 2007; ANA, 2010).

Despontam, a partir deste quadro, questões a respeito do tratamento adequado destes materiais produzidos, ensejando a diminuição de seu caráter prejudicial, algo que converge para questões sustentáveis, os chamados três erres: Reduzir, reciclar, reusar. A preocupação ambiental tem feito às indústrias refletirem acerca dos resíduos gerados, principalmente a contaminação das águas (BORGES; OLIVEIRA, 2011; LAMBRECHT, 2007). A química é frequentemente relacionada a impactos prejudiciais ao meio ambiente, gerados por empresas e indústrias nos meandros de suas atividades (LENARDÃO *et al.*, 2013; *World Comission on Environment and Development*, 1987).

A Indústria Têxtil possui amplo espaço na economia do Brasil, totalizando trinta e três mil empresas formais, colocando o País como quinto maior produtor têxtil do mundo, além de empregar grande número de trabalhadores, ficando atrás apenas da indústria de alimentos e bebidas. (ABIT, 2016). Os efluentes oriundos deste segmento contêm grande quantidade compostos orgânicos, cor intensa e espécies químicas nocivas à fauna, flora e ao ser humano (HASSEMER; SENZ, 2002).

A partir daí surge à demanda por uma Química Verde, atenta aos problemas ambientais, com implicações pertinentes aos corantes que tomam parte na composição dos efluentes têxteis despejados sem tratamento adequado. Os setores ambientais estipulam concentrações limítrofes para compostos potencialmente tóxicos, penalizando delitos com multas rigorosas pretendendo minimizar os crimes ambientais. Neste cenário, indústrias e empresas emergem na busca e desenvolvimento de técnicas e metodologias para atender esta exigência legal (LENARDÃO *et al.*, 2013).

Os processos de tratamento de efluentes coloridos empregam métodos biológicos ou físico-químicos, tais como: eletrodíálise, ultrafiltração, coagulação/floculação, ozonização e

adsorção. Dentre estes processos de remoção de corantes presentes em águas, a adsorção apresenta-se como um dos mais vantajosos pela viabilidade econômica.

Adsorção é um processo no qual uma substância (gás, líquido ou sólido) liga-se à superfície de um sólido. Em aspectos globais, os fenômenos sortivos caracterizam-se pela presença cumulativa de um adsorvato (substância adsorvida) em interação com a superfície de um material sólido (adsorvente), baseada na afinidade mútua destes reagentes (FREITAS *et al.*, 2005).

Os fatores que afetam a adsorção analisados neste estudo englobam: interações paralelas entre as próprias moléculas do corante, concentração de bioissorvente, velocidade de agitação do sistema, tempo de contato entre bioissorvente e a solução contendo o corante, pH do meio reacional, temperatura em que ocorre o processo adsorativo, e o efeito da concentração do corante.

O emprego de materiais vegetais no processo de adsorção tem ganhado atenção nos últimos anos devido ao seu potencial de adsorção como também o seu baixo custo. Materiais vegetais adsorventes têm sido denominados de bioissorventes.

O capim-annoni (*Eragrostis plana* Nees) é uma monocotiledônea, gramínea e pertencente à família Poaceae. É uma planta tropical originada da África e introduzida no Brasil de maneira fortuita nos anos 1950. Atualmente, a *E. plana* é considerada uma espécie invasora nos campos do Brasil. É encontrada em vários estados do país, e no Rio Grande do Sul estima-se que a área invadida pela espécie é cerca de 1 milhão de hectares, portanto esta é uma gramínea muito abundante (DE MEDEIROS; FOCHT, 2007).

O seu baixo valor nutricional e elevada resistência à tração mecânica, resultam em pouco aproveitamento por parte dos animais e inadequação para seu uso em pastagens. Estima-se que seus efeitos alelopáticos inibem o desenvolvimento de espécies nativas e exóticas, ocasionando impactos ambientais e econômicos para o Rio Grande do Sul (GOULART *et al.*, 2009).

Para realizarmos uma escolha de adsorvente adequado para tratamento de efluentes, inicialmente se realiza um estudo prévio para averiguar a sua potencialidade, usando dados do equilíbrio (isotermas de adsorção) que nos mostram quantitativamente a remoção de um dado adsorvato pelo adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

Com emprego de expressões matemáticas chamadas Isotermas, podemos encontrar a quantidade de adsorvato retida na superfície do sólido no equilíbrio a uma dada temperatura constante. A quantidade transferida de massa do adsorvato para a superfície do adsorvente

acontece até que se atinja o equilíbrio, onde as velocidades de adsorção e dessorção são iguais, sendo o fenômeno dependente da temperatura (MONARIN, 2012).

A determinação dos grupos ácidos e básicos superficiais foi realizada pelo método de Boehm, que comprovou pela presença de compostos oxigenados desprotonados no pH de trabalho, acima do pH_{pcz} , a viabilidade de remoção do corante Violeta de Metila 10B pelo biossorvente.

Diante deste contexto, este trabalho visa mostrar a potencialidade do capim-annoni como biossorvente alternativo para remoção do corante Violeta de Metila 10B de solução aquosa pelo procedimento em batelada. A interação entre corante e adsorvente é estudada através de modelos matemáticos cinéticos e de equilíbrio. Para avaliar a real potencialidade de adsorção do biossorvente, estudos de adsorção do Violeta de Metila 10B no biossorvente foram realizados utilizando efluentes simulados contendo interferentes químicos comumente presentes em efluentes industriais.

1.1 Hipótese e motivações deste trabalho

A precípua implicação que impulsionou esta dissertação foi o ineditismo quanto à aplicação do capim-annoni como biossorvente para sanar a presença ambiental dos contaminantes coloridos em águas e efluentes industriais. Outros fatores preponderantes foram à abundância desta gramínea nos campos sulinos brasileiros, juntamente com sua classificação como uma planta invasora e seu inerente potencial adsorptivo característico de materiais lignocelulósicos. Considerando a composição química básica presente no capim-annoni, contendo compostos fenólicos, celulose, hemicelulose e lignina, a literatura científica internacional enuncia que estes compostos são hábeis para remoção de espécies iônicas moleculares e íons metálicos de solução aquosa.

Em função disto, criou-se a hipótese de que o capim-annoni é potencialmente eficaz para remoção de poluentes em água e efluentes contaminados com corantes. Este ensejo juntamente com os pressupostos supracitados despertou o desejo de realizar este estudo pioneiro, de modo a evidenciar a aplicabilidade deste material como biossorvente alternativo para atender esta vigente demanda ambiental.

1.2 OBJETIVOS:

1.2.1 Objetivo Geral:

Este estudo tem por objetivo geral:

Avaliar a potencialidade do capim-annoni *in natura*, como bioissorvente para remoção do corante Violeta de Metila 10B de solução aquosa, realizado em processo adsorativo em batelada.

1.2.2 Objetivos Específicos:

Este estudo tem os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o capim-annoni por meio de técnicas analíticas, quanto aos seus grupos funcionais (ATR-FTIR, método de Boehm), granulometria, análise morfológica (MEV), Termogravimetria (TGA), e ponto de carga zero;
- Avaliar a influência dos fatores de adsorção: efeito do pH da solução, concentração mássica de bioissorvente, tempo de contato e concentração inicial do corante e velocidade de agitação;
- Realizar estudos cinéticos e de equilíbrio, empregando os respectivos Modelos matemáticos para ajuste dos resultados experimentais;
- Efetuar estudo de Dessorção do bioissorvente;
- Realizar estudo da remoção do Violeta de Metila 10B de efluente simulado pelo referido bioissorvente;
- Analisar a influência dos Parâmetros Termodinâmicos no processo adsorativo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Capim-annoni (*Eragrostis plana* Ness)

O capim-annoni é uma planta nativa da África, de hábito perene estival, sendo rejeitada pelo gado devido ao seu baixo valor nutricional (GARCIA, 2008). Suas características mais salientes são o rápido crescimento, fase reprodutiva alta e seu aspecto nocivo a biota vegetal circunvizinha (COELHO, 1986; FERREIRA, et al., 2006).

Depreende-se que o capim-annoni tenha adentrado em nosso território como impureza em contato com Capim-de-rhodes (*Chloris gayana* Kunth) e o Capim-chorão (*Eragrostis curvula* (Schrader) Nees) (FAVARETTO, 2014), oriundas da África do Sul (MEDEIROS; FOCHT, 2007). Sua disseminação no Rio Grande do Sul na década de 1950 deve-se ao fato desta gramínea ter sido considerada primeiramente como forrageira promissora, pelo seu porte e sua aplicação na produção de biomassa e sementes. A partir do ano de 1979, a compra e venda do capim-annoni foi legalmente proibido, como também vetado o carregamento de suas sementes, e já nesta data esta é considerada planta invasora e não mais uma forrageira (REIS; COELHO, 2000).

No período primavera/verão o capim-annoni tem as melhores condições de desenvolvimento e produção de sementes em relação a outras plantas do campo nativo (DE MEDEIROS; FOCHT, 2007). Com isto, temos um aumento desta gramínea, o que gera um impacto na diversidade da fauna e da flora, além de prejuízos econômicos (MORAES, 2005).

O capim-annoni possui baixo teor de proteína bruta e pouca digestibilidade. Possui habilidade de defesa e proliferação através do mecanismo alelopático, como forma de competição com as demais espécies campestres. (COELHO, 1986; FERREIRA *et al.*, 2006). A planta permanece na área afetada, mesmo após a aplicação de produtos químicos como herbicidas, devido ao longo período de permanência das sementes com viabilidade no solo (ABICHEQUER *et al.*, 2009).

O capim-annoni apresenta competitividade de crescimento em relação aos demais componentes do campo nativo. Esta vantagem pode ser determinada, entre outros fatores, pelo desenvolvimento de raízes extensas e profundas, que proporciona maior absorção de nutrientes e acesso à umidade do solo (ABICHEQUER *et al.*, 2006). Outro aspecto é sua alta proliferação devido a suas sementes leves serem facilmente carregadas por ação eólica, veículos automotores e animais, possuindo alto poder germinativo (REIS 1993 *apud* MORAES, 2005). A Figura 1 abaixo mostra o capim-annoni no campo nativo.

Figura 1- touceiras de capim-annoni



Fonte: Autor, 2017.

Figura 2 - capim-annoni no campo nativo



Fonte: Autor, 2017.

A nocividade desta gramínea se deve a algumas características biológicas como o seu alto poder de rebrota, resistência a fatores climáticos como a geada, resiliência a fatores mecânicos como cortes e pisoteio, baixa aceitabilidade pelos animais, ausência de inimigos naturais e alelopatia. Este último mecanismo de defesa e disseminação do capim-annoni,

refere-se ao seu potencial de inibir a diversidade biológica nas suas imediações por via química, chamada heterotoxicidade (tóxica a outras espécies) (FAVARETTO, 2014).

Os aleloquímicos integram desde hidrocarbonetos simples até compostos mais complexos com estrutura policíclica de alto peso molecular. Pertencem a qualquer classe de compostos gerados no metabolismo secundário, mas geralmente compreendem o grupo dos terpenos, compostos fenólicos e alcaloides. (PIRES; OLIVEIRA, 2001).

Os compostos fenólicos é a classe de maior relevância e os aleloquímicos mais comumente encontrados nas plantas. Podem ser encontrados em segmentos biológicos e vegetais como grãos, pólen, extratos líquidos radiculares (exsudações), e também no solo e matéria orgânica em decomposição. Estes compostos agem em cooperativismo mútuo, sendo liberados concomitantemente e de forma permanente (FAVARETTO, 2014; LI *et al.*, 2010; SÁNCHEZ-MOREIRAS *et al.*, 2004; REIGOSA *et al.*, 1999).

Os compostos fenólicos têm origem pelas vias do ácido chiquímico do acetato-malato e podem ser divididos em flavonoides, taninos, cumarinas e ácidos fenólicos. Os ácidos fenólicos consistem em dois grupos: derivados do ácido hidroxibenzóico e derivados do ácido hidroxicinâmico. Os ácidos hidroxibenzóicos incluem o ácido vanílico e siríngico, entre outros, enquanto os ácidos hidroxicinâmicos incluem os ácidos cafeico, ferúlico, p-cumárico e sináptico (SIMÕES *et al.*, 2004; FRIGHETTO; BACCAN, 2012 *apud* FAVARETTO, 2014).

Os monoterpenos, classificados como terpenos formados por unidades de isopreno, são constituintes frequentes de óleos essenciais, e estão relacionados aos efeitos alelopáticos inibitórios. As saponinas, terpenos policíclicos formados por uma cadeia híbrida (lipofílica e hidrofílica), com propriedades de detergente e, conseqüentemente, possuem capacidade de adesão as membranas das células, afetando o funcionamento celular (RICE, 1984; RIZVI & RIZVI, 1992 *apud* FAVARETTO, 2014). Os alcaloides abrangem mais de 12.000 estruturas já descritas. Cerca de 20% das espécies vegetais acumulam alcaloides, moléculas caracterizadas pelo baixo peso molecular e pela origem a partir dos aminoácidos fenilalanina, tirosina, triptofano e lisina (SANTOS 2012 *apud* FAVARETTO, 2014).

Dentre os componentes químicos e estruturais do capim-annoni estão: compostos fenólicos, lignina, celulose e hemicelulose. Fenóis estão contidos em vegetais ligados a açúcares, sob forma livre ou ligados a proteínas com alto grau de polimerização (SOARES, 2002). As concentrações de fenólicos nas plantas estão associadas a fatores como idade e o desenvolvimento do próprio vegetal, o que torna difícil a quantificação exata destes compostos no tecido das plantas (LAGE, 2009).

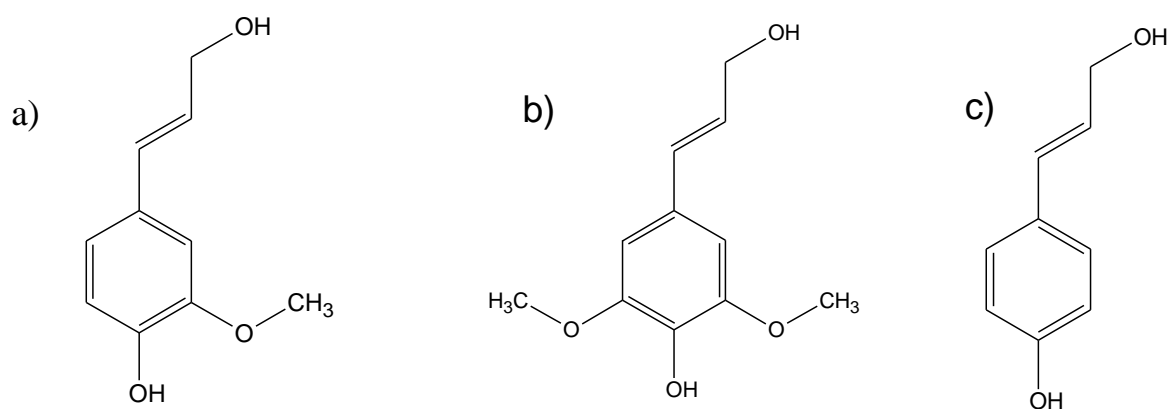
Dentre os compostos fenólicos temos os ácidos fenólicos, flavonoides e taninos (SANTOS, *et al.*, 2011). A característica dos ácidos fenólicos, também chamados de ácidos fenolcarboxílicos, é o anel benzênico ligado a carbolixa, metoxila ou hidroxila. Estes ácidos são importantes para o entendimento da digestibilidade da parede celular destes vegetais pelos ruminantes (LAGE, 2009).

Dentre eles tem-se a lignina, que é a terceira principal componente da parede vegetal, caracterizada como um polímero hidrofóbico com estrutura ramificada e amorfa. As funções da lignina vão desde o transporte de água e metabólitos, resistência mecânica do vegetal até proteção contra organismos nocivos (VÁSQUEZ *et al.* 2007 *apud* OGATA, 2013).

A constituição da lignina a partir dos seus monômeros precursores, classificados em alcoóis: coniferílico (lignina guaiacila), sinapílico (lignina siringílica) e p-cumárico é mostrado na Figura 1. A proporção e distribuição destas unidades básicas seguem à filogenia de cada vegetal. Madeiras duras possuem os alcoóis coniferílico e sinapílico na lignina, enquanto que as madeiras moles são praticamente formadas por núcleos coniferílicos. Em contraponto, as gramíneas possuem uma certa quantidade de segmentos p-cumáricos (FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003).

A lignina não é digerida pelas enzimas do rúmen dos herbívoros causando um déficit na degradação de carboidratos estruturais que conduz a uma queda energética disponível para fins metabólicos (FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003).

Figura 3 - Álcoois precursores da Lignina: a) álcool coniferílico b) álcool sinapílico c) álcool p-cumárico

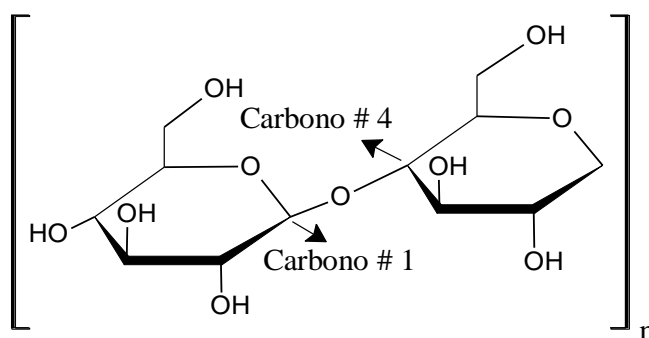


Fonte: ChemSketch FreeWare Version 11.0

A celulose é o componente mais abundante da parede celular vegetal, sendo constituída por unidades monoméricas de D-glicose entrelaçadas por ligações glicosídicas β 1-4 (ARANTES; SADDLER, 2010). A nomenclatura da glicose (D-Glicose) se deve a estereoquímica (ciência que estuda as moléculas espacialmente e suas propriedades físico-químicas) desta molécula que desvia o plano da luz polarizada para direita. Nas ligações glicosídicas β 1-4, a letra grega β indica que a hidroxila do anel da glicose que está para cima, a numeração 1 refere-se ao carbono do primeiro monômero de glicose, e a numeração 4 ao carbono do outro monômero que formam o polímero.

As cadeias da celulose mantêm-se unidas entre si por ligações de hidrogênio, formando fibrilas ligadas às moléculas de lignina e hemicelulose. As fibrilas formadas concedem resistência mecânica e insolubilidade ao vegetal em um grande número de solventes, como também inibe a ação de organismos nocivos a ela (OGATA, 2013).

Figura 4 - Dímero de Celulose unido por ligação glicosídica β 1-4



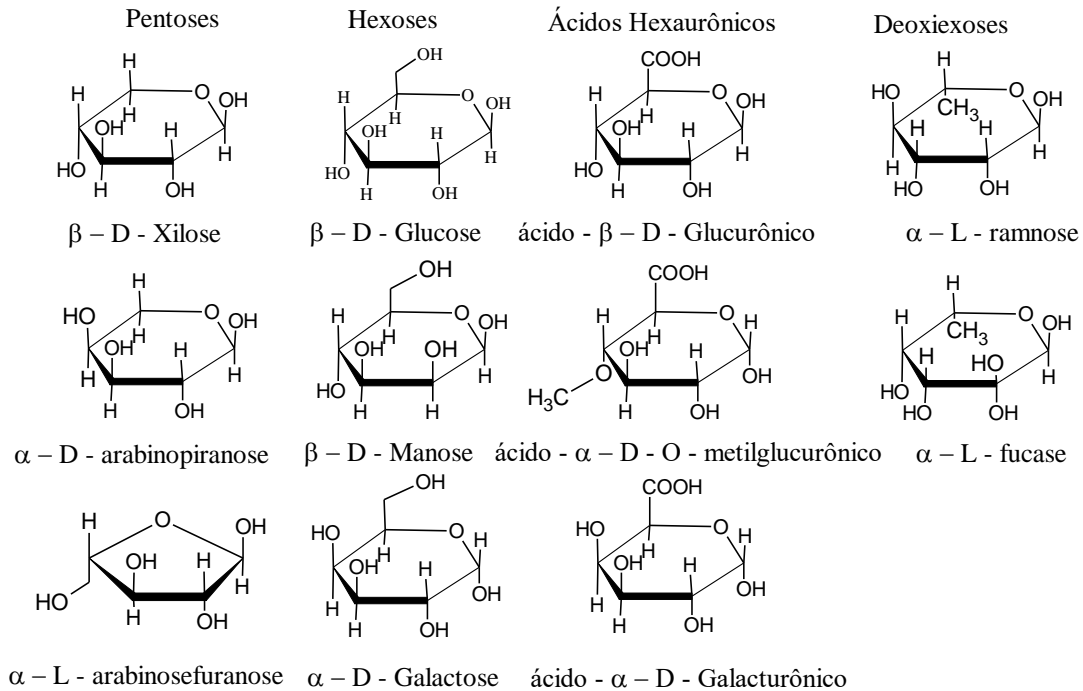
Fonte: ChemSketch FreeWare Version 11.0

Dependendo da forma em que se encontra o polímero de celulose, este pode ser mais resistente ao ataque hidrolítico. A cristalinidade da celulose torna-se mais pronunciada em relação às ligações glicosídicas β 1-4, sendo notado que as regiões amorfas são mais hidrolisáveis em relação a região cristalina, tornando ela mais suscetível ao ataque enzimático (BACHA, 2006).

As hemiceluloses são heteropolímeros que compõem de 15 a 35% da maioria dos vegetais e sua estrutura pode conter pentoses, hexoses e/ou ácidos urônicos. Açúcares como α -L-ramnose e α -L-fucose também podem estar presentes em pequenas quantidades, e os grupos hidroxila dos monossacarídeos podem ser parcialmente substituídos por grupos acetil (PALMA 1993; GÍRIO *et al.* 2010 *apud* OGATA, 2013). São suscetíveis a hidrólise ácida, relacionada a estrutura amorfa destas polioses, que apresentam grau de polimerização menor

que a celulose (FENGEL; WEGENER, 1989 *apud* OGATA, 2013). A figura 3 foi modelada no Software ChemSketch FreeWare Version 11.0 consoante ao trabalho de RODRIGUES & CAMARGO (2008 *apud* OGATA, 2013):

Figura 5 - Componentes Químicos da Hemicelulose



Fonte: Autor, 2017

2.2 Tratamento de Efluentes Coloridos

Dentro da demanda legal do tratamento de efluentes e despejos industriais existe a preocupação com o uso de metodologias para sanar os problemas ambientais relacionados a contaminantes tóxicos. A partir disto surgem métodos químicos, físicos e biológicos para mitigar a poluição das águas.

O processo químico de coagulação/floculação é um método tradicional empregado nesta empreitada, sendo seguido de flotação e filtração (CARVALHO, 2010). No entanto, esta técnica é hábil na remoção de material particulado, mas encontra seus limítrofes quanto à remoção de cor e compostos orgânicos de solução aquosa (KUNZ *et al.*, 2002). Outros processos químicos como oxidações convencionais com reagente oxidantes e ozonização também são comumente usados, mas todos eles ensejam entraves como gastos elevados com

produtos químicos e geração de outro resíduo, o lodo que também necessita de tratamento (PINTO, 2012).

Os métodos biológicos degradam compostos orgânicos devido à presença de biomassa microbiológica, como fungos, algas e bactérias, que funcionam como um sistema de biorremediação. As restrições a esta técnica devem-se ao fato da ação Biotransformadora e Mutagênica exercida por estes microrganismos, que produzem resíduos nocivos e tóxicos. Uma de suas vantagens é a conversão das substâncias orgânicas em materiais sólidos (PINTO, 2012).

Os processos físicos compreendem os processos eletroquímicos, troca iônica e filtração por membrana (eletrodialise, osmose reversa, nanofiltração). Esta última técnica é dificultada, pois é um processo com custo elevado e necessita de reposição regular da membrana, que ensejam obstáculos econômicos para sua utilização (PINTO, 2012).

2.3 Adsorção

A Química Verde, que focaliza em temáticas ambientais, trata de questões como a redução de resíduos tóxicos gerados pela indústria e o respectivo tratamento de águas e efluentes poluídos. Nesta problemática, o uso de técnicas como a adsorção, ajudam a atenuar o quadro preocupante desta demanda. A adsorção é um processo que consiste no acúmulo de um líquido e/ou gás (adsorvato) na superfície de um sólido (adsorvente), funcionando como método de separação de dadas substâncias em solução. As diferentes forças de interação entre adsorvato e adsorvente permitem discriminar a adsorção em Fisissorção (adsorção física) e Quimissorção (adsorção química) (ATKINS; DE PAULA, 2006; LENARDÃO *et al.*, 2013).

A Fisissorção ocorre através de interações de Van der Waals, que são interações de longo alcance, porém fracas, na ordem de 20 kJ mol^{-1} . A baixa energia liberada quando a molécula é Fisissorvida é da mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação (ATKINS; DE PAULA, 2006). A formação de multicamadas durante a Fisissorção pressupõe um enfraquecimento adsorativo sucessivo à medida que o número de monocamadas aumenta (BAZZO, 2015).

Na Quimissorção as moléculas ou átomos aderem à superfície do adsorvente formando uma ligação química, geralmente covalente, e tendem a encontrar sítios que maximizam o seu número de coordenação com o adsorvente. A entalpia envolvida na Quimissorção é muito maior do que para a Fisissorção, e os valores comuns encontram-se nos entornos de 200 kJ mol^{-1} . A distância entre a superfície e o átomo adsorvido mais próximo

também é tipicamente mais curto para Quimissorção do que para Fisissorção (ATKINS; DE PAULA, 2006). Em sentido geral, os processos de separação empregam Fisissorção enquanto reações catalíticas baseiam-se em Quimissorção (FRUTUOSO, 2010).

Vários Fatores Físicos e Químicos influenciam a adsorção, como a concentração mássica de adsorvente, pH da solução, área superficial do adsorvente, velocidade de agitação do sistema, tempo de contato entre adsorvato-adsorvente, tamanho de partícula e temperatura. No estudo da remoção de corantes de solução aquosa por algum adsorvente, estes fatores analisados experimentalmente, oferecem as condições otimizadas para que esta remoção seja eficiente.

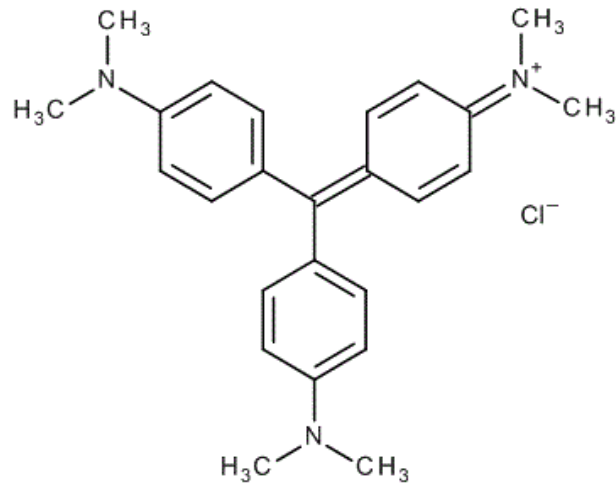
O uso de adsorventes oriundos de materiais alternativos de baixo custo, como biomassa vegetal, oferta uma via promissora para remoção de poluentes, e a possibilidade de reuso à materiais de refugo, como resíduos alimentícios, agrícolas e agroflorestais. O termo biossorvente é dado a adsorventes provenientes de alguma fonte biológica. A presença de metabolismo permite classificar estas Biomassas como ativa (com metabolismo) e inativa (sem metabolismo) (VAGHETTI, 2009).

2.4 Corante Violeta de Metila 10B

Também chamado Violeta Cristal (Cloreto de hexametilpararosnilina; Colour Index: 42555; fórmula molecular: $C_{25}H_{30}N_3Cl$; peso molecular: $407,99 \text{ g mol}^{-1}$), Violeta de genciana e Violeta Básico 3, é pertencente a classe dos corantes básicos ou catiônicos, sendo adequado para tingimento em fibras com grupos aniônicos, tais como couro, papel e acrílico. No Brasil é usado em rações aviárias, pois bloqueia a proliferação de fungos e parasitas no trato intestinal, e também como marcador em cortes de carne em frigoríficos (MORI; CASSELA, 2006; BERTOLINI, 2010). É empregado como corante alimentício em aguardente de mandioca (Tiquira) (SANTOS *et al.*, 2005)

Sua aplicação é pertinente também como timbrador cutâneo em cirurgias plásticas, medicina dermatológica e estética. O corante é responsável por causar irritação moderada dos olhos e sensibilização dolorosa à luz. Pode causar lesões permanentes nas constituições oculares da córnea e conjuntiva, e em quantidade suficientes pode causar irritação à pele e sistema digestivo dos mamíferos. A exposição excessiva a este corante em casos extremados conduz a problemas respiratórios, renais, e cegueira permanente (MITTAL *et al.*, 2010). A figura abaixo foi modelada no Software ChemSketch Freeware Version 11.0 e mostra a estrutura química do VM 10B:

Figura 6 - Estrutura Química do corante Violeta de Metila 10B

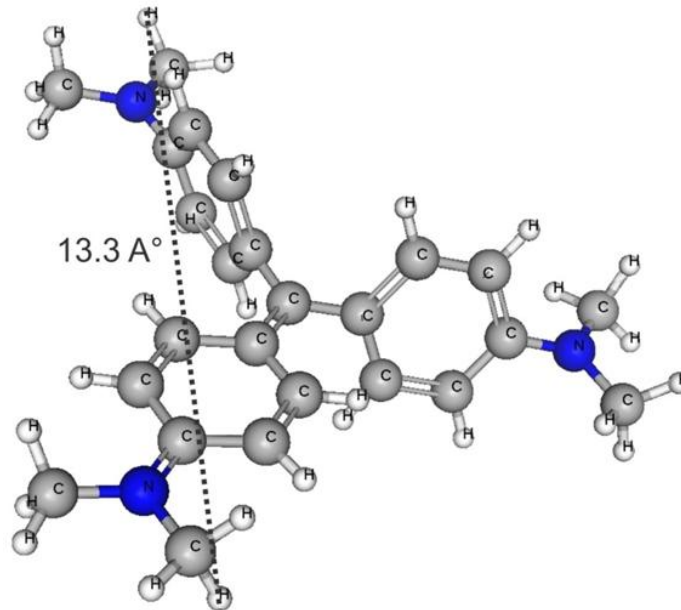


Fonte: Autor, 2017.

No intervalo de pH menores que 1, ele adquire coloração verde e absorvância máxima em 620 nm, com pKa no valor de 1,15, caracterizado com os três átomos de nitrogênio carregados positivamente, sendo dois deles protonados. Em pH próximo a dois, com pKa no valor de 1,8 e adquirindo coloração azulada, com absorção máxima na ordem de 595 nm, sendo um dos nitrogênios desprotonado e a molécula fica com duas cargas positivas (GÓES, 2013).

Nas imediações de pH 7 todos os prótons ligados aos nitrogênios são liberados em solução, e a molécula adquire uma carga positiva e coloração violeta, com absorção máxima da ordem de 589 nm. Em pH elevados, próximos a 14, este corante sofre um ataque nucleofílico no carbono central, formando um trifenilmetanol que é incolor (GOÉS, 2013).

Figura 7 - Molécula Tridimensional do corante Violeta de Metila 10B



Fonte: MarvinSketch Software, version 14.9.22.0

O comprimento máximo longitudinal deste corante é 13,3 Å (Figura 5), sendo esta informação importante para entendermos como acontece a deposição do VM10B nos poros do referido biossorvente.

2.5 Modelos Cinéticos de Adsorção

2.5.1 Modelo Cinético Pseudoprimeira Ordem

O modelo cinético proposto por Lagergren (1898) é baseado na capacidade de adsorção do Adsorvente (ou biossorvente), sendo um modelo matemático largamente usado para descrever adsorção de líquidos em sólidos (PETRONI, 2014). A equação 1 descrita abaixo:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f(q_e - q_t) \quad (1)$$

Em que,

q_t = quantidade de corante adsorvida no instante t (mg g^{-1}),

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

k_f = constante cinética de Pseudoprimeira Ordem (min^{-1}) e

t = tempo de contato (min^{-1}) entre corante e biossorvente.

Integrando a equação 1 e aplicando as condições de contorno $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtém-se a Equação 2:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_f \cdot t \quad (2)$$

Após rearranjar a Equação 2 de maneira não-linear, obtém-se a Equação 3:

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

2.5.2 Modelo Cinético Pseudossegunda Ordem

Este modelo descreve o comportamento reacional corante-biossorvente durante todo o tempo de estudo, e se ajusta a processos Quimissortivos (BAZZO, 2015). É expresso pela equação 4:

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

Em que:

K_s = é a constante de Pseudossegunda Ordem ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

Integrando a Equação 4 e aplicando as condições de contorno, $q_t = 0$ e $t = 0$, $q_t = q_t$ e $t = t$, obtém-se a forma não-linear expressa pela Equação 5:

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_s \cdot t} \quad (5)$$

A taxa de adsorção inicial (h_0 , em $g \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), expressa pela Equação 6, é obtida quando t se aproxima de zero.

$$h_0 = k_s \cdot q_e^2 \quad (6)$$

2.6 Isotermas de Adsorção

Para escolha de um material adsorvente adequado para tratamento de Efluentes, previamente realiza-se um estudo de equilíbrio, empregando equações matemáticas chamadas de Isotermas de adsorção, que expressam a quantidade de corante removido (em mg) por grama de biossorvente em uma temperatura constante (SCHIMMEL, 2008).

Estas Isotermas de Adsorção fornecem informações sobre o mecanismo de Adsorção, características superficiais e a afinidade do Biossorvente. É necessário, portanto, correlacionar adequadamente as curvas de equilíbrio de adsorção para engendrar sistemas de adsorção (ROYER, 2008).

As Isotermas empregadas neste estudo foram: Langmuir, Freundlich e Sips.

2.6.1 Isoterma de Langmuir

Os pressupostos deste Modelo de Isoterma são os seguintes (CARDOSO, 2012):

- Adsorvatos são adsorvidos quimicamente em um número definido e fixo de sítios;
- Cada sítio pode reter apenas uma espécie adsorvente;
- Todos os sítios têm energia equivalente;
- Não existe interação as moléculas adsorventes.

A Isoterma Langmuir é expressa pela Equação 7:

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (7)$$

Em que:

C_e = concentração do sobrenadante após o sistema ter entrado em equilíbrio (mg L^{-1})

k_L = é a constante de equilíbrio do processo adsorativo (L mg^{-1})

$Q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção do biossorvente (mg g^{-1})

2.6.2 Isoterma de Freundlich

O físico – químico Herbert Max Finley Freundlich (1906), elaborou uma isoterma que se aplica a casos de sítios não-uniformes de um dado sistema. Este Modelo considera a não

equivalência dos sítios sortivos envolvendo superfícies heterogêneas (BORTOLUZZI, 2015). A equação 8 expressa esta Isoterma:

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Em que:

K_F = é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$]

n = expoente de Freundlich, que é adimensional

2.6.3 Isoterma de Sips

Este modelo de Isoterma é a junção dos modelos de Langmuir e Freundlich (ROYER, 2008). É expresso pela equação 9:

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot k_s \cdot C_e^{1/n}}{1 + k_s \cdot C_e^{1/n}} \quad (9)$$

Em que:

$Q_{m\acute{a}x}$ = é a capacidade máxima de adsorção da Isoterma de SIPS (mg g^{-1})

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

K_S = é a constante de adsorção de Sips (L mg^{-1})

Trabalhando com catalisadores, Robert Sips (1948) notou diferença de energia na adsorção na superfície destes materiais, e aplicou algo semelhante a uma distribuição gaussiana para descrever o fenômeno. As concepções de Sips deram origem ao fator de heterogeneidade relacionado à superfície do catalisador. Se o fator estiver entre 0 e 1 a superfície é heterogênea, na qual pode-se empregar a isoterma de Freundlich, se este fator for igual a 1 usa-se o modelo de Langmuir, pois trata-se de uma superfície homogênea (GÓES, 2013).

2.7 Avaliação Estatística dos Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio

Os valores concernentes aos dados das Isotermas e Modelos Cinéticos foram tratados e modelados no Software Microcal Origin 7.0. A avaliação estatística destes dados foi realizada pela função erro (F_{error}), que compara ponto a ponto os dados experimentais com os obtidos pelo modelo ajustado (BAZZO, 2015). Os menores valores de F_{error} apresentados por um dado modelo são os melhores para descrever o processo experimental. A Equação 10 representa a função F_{error} :

$$F_{\text{error}} = \sqrt{\sum_i^p \left(\frac{q_{i \text{ modelo}} - q_{i \text{ experimental}}}{q_{i \text{ experimental}}} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{p-1} \right)} \quad (10)$$

Em que:

$q_{i \text{ modelo}}$ = capacidade de adsorção pelo adsorvato obtida previamente pelo modelo pré-definido e ajustado;

$q_{i \text{ experimental}}$ = capacidade adsorvativa obtida experimentalmente;

p = número de pontos experimentais realizados.

O coeficiente de determinação (R^2) pode ser obtido no Microcal Origin 7.0 e usado para analisar e ajustar o modelo obtido, conforme a Equação 11:

$$R^2 = \frac{\sum_i^p (q_{i \text{ experimental}} - \bar{q}_{\text{experimental}})^2 - \sum_i^p (q_{i \text{ experimental}} - q_{i \text{ modelo}})^2}{\sum_i^p (q_{i \text{ experimental}} - \bar{q}_{\text{experimental}})^2} \quad (11)$$

Em que:

$\bar{q}_{\text{experimental}}$ é a média de todos os valores de $q_{\text{experimental}}$.

É importante salientar que quanto mais próximo da unidade forem os valores de R^2 de um modelo mais adequado ele é para descrever os dados experimentais (BAZZO, 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Insumos e Reagentes

O corante violeta de metila 10B utilizado nos referidos experimentos foi obtido comercialmente através da empresa Synth (USA) e utilizado sem prévia purificação. O hidróxido de sódio, NaOH (98% pureza) e ácido clorídrico, HCl (98% pureza) fabricado pela Merck Ltda., foram utilizados para ajustes de pH das soluções aquosas. Os demais reagentes utilizados para confecção dos efluentes simulados A e B foram todos de padrão analítico (P.A.) e obtidos pela empresa Synth (USA).

Para jornada de trabalho, foi empregada uma solução de 1000,0 mg L⁻¹ do corante previamente preparada, e diluiu-se conforme a necessidade. As aferições de pH das soluções foram feitas com alíquotas de soluções de HCl e NaOH 1,0 mol L⁻¹, utilizando um pHmêtro portátil (Digimed, DM 20, Brasil), provido de um eletrodo combinado de vidro.

3.2 Obtenção do capim-annoni

A coleta do capim-annoni ocorreu na Estação Experimental da EMBRAPA Pecuária Sul em Bagé, sendo realizada extração da parte aérea desta gramínea (massa foliar). Após isto, o bioissorvente foi encaminhado para o Laboratório de Química da Unipampa Campus Bagé.

3.3 Preparação do bioissorvente

A massa foliar do capim-annoni foi seca em estufa a temperatura controlada de 60 °C por 24 horas, seguida de moagem em moinho de facas (Marconi MA-701/21) e moinho analítico (Multitec A11) até a obtenção de um pó do referido material. Após isto, procedeu-se com a granulometria por peneiramento para ajuste do tamanho de partícula a ser trabalhado no presente estudo. Logo após, este pó obtido foi aplicado em estudo prévio para avaliar a potencialidade desta gramínea em remover o corante VM 10B de solução aquosa (Figura 6).

O Fluxograma abaixo mostra em síntese a metodologia de coleta e preparação do CA para os referidos estudos deste trabalho:

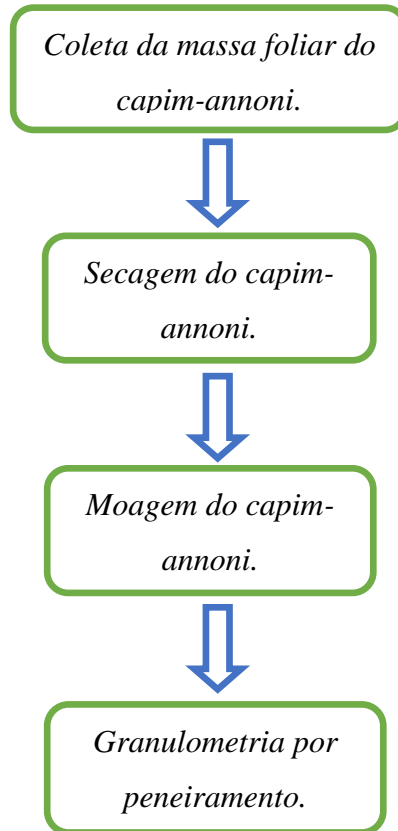
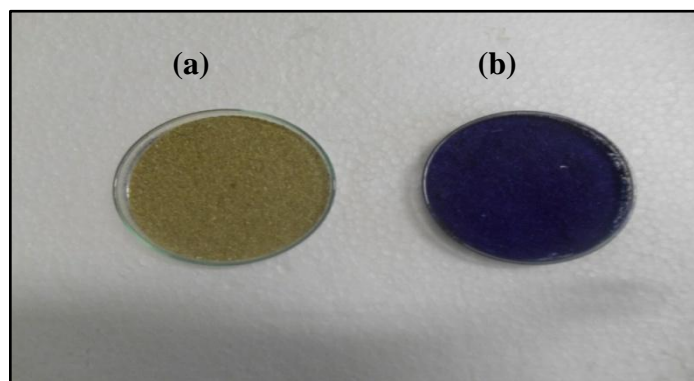


Figura 8 - capim-annoni (a) antes e (b) após a adsorção do VM10B



Fonte: Autor, 2017.

3.3.1 Granulometria por peneiramento

Granulometria por peneiramento consiste na passagem de partículas do material analisado através de malhas sucessivamente menores. O intervalo de peneiras empregado neste estudo foi de 20, 35, 60, 80, 100 e 150 *tylers*, e o tamanho de partícula foi encontrado fazendo-se a média aritmética entre a malha que reteve maior quantidade do sólido e a imediatamente anterior, sendo o valor encontrado o tamanho físico da partícula, mensurado de acordo com a Equação 12:

$$D = \frac{D_i + D_{i-1}}{2} \quad (12)$$

Em que:

D = corresponde ao diâmetro médio de Sauter

D_i = diâmetro da peneira i

D_{i-1} = diâmetro da peneira anterior à peneira i.

O diâmetro médio de partícula utilizada nos referidos estudos, após a granulometria de peneiramento, foi 0,3375 mm.

3.3.2 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pzc}) do capim-annoni

O procedimento para encontrar ponto de carga zero (pH_{pzc}) do adsorvente foi empregando 150,0 mg de CA em cada frasco de Erlenmeyer, e a cada um deles foi adicionado 25,0 mL de solução NaCl 0,05 mol /L em valores de pH distintos. Os valores iniciais de pH das soluções de NaCl foram ajustados de 2,0 a 10,0 com soluções 0,1 mol L⁻¹ de NaOH e HCl, sob agitação magnética. Os Erlenmeyers foram tampados mantidos sob constante agitação e 100 rpm a 25,0 ± 1,0 °C por 48 horas para o devido estabelecimento do equilíbrio.

Após esse tempo, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm durante 15 minutos e os valores de pH_f (solução após contato com adsorvente) foram medidos. O valor do pH_{pzc} é o ponto em que a curva de ΔpH (pH_f - pH_i) em função do pH_i intercepta a linha correspondente ao número zero.

3.4 Quantificação dos teores de lignina, celulose e hemicelulose no capim-annoni

Para determinação do teor de lignina, celulose e hemicelulose, e pesaram-se 1 g (para o teste de lignina) e 2 g (para o teste de holocelulose) de capim-annoni em cartuchos extratores de celulose e extraiu-se em Soxhlet com álcool:tolueno (1:2) durante 6 horas. Posteriormente, removeu-se a solução de álcool e tolueno e foi adicionado álcool 96° e novamente extraiu-se em Soxhlet por mais 6 horas.

Depois disso, retirou-se o cartucho extrator e foi utilizada água quente como solvente e o procedimento de extração foi de 1 h, por três vezes. Por fim, a amostra contida no cartucho foi submetida à secagem a temperatura ambiente. Toda esta metodologia baseou-se no trabalho de Oliveira (2010).

3.4.1 Quantificação do teor de lignina.

À amostra previamente preparada foram adicionados 15 mL de H₂SO₄ 72% a temperatura ambiente por 2 h, com homogeneização periódica. Em seguida, transferiu-se a amostra para um béquer de 1L ao qual foram adicionados 560 mL de água destilada e submetendo a solução à ebulição por 4 h, mantendo o volume de água constante.

Após ocorrer a sedimentação total da lignina (cerca de 4 h), a solução foi filtrada e submetida à secagem em estufa a 103 ± 2°C por 24 h, posteriormente, a amostra resultante foi resfriada a temperatura ambiente (em dessecador) e por fim, pesou-se. O teor de lignina pode ser determinado através da Equação 13:

$$\text{Lignina \%} = \frac{m_r}{1000} \times 100 \quad (13)$$

Em que m_r é a massa do resíduo de lignina (diferença do peso do cadinho e a massa total).

3.4.2 Quantificação do teor de holocelulose.

Transferiu-se toda a amostra (2 g) para um erlenmeyer de 250 mL e foi adicionada 55 mL de água destilada, 3 mL de solução de clorito de sódio 20 % (NaClO₂ 20 %) e 2 mL de

ácido acético (1:5). A solução foi submetida a banho termostático a 70 °C e a cada 45 min adicionaram-se mais 3 mL de NaClO₂ e 2 mL de ácido acético, totalizando cinco adições.

Após o último tratamento, filtrou-se a amostra e efetuou-se uma lavagem com 250 mL de água destilada. A amostra resultante foi submetida à secagem em estufa, e resfriada em dessecador para posterior pesagem. O teor de holocelulose pode ser determinado através da Equação 14 a seguir:

$$\text{Holocelulose \%} = \frac{m_r}{2000} \times 100 \quad (14)$$

Sendo m_r a massa do resíduo de holocelulose.

3.4.3 Quantificação do Teor de celulose

Pesou-se 1 g de amostra resultante do teste de holocelulose e adicionou-se 15 mL de KOH 24%, que permaneceram sob agitação por 15 h, para então ser filtrada a solução e acondicionada em cadinho, previamente tarado, lavando o precipitado com água destilada até a neutralidade. Posteriormente, efetuou-se uma lavagem com CH₃COOH 1% e após com etanol em excesso. A amostra resultante foi seca em estufa a 103 ± 2°C por 24 h, e após, resfriada a temperatura ambiente utilizando dessecador. O teor de celulose pode ser obtido através da Equação 15:

$$\text{Celulose \%} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (15)$$

Em que m_1 é a massa de celulose seca e m_2 a massa de holocelulose seca.

3.4.4 Quantificação do Teor de hemicelulose.

A determinação do teor de hemicelulose é meramente calculada, uma vez que a holocelulose é equivalente ao teor de celulose e hemicelulose, pode-se utilizar a Equação 16 para determinar o percentual de hemicelulose.

$$\text{Hemicelulose \%} = \text{Holocelulose \%} - \text{Celulose \%} \quad (16)$$

3.5 Quantificação dos Grupos Ácidos e Básicos no capim-annoni pelo Método de Boehm

A metodologia titulométrica de *Boehm* foi originalmente desenvolvida por Hans Peter Boehm, com finalidade de quantificar grupos ácidos superficiais contidos em amostras de carvão ativado e/ou negro do fumo. O processo de origem implica o estabelecimento do equilíbrio entre soluções dos chamados reagentes de Boehm (NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH), com amostras separadas de negro de fumo ou de carvão ativado. O sólido é então separado o restante da solução, que é isolada e acidificada com posterior aquecimento para remoção de CO_2 . Finalmente, alíquotas das soluções preparadas são tituladas por retorno com solução padronizada de NaOH para determinar a quantidade de reagentes de Boehm que foram neutralizados durante o equilíbrio inicial com o sólido (FIDEL; THOMPSON, 2013).

Esta titulação baseia-se no fato de que ácidos e bases fortes reagirão com todas as bases e ácidos, respectivamente, enquanto ácidos fracos só doarão prótons às bases conjugadas de ácidos com valores mais elevados de pK_a . A base NaOH aceita prótons de todos os ácidos de Bronsted-Lowry, neutralizando grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, enquanto que Na_2CO_3 aceita prótons de grupos funcionais com valores de pK_a inferior a 10,3 e assim neutralizam grupos carboxílicos e lactônicos, e o reagente NaHCO_3 aceita prótons de grupos funcionais com valores de pK_a abaixo de 6,4 neutralizando apenas grupos carboxílicos (FIDEL; THOMPSON, 2013).

Os grupos funcionais básicos e/ou ácidos com valor de pK_a baixo podem ser determinados com uso de HCl (FIDEL, 2012). A determinação dos grupos funcionais da superfície do bissorvente baseou-se no método de titulação de *Boehm*, conforme descrito por Guimarães (2010). Soluções de NaHCO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), Na_2CO_3 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram preparadas inicialmente, e, 50 mL de cada solução foi adicionada a 1,0 g de CA, em triplicata, conforme a equação 17 enunciada abaixo:

$$m_{\text{mmol}} = \frac{V_t N_b (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (17)$$

Em que:

V_b e V_{am} = volumes da solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL)

V_t = volume da solução de HCl usado nos experimentos (mL)

V_{al} = volume da amostra do filtrado tomado para titulação (mL)

N_b = concentração da solução de NaOH (Mol L⁻¹)

3.5.1 Quantificação de grupos ácidos

Trabalhando com o sobrenadante obtido anteriormente das soluções de NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃, e empregando fenolftaleína como indicador, quatro amostras de 10 mL do filtrado de cada solução foi titulada com excesso de HCl padrão (0,0925 mol/L) sendo posteriormente aquecida e resfriada a temperatura ambiente. Após, a solução foi novamente retro-titulada, utilizando NaOH padrão (0,0960 mol/L). Neste mesmo instante, o branco analítico de cada solução básica foi preparado e titulado da mesma maneira que os demais.

A determinação dos grupos carboxílicos resulta do experimento com o bicarbonato de sódio, enquanto que a quantidade de grupos lactônicos resulta da diferença dos valores encontrados nos experimentos com carbonato de sódio e bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos fenólicos consiste na diferença dos valores encontrados nos experimentos com hidróxido de sódio e carbonato de sódio.

3.5.2 Quantificação de Grupos Básicos

Com sobrenadante da solução de HCl, foram empregadas quatro amostras de 10 mL do filtrado que foi titulada com solução padrão de NaOH (0,0960 mol/L) utilizando fenolftaleína como indicador. O branco analítico da solução padrão de HCl (sem adição de biossorvente) também foi titulada com NaOH da mesma maneira que os demais.

3.6 Área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros

O Capim-annoni *in natura* foi analisado para a determinação de sua área superficial específica e porosidade. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Superfície Sólida, do Instituto de Química da UFRGS, utilizando um analisador volumétrico de adsorção, Analisador de Superfície (*Micrometrics Instrument Tristar II Kr 3020 USA*), à temperatura de -196,0 °C. As amostras foram pré-aquecidas a 120,0 ± 1,0 °C por 24 h, sob atmosfera de nitrogênio para eliminar a umidade presente no material. Em seguida, as amostras foram submetidas a 100,0 ± 1,0°C sob vácuo. Os resultados de área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros foram obtidos através dos modelos matemáticos de B.E.T

(*Brunauer, Emmet e Teller*) e B.J.H (*Barret, Joyner e Halenda*), respectivamente. Para maior confiabilidade e credibilidade aos resultados, as análises foram realizadas em triplicata.

3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas do adsorvente foram analisadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em um Microscópio JEOL, Modelo JSM - 6060, utilizando uma voltagem de 10 keV (amplitude de 1.500 x). As amostras foram dispersas sobre uma fita dupla-face condutora com um suporte de alumínio e revestido com uma película fina de ouro.

3.8 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Esta técnica permite a detecção do mecanismo envolvido na interação entre adsorvato-adsorvente, e também a identificação de grupos químicos presentes no material, através da variação na absorbância/Transmitância destes grupos antes e após a adsorção. Para as análises de infravermelho foi utilizado o espectrômetro de infravermelho ATR-FTIR Spectrum Two Perkin Elmer com acessório de refletância total atenuada horizontal empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe).

Os espectros do adsorvente antes e após adsorção do corante Violeta de Metila 10B foram obtidos, primeiramente, com o espalhamento da amostra sobre a superfície do cristal de ATR, e em seguida, foi efetuada a obtenção dos espectros. Todos os espectros foram obtidos em duplicata, na faixa de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e 16 varreduras a temperatura de $25,0 \pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.9 Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)

Para avaliar a estabilidade térmica do CA antes e após a adsorção, partiu-se de duas amostras, sendo uma de 100,0 mg deste biossorvente e outra de 100,0 mg com adição de 25 mL de corante violeta de metila 10B, submetido à agitação por 2 h, filtrado e seco em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta avaliação foi obtida com auxílio do Equipamento TA Instruments, modelo SDTQ600, em uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com temperatura inicial de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e temperatura final de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de N_2

4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

Com intuito de determinar as condições ótimas para adsorção do VM 10B no CA, e assim maximizar a remoção deste corante de solução aquosa, foram realizados os estudos de adsorção, concatenados na seguinte sequência: efeito da concentração mássica de biossorvente, pH da solução, tempo de contato e concentração inicial do corante e velocidade de agitação.

4.1 Estudo sobre o efeito da quantidade de biossorvente na capacidade de adsorção

Para este estudo, foram utilizadas diferentes massas de CA, sob intervalo pré-determinado (50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000,0 mg), sendo cada uma delas inseridas em 15 erlenmeyers distintos, juntamente com 50 mL de uma solução de concentração fixa em 50.0 mg L^{-1} do corante VM 10B, em pH natural. Após 240 minutos de agitação sob temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, foi retirado o sobrenadante e centrifugado a 3000 rpm por 15 minutos, e analisado em Espectrômetro UV-visível (Varian, Cary) no comprimento de máxima absorção do VM 10B (590 nm) para quantificação dos resultados experimentais.

4.2 Estudo sobre o efeito do pH da solução na adsorção

Para averiguação do efeito do pH na Adsorção foi empregado 150,0 mg de CA (massa ideal de CA determinada no estudo anterior) em 9 erlenmeyers distintos contendo 50 mL de solução de VM 10B $50,0 \text{ mg L}^{-1}$. Os ajustes de pH foram realizados em faixa pré-determinada (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10) sendo o sistema agitado durante 240 minutos. Posteriormente, o sobrenadante foi retirado e centrifugado a 3000 rpm por 15 minutos, e analisado em Espectrômetro UV-visível (Varian, Cary) no comprimento de máxima absorção do VM 10B (590 nm) para quantificação dos resultados experimentais.

4.3 Estudo sobre o efeito do tempo de contato e concentração inicial do corante na adsorção

Neste estudo foram empregadas as condições otimizadas dos estudos prévios já realizados, isto é, pH 8,0 e 150,0 mg de CA. Para complementar estes estudos foram

analisadas a influência das concentrações iniciais do VM 10B em 10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1} , sob temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O tempo de contato utilizado, em minutos, foi o seguinte intervalo: 5, 10, 15, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360. Posteriormente, o sobrenadante foi retirado e centrifugado a 3000 rpm por 15 minutos, e analisado em Espectrômetro UV-visível (Varian, Cary) no comprimento de máxima absorção do VM 10B (590 nm) para quantificação dos resultados experimentais.

4.4 Estudo sobre o efeito da velocidade de agitação do sistema na adsorção

Para estudo da velocidade de agitação, empregou-se 150,0 mg de CA em 50 mL de VM 10B na concentração de 50 mg L^{-1} , em pH 8,0 e tempo de contato em 180 minutos, sob diferentes velocidades, sendo elas em rpm: 0, 30, 50, 80, 100, 120, 150 e 200. Posteriormente o sobrenadante foi retirado e centrifugado a 3000 rpm por 15 minutos, e realizada a análise em Espectrômetro UV-visível (Varian, Cary) no comprimento de máxima absorção do VM 10B (590 nm) para quantificação dos resultados experimentais.

A tabela 1 abaixo, enuncia os resultados obtidos nos estudos de adsorção que posteriormente foram adotados como as condições experimentais otimizadas nos estudos subsequentes, sendo eles: estudos de dessorção, aplicação do CA em efluente simulado e estudo termodinâmico.

Tabela 1 - Condições experimentais otimizadas de adsorção do VM 10B no CA

Resultados experimentais

Concentração mássica de biossorvente = 150,0 mg

pH = 8,0

Tempo de contato = 180 minutos

Velocidade de agitação = 100 rpm

4.5 Estudos de Dessorção

O estudo de dessorção de um biossorvente é de suma importância para levantamento de custos financeiros em sistemas adsorptivos de grande escala, com propósito de reduzir gastos no processo de tratamento de efluentes. Este estudo implica na regeneração deste material para seu subsequente reuso em novos ciclos de processos adsorptivos. Com base nisto,

a avaliação da capacidade regenerativa do CA *in natura*, foi realizada utilizando diferentes eluentes, variando suas concentrações, com finalidade de quantificar o percentual de remoção do corante VM 10B adsorvido no CA.

Após o processo de adsorção, utilizando as condições otimizadas de adsorção realizadas em estudos preemptivos, o CA foi retido em papel filtro, após filtração por gravidade, e em seguida posto à secagem em estufa por 24 h, a 60 °C. O CA então foi adicionado a uma solução de 50 mL de cada um dos seguintes eluentes: ácido acético, ácido clorídrico, cloreto de sódio, além de utilizar como eluente a água sob temperatura de 70 °C. A tabela 1 abaixo mostra as respectivas concentrações molares (mol L^{-1}) destes eluentes:

Tabela 2 - Eluentes e suas respectivas concentrações molares

Eluente	Concentração em mol L^{-1}			
Água (70 °C)				
CH ₃ COOH	0,1	0,25	0,5	1,0
HCl	0,1	0,25	0,5	1,0
NaCl	0,1	0,25	0,5	1,0

Fonte: Autor, 2017.

5 EFLUENTE SIMULADO

Este estudo foi realizado sob as condições otimizadas em que ocorre a adsorção do corante VM 10B pelo capim-annoni, com propósito de aferir a capacidade de remoção deste biossorvente em efluentes industriais coloridos.

Para isto foi preparado dois efluentes simulados contendo os seguintes corantes: VM 10B, Vermelho Reativo 120, Alaranjado Reativo 16 e Negro de Eriocromo T, como também compostos inorgânicos (Auxiliares Químicos) como: MgSO₄, NaCl, Na₂CO₃, NaCH₃COO, KCl, CaCl₂, NH₄H₂PO₄. As composições químicas dos efluentes A e B são enunciadas na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3 - Composição química dos Efluentes A e B

<i>Efluente Simulado A</i>	<i>Efluente Simulado B</i>
Violeta de Metila 10 B, (10,0 mg L ⁻¹)	Violeta de Metila 10 B, (20,0 mg L ⁻¹)
Vermelho Reativo 120, (2,0 mg L ⁻¹)	Vermelho Reativo 120, (5,0 mg L ⁻¹)
Alaranjado Reativo 16, (2,0 mg L ⁻¹)	Alaranjado Reativo 16, (5,0 mg L ⁻¹)
Negro de Eriocromo T, (2,0 mg L ⁻¹)	Negro de Eriocromo T, (5,0 mg L ⁻¹)
MgSO ₄ , (90,0 mg L ⁻¹)	MgSO ₄ , (90,0 mg L ⁻¹)
NaCl, (216,1 mg L ⁻¹)	NaCl, (216,1 mg L ⁻¹)
Na ₂ CO ₃ , (20,3 mg L ⁻¹),	Na ₂ CO ₃ , (20,3 mg L ⁻¹),
NaCH ₃ COO, (50,3 mg L ⁻¹)	NaCH ₃ COO, (50,3 mg L ⁻¹)
KCl, (10,2 mg L ⁻¹)	KCl, (10,2 mg L ⁻¹)
CaCl ₂ , (294,1 mg L ⁻¹)	CaCl ₂ , (294,1 mg L ⁻¹)
NH ₄ H ₂ PO ₄ , (10,0 mg L ⁻¹)	NH ₄ H ₂ PO ₄ , (10,0 mg L ⁻¹)

Fonte: Autor, 2017.

6 ESTUDO TERMODINÂMICO

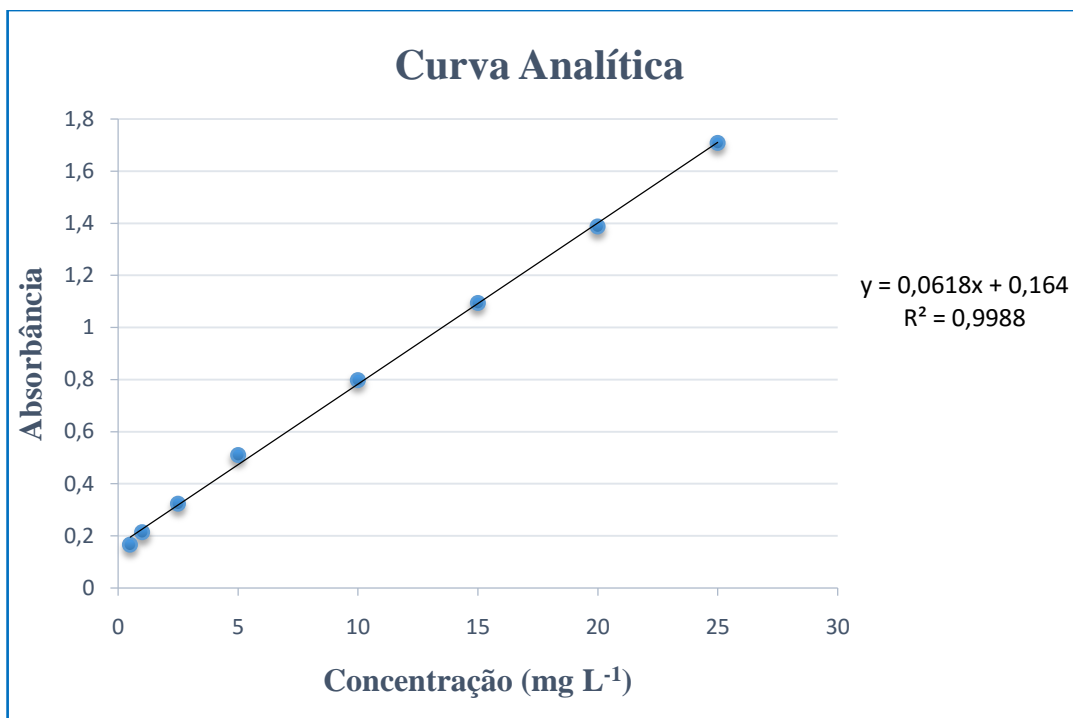
Para esta etapa empregou-se 150,0 mg de CA em 50 mL de VM 10B na concentração de 50 mg L⁻¹, sob as temperaturas, em graus Celsius (°C), de 25, 30, 40 e 60 nas condições otimizadas de adsorção (Tabela 1). Ao término disto, efetuou-se a leitura no Espectrômetro UV-Vis. (Varian, Carey) para fins de elucidação da temperatura ideal para as melhores remoções do VM 10B de solução aquosa pelo CA.

7 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1 Construção da Curva Analítica do corante VM 10B em solução aquosa

A análise quantitativa do corante VM 10B em solução aquosa foi realizada através da construção de uma Curva Analítica (Fig. 10) com soluções padrões do corante em diferentes concentrações (mg L^{-1}) obedecendo a linearidade da lei de Beer-Lambert. A Curva Analítica apresenta um coeficiente de determinação linear (R^2) de 0,9917.

Figura 9 - Curva Analítica do corante VM 10B em solução aquosa



Fonte: Autor, 2017.

Através da Curva Analítica construída obtiveram-se os Limites de Detecção e Quantificação do método. Conforme a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), o Limite de Detecção caracteriza-se como a menor concentração de analito que pode ser discriminada de um valor em branco de maneira razoável para um determinado procedimento analítico. É obtido com base na curva de calibração, sendo determinado segundo a Equação 18:

$$LD = 3,3 \cdot \frac{s}{S} \quad (18)$$

Em que:

s = Desvio-padrão;

S = coeficiente angular do gráfico de calibração (sensibilidade do aparelho).

No propósito de avaliar a confirmação quantitativa da análise, determinou-se o Limite de Quantificação (LQ) do método. Este método analítico consiste na mais baixa concentração de um analito que pode ser identificada e quantificada com exatidão e precisão. O Limite de Quantificação é expresso pela equação 19:

$$LQ = 10 \cdot \frac{s}{S} \quad (19)$$

Em que:

s = Desvio-padrão;

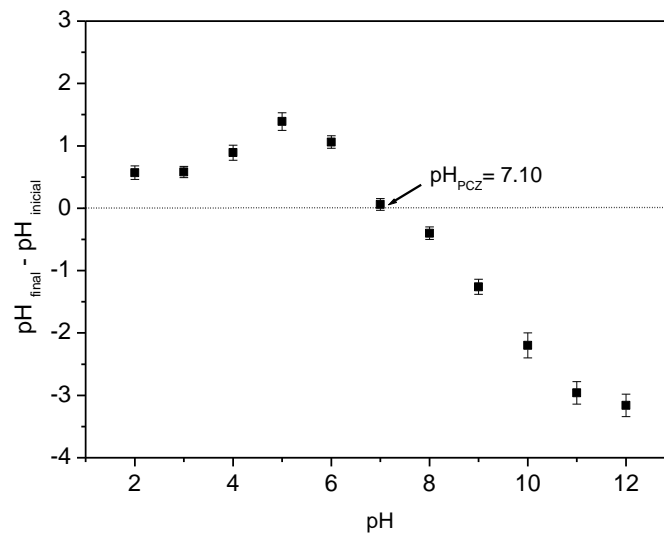
S = coeficiente angular do gráfico de calibração (sensibilidade do aparelho).

A relação sinal/ruído 3:1 para o Limite de detecção, e 10:1 para o Limite de Quantificação, é considerada aceitável dentro do intervalo de confiança trabalhado (FERREIRA *et al.*, 2008). O Limite de Detecção encontrado neste estudo, com base na Curva Analítica, foi 0,33 mg L⁻¹, e o respectivo Limite de Quantificação 1,01 mg L⁻¹.

7.2 Ponto de Carga Zero (pHpzc)

O ponto ou potencial de carga zero (pHpzc) nos mostra o pH onde a carga superficial líquida total de um dado material é nula. Quando o pH da solução é menor que o pHpzc, sua carga líquida superficial é carregada positivamente predominante, e quando o pH da solução for maior que o pHpzc o adsorvente apresenta carga líquida superficial predominante negativa. Para adsorção de corantes catiónicos é ideal trabalhar-se com pH acima do pHpzc do biossorvente. Com base na figura 11 o pHpzc do CA é 7,10.

Figura 10 - pH no ponto de carga zero do capim-annoni



Fonte: Autor, 2017.

7.3 Caracterização Física e Química do biossorvente

7.3.1 Quantificação dos grupos ácidos e básicos do CA pela titulometria de Boehm

A celulose e lignina são compostas por grupos ácidos como hidroxilas, ácidos carboxílicos e fenóis (GUO *et al.*, 2014). Estes grupos ácidos são ideais para remoção de íons metálicos e moléculas orgânicas catiônicas de solução aquosa (MAO *et al.*, 2009; MICHAEL, 2009). A titulometria de *Boehm* confirma a presença de terminais oxigenados ácidos e básicos na superfície do CA, que desprotonam pela variação de pH alcalino, tornando a superfície do biossorvente carregada negativamente, o que viabiliza a interação deste com o corante VM 10B. A tabela 4 mostra o equilíbrio entre os grupos ácidos e básicos, o que confirma o resultado encontrado para o pH_{pcz} do CA.

7.3.2 Quantificação dos Teores de celulose, hemicelulose, lignina do CA

A quantificação dos teores de lignina, celulose e hemicelulose, foram obtidas através da extração com equipamento Soxhlet. Este aparelho foi inicialmente engendrado por Van Franz Soxhlet em 1879, sendo empregado em técnica de extração sólido-líquido de compostos orgânicos em amostras ambientais, e considerada um caso particular de lixiviação (LUQUE

DE CASTRO; GARCÍA AYÚSO, 2000). Neste procedimento, uma amostra sólida orgânica é envolta em um cartucho para posteriormente ser imersa de modo contínuo e descontínuo (processo híbrido) em solvente orgânico, podendo ser álcool, éter etc. O que proporciona este reiterado processo é o sistema de sifonagem do aparelho Soxhlet que viabiliza a condensação do solvente aquecido que se encontra na parte inferior do equipamento (BRUM, 2004).

Os valores percentuais de lignina, celulose e hemicelulose obtidos estão demonstrados na tabela 4. Estes resultados estão em concordância com os valores citados na literatura para materiais lignocelulosicos, consistindo basicamente em hemicelulose (~20-35%), celulose (~30-50%), e lignina (~10-25%) (ISIKGOR; BECER, 2015; LEE; HAMID; ZAIN, 2014).

Tabela 4 – Composição Química do capim-annoni

<i>Composição lignocelulósica (%)</i>	Valores
Lignina	11,2 ± 0,64
Celulose	28,4 ± 3,78
Hemicelulose	32,85 ± 2,10
<i>Grupos ácidos e básicos (Boehm, mmol g⁻¹)</i>	Valores
Grupos Carboxílicos	0,03 ± 0,012
Grupos Fenólicos	0,72 ± 0,11
Grupos Lactônicos	0,40 ± 0,09
Total de Grupos Básicos	1,10 ± 0,2

Fonte: Autor, 2017.

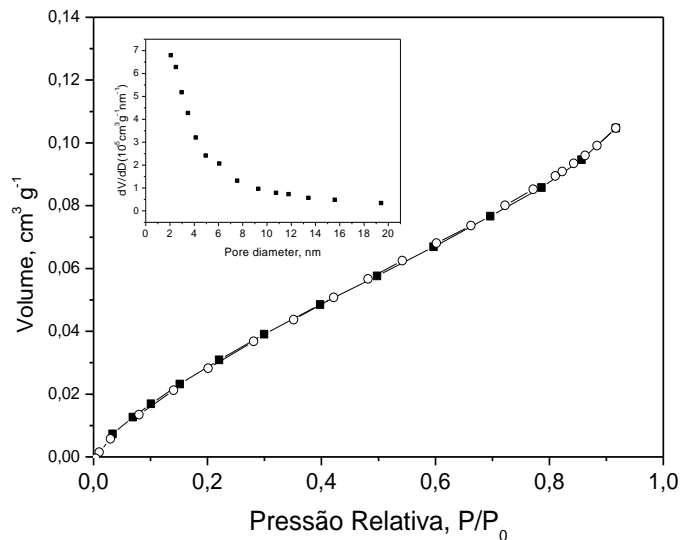
7.3.3 Determinação da área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros do biossorvente pelos métodos (B.E.T) e (B.J.H)

Através dos métodos B.E.T (Brunauer, Emmet e Teller) e B.J.H (Barret, Joyner e Halenda), pode-se obter os valores correspondentes à área superficial específica e distribuição do tamanho de poros do material. O método B.E.T consiste na medida da adsorção física de um gás inerte, sendo geralmente empregado N₂, em um dado material sólido, podendo ser feita por um único ponto ou por vários pontos da amostra.

A área superficial específica obtida pela isoterma de adsorção/dessorção de N₂ mostra que o capim-annoni apresenta baixa área superficial no valor de 2,70 m² g, valor este característico de materiais lignocelulosicos (NASUHA; HAMEED, 2011; MOHAN, SREELAKSHMI, 2008).

O diâmetro médio de poro do CA obtido pelo método B.J.H está entre 2,20 e 20,37 nm, e sendo assim, de acordo com União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o CA é considerado um material mesoporoso (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 11 - Isotermas de Adsorção/dessorção de Nitrogênio



Fonte: Autor, 2017.

O fato de o CA ser um material mesoporoso acaba facilitando a adsorção do corante VM 10B nos poros deste biossorbente, considerando que o comprimento máximo longitudinal do corante é 13,3 Å (1,33 nm).

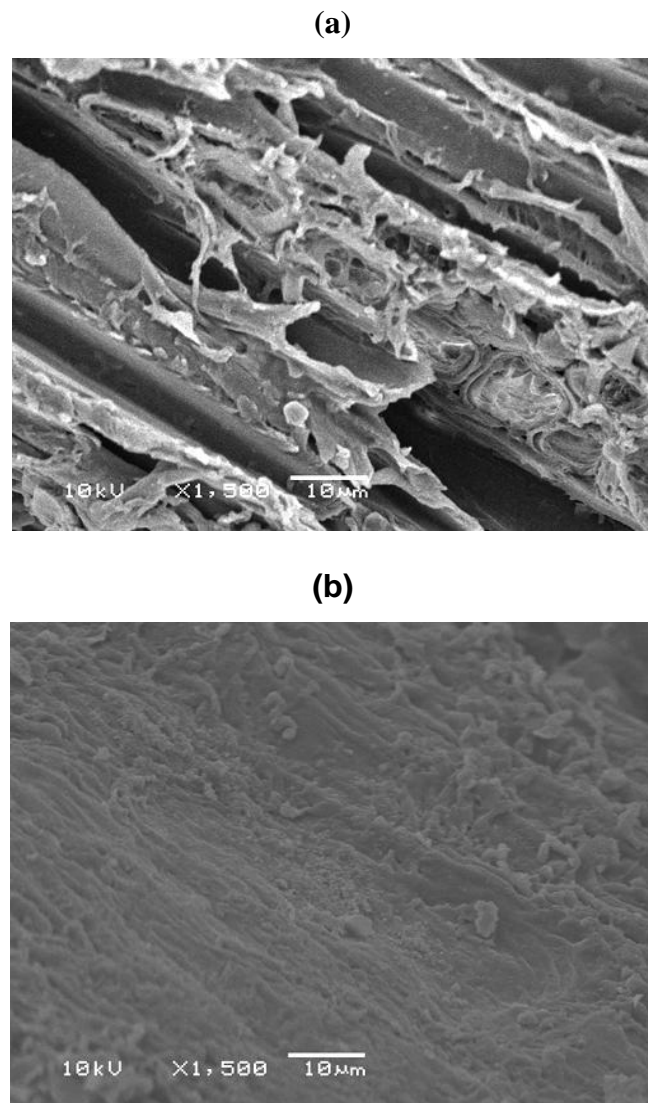
O perfil das Isotermas de adsorção/dessorção (histerese) apresentado na Fig. 11 se ajusta a uma Isoterma de adsorção física que admite adsorção em multicamadas, possuindo um ponto de inflexão que indica a formação da primeira camada, que ocorre em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (PORPINO, 2009).

7.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio da técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular (DEDAVID *et al.*, 2007).

As fotomicrografias eletrônicas mostram através da Figura 12, a estrutura fibrosa e heterogênea do capim-annoni, com presença de canais e cavidades em sua superfície. Este tipo estrutura, inerente a materiais lignocelulósicos, favorece o acúmulo de corante no biossorvente.

Figura 12 - Fotomicrografia eletrônica do capim-annoni antes (a) e após (b) a adsorção do VM 10B (amplitude de 1500 x)



Fonte: Autor, 2017.

As Fotomicrografias apresentadas nas Fig. 12 (a) e (b) evidenciam a mudança morfológica causada na superfície do CA. Na figura 12 a, é mostrada a fotomicrografia eletrônica deste biossorvente *in natura* antes da adsorção, e são claramente visíveis às irregularidades na topografia deste material. Na Figura 12 b, a fotomicrografia eletrônica

desta superfície é mais compactada, resultado do desaparecimento dos canais e cavidades, o que confirma a adsorção do VM 10B no CA. A tabela 5 mostra estas características Físicas e Químicas do capim-annoni quanto a sua área superficial específica, diâmetro médio de poro, volume de poro, tamanho de partícula e ponto de carga zero (pHpcz):

Tabela 5 - Características Físicas e Químicas do capim-annoni

<i>Propriedades Físicas e Químicas</i>	Valores
Área Superficial Específica, (m ² g ⁻¹)	2,70 ± 0,12
Diâmetro Médio de Poro, (nm)	2,20 – 20,37
Volume de Poro, (cm ³ g ⁻¹)	0,0870
Tamanho de Partícula, (mm)	0,3375
Ponto de Carga Zero (pHpcz)	7,10

Fonte: Autor, 2017.

7.3.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

A espectroscopia por ATR (Refletância Total Atenuada) emprega um cristal opticamente denso com alto índice refração, comumente seleneto de zinco (ZnSe) ou Germânio (Ge). A radiação Infravermelha incide este cristal e atinge sua superfície, onde é refletida totalmente por toda sua extensão até sair pela extremidade oposta. Este feixe de radiação infravermelho interage com a amostra, sofrendo atenuação, e recebe o nome de onda evanescente (LUCATO, 2005; LOPES, 2015).

Esta técnica confirma a existência dos grupos ácidos e básicos. Os espectros ATR-FTIR do CA antes e depois da adsorção do Violeta de Metila 10B são demonstrados nas Figuras 13 a e 13 b respectivamente. O espectro do CA antes da adsorção (Figura 13) mostrou o primeiro pico em 3320 cm⁻¹ relacionado a grupos - OH (fenóis, alcoóis e ácidos carboxílicos) ou estiramento de - NH de grupos amina da lignina, e ainda ligação -C-H (aromáticos) tipicamente detectados pela técnica de FTIR acima de 3000 cm⁻¹. O pico em 2925 cm⁻¹ e 2845 cm⁻¹ são atribuídos como estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, relativos a grupos - CH₂ (alifático) (BATISTA, 2006).

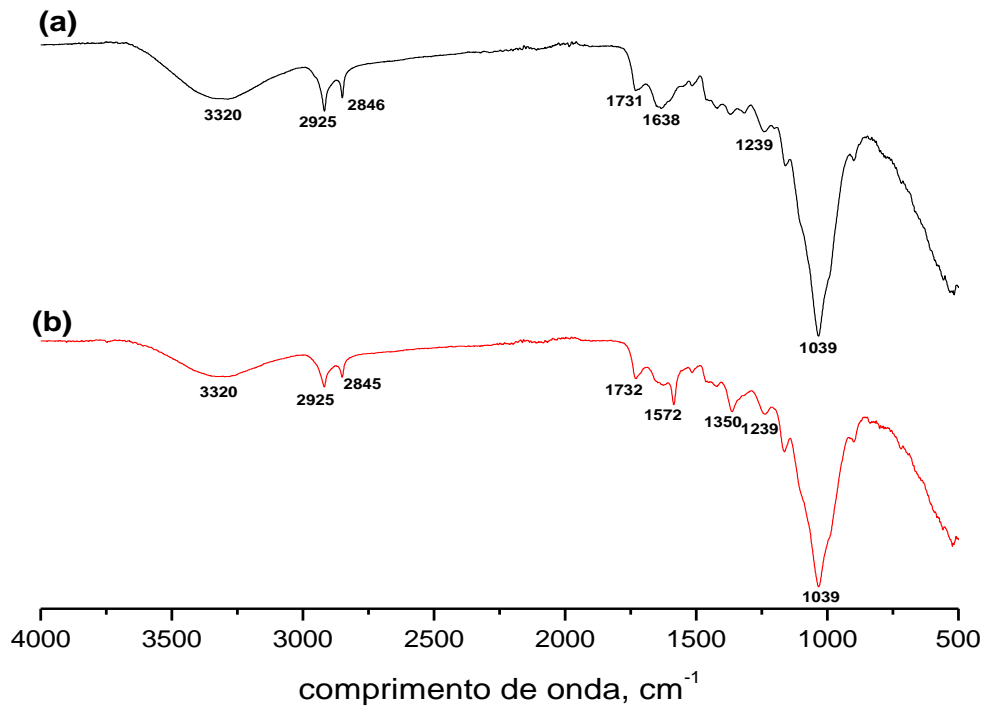
A banda de absorção a 1731 cm⁻¹ pode ser atribuída ao grupo -C=O de ácido carboxílico ou éster em hemicelulose e lignina (BERRAKSU *et al.*, 2013). A banda a 1638 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento -C=O do ácido carboxílico com ligação de hidrogênio

intermolecular. Os grupos éter, éster ou fenol aparecem a 1235 cm^{-1} . A banda de absorção intensa a 1039 cm^{-1} é atribuída ao C-O-C das ligações β -glicosídicas de compostos lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) (FANG *et al.*, 2000). A espectroscopia ATR-FTIR confirma a presença de grupos -OH, -C=O e - C-OH no capim-annoni. Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos pela análise titulométrica de Boehm.

Após o processo de adsorção, o capim-annoni carregado com de moléculas de corante Violeta de Metila 10B (Figura 13) apresentaram algumas alterações nos principais picos característicos acima mencionados. O pico observado em 1638 cm^{-1} que é característico de - C=O do ácido carboxílico estava completamente ausente no espectro após a experiência de adsorção. Este resultado poderia justificar a interação desses grupos funcionais com moléculas do respectivo corante (ELIZALDE-GONZALEZ *et al.*, 2006).

Além disso, o aparecimento de dois novos picos, respectivamente em 1572 e 1350 cm^{-1} , no espectro do capim-annoni com moléculas do corante adsorvidas pode ser levado em conta como evidência para interação entre o bioissorvente e moléculas do VM 10B. O pico de absorção em 1572 cm^{-1} , comum entre corantes da classe triarilmetano, é atribuído às vibrações do anel do VM 10B, e em 1350 cm^{-1} as vibrações referentes à interação N-anel (RYTWO *et al.*, 2015). Portanto, é possível concluir que as moléculas de corante Violeta de Metila 10B foram adsorvidas no bioissorvente em estudo.

Figura 13– Espectroscopia na região de Infravermelho do capim-annoni: (a) antes e (b) após a adsorção do VM 10B



Fonte: Autor, 2017.

7.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)

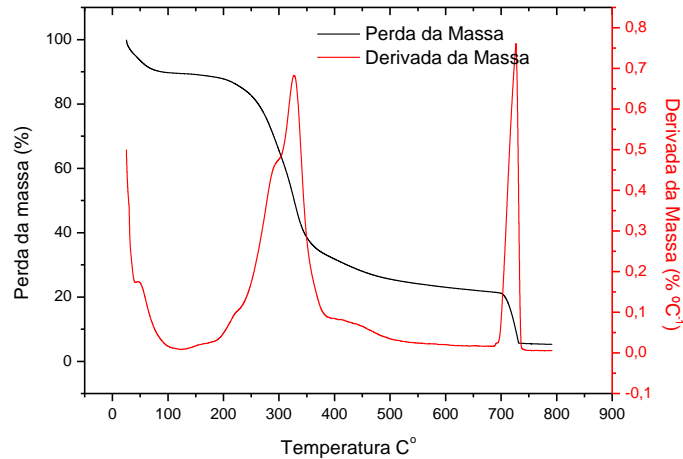
A estabilidade térmica do CA foi investigada através da Análise Termogravimétrica (TGA/DTA). O perfil Termogravimétrico do CA é apresentado na Figura 14. A degradação deste biossorbente ocorreu no intervalo de temperatura entre 0 e 800 °C, restando uma massa residual de 5,26 % ao atingir 800 °C.

De acordo com a curva DTA, existem 3 regiões na curva TGA do CA. A inflexão na curva TGA em 100 °C refere-se à desidratação devido à perda moléculas de água presentes no material, bem como degradação de compostos fenólicos detectados pelo Método de *Boehm* supracitado, com um decaimento mássico de 10,27 %.

Nos limites de 250 a 350 °C tem-se a degradação de celulose e lignocelulose, com perda de massa na faixa de 53,36%, a maior no intervalo de temperatura analisado. Subsequentemente, a partir de 350°C até 700°C, ocorreu um decaimento mássico de 45,06% também associada à pirólise dos componentes lignocelulósicos do CA.

Na faixa de 700°C até 750°C, observou-se outro pico referente à perda de massa correspondente a lignina. Acima de 750 °C ocorre à carbonização do CA.

Figura 14 - Perfis das curvas TGA/DTA do CA



Fonte: Autor, 2017.

7.4 Estudos de Adsorção e Dessorção

Para analisar o percentual de remoção do corante em solução aquosa pelo CA, empregou-se a técnica de Espectroscopia na região UV-visível, usando-se um Espectrômetro UV-visível (Varian, Cary) no comprimento de onda de maior absorção do VM 10B (590 nm). A quantidade adsorvida (q_e) e a porcentagem de remoção ($R_{\%}$) do corante em solução foram calculadas através das Equações 20, 21 e 22:

$$q_e = \frac{C_0 - C_f}{m} V \quad (20)$$

$$R_{\%} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} 100 \quad (21)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_f}{X} V \quad (22)$$

Em que:

C_0 = concentração inicial do corante em solução (mg L^{-1});
 C_f = concentração final do corante em solução (mg L^{-1});
 q_e = quantidade adsorvida de corante no bioissorvente (mg g^{-1});
 m = massa de bioissorvente usada (mg);
 X = variação mássica de bioissorvente (mg).

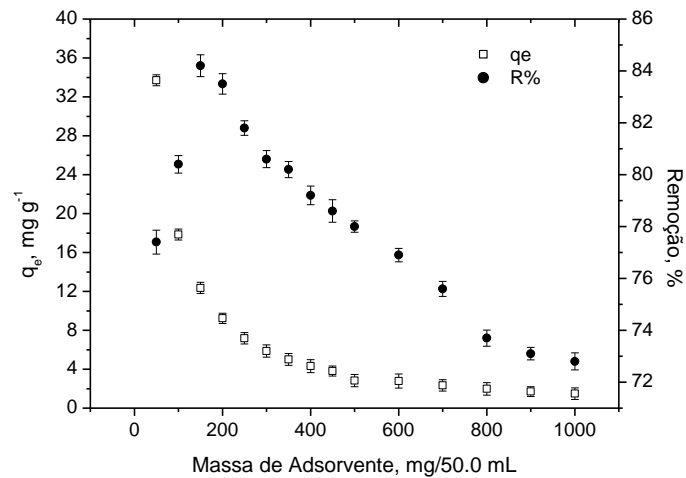
7.4.1 Efeito da massa de bioissorvente no percentual de remoção e na capacidade de adsorção do VM 10B

O efeito da quantidade (mg /50.0 mL) de CA na capacidade de adsorção do corante VM 10B é demonstrado na Figura 15. Observa-se claramente, que o aumento de massa de CA de 50,0 mg para 150,0 mg houve um incremento significativo (de 77,4 % para 84,2 %) no percentual de remoção ($R_{\%}$) do VM 10B. O aumento da massa de CA favorece a adsorção pelo proporcional aumento de sítios ativos, que se caracterizam por locais onde a adsorção ocorre devido à presença de grupos químicos superficiais no material (VAGHETTI, 2009).

Contudo, o comportamento inverso é nítido quanto a quantidade de corante (em mg) retida por grama de bioissorvente no equilíbrio (q_e). Este parâmetro é diminuído devido ao aumento gradual de massa levar ao acúmulo e a combinação de partículas do bioissorvente, que reduzem o número de sítios ativos disponíveis, conduzindo a diminuição da área superficial total disponível do CA e ao aumento do trajeto difusivo (CARVALHO, 2010).

Analisando ainda a Fig. 15, este comportamento inverso entre massa de bioissorvente e quantidade no equilíbrio é visualizado, pois à medida que aumentamos a massa de CA (50,0 - 1000,0 mg), observa-se uma diminuição nos valores de q_e (33,7 – 1,49 mg g^{-1}). Isto pode ser explicado aplicando-se a Equação 22, que mostra que à medida que aumento a massa de bioissorvente os valores de q_e decaem proporcionalmente. Com base nestes resultados, a quantidade ideal de massa de CA foi de 150,0 mg, pois esta apresenta o melhor percentual de remoção mais satisfatória.

Figura 15 - Estudo do efeito da concentração mássica de biossorvente na adsorção do VM 10B no CA



Fonte: Autor, 2017.

7.4.2 Efeito do pH da solução na adsorção do VM 10B no CA

O pH da solução do corante exerce um papel importante na adsorção, pois interfere nas características superficiais do adsorvente e na variação da constante de equilíbrio de protonação, alterando o grau de ionização do material em solução. A dissociação dos grupos químicos contidos nos sítios ativos do adsorvente também é influenciada por este fator (EL-SAYED *et al.*, 2016).

O efeito do pH da solução nos valores de R% do VM 10B ($C_0 = 50,0 \text{ mg L}^{-1}$) no CA foi estudada. Os resultados destes experimentos estão mostrados na Figura 16. Observando esta figura é notório que o aumento nos valores de pH (2,0 - 8,0) ocorre um aumento significativo (26,6 – 93,6%) no valor de R%. Este comportamento pode ser explicado considerando o pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}) conforme mostra a Figura 11.

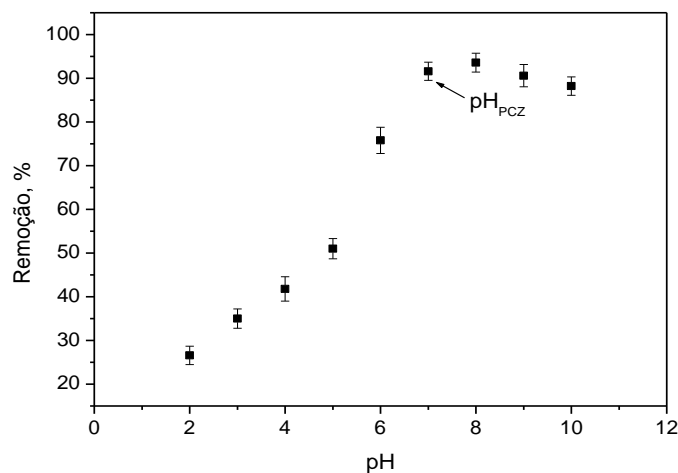
O pH_{pzc} encontrado para CA foi de 7,10. Para valores de pH > pH_{pzc} que, tem-se uma carga líquida superficial negativa predominante no biossorvente, o que favorece a adsorção de espécies catiônicas, como é o caso do corante VM 10B.

Entretanto, para valores pH < pH_{pzc} tem-se uma carga líquida superficial positiva no biossorvente, ocasionando uma repulsão eletrostática entre as moléculas positivas do corante e superfície carregada positivamente do CA, que leva ao decréscimo nos valores de R%, conforme mostrado na Figura 16. Os estudos de pH e pH_{pzc} mostram que a interação mais provável entre VM10B e CA dá-se por interações físicas tipo Van der Waals. Outras

possibilidades de interações entre VM 10B e CA, como interações covalentes e π - π stacking (anel aromático), não podem ser negligenciadas.

Acima de pH 8,0 observa-se uma diminuição nos valores de $R_{\%}$ que pode ser atribuído a degradação do biossorvente, como também a uma possível mudança na estrutura química do VM 10B em meio fortemente alcalino. Baseados nestes resultados adotou-se como pH 8,0 como sendo o ideal para os estudos subseqüentes de adsorção.

Figura 16 - Estudo do efeito do pH da solução na adsorção do VM 10B no CA



Fonte: Autor, 2017.

7.4.3 Efeito do tempo de contato e concentração inicial de corante na adsorção do VM 10B no CA

A figura 17 mostra a influência do tempo de contato e concentração inicial na adsorção de VM 10B no CA. Com base nela, observa-se um aumento no q_e à medida que o tempo de contato aumenta de 5 para 180 minutos, e um aumento de capacidade de adsorção, independentemente da concentração inicial de corante utilizada.

Pode concluir ainda conforme mostra a Figura 17, que a adsorção do VM 10B no CA apresenta três estágios de adsorção. Um estágio inicialmente mais rápido nos primeiros 25 minutos, outro estágio mais moderado até 180 minutos, e um terceiro estágio de adsorção constante acima de 180 minutos de tempo contato. Este comportamento é explicado pela disponibilidade dos sítios ativos da superfície do biossorvente.

Com o aumento do tempo de contato ocorre uma menor disponibilidade dos sítios ativos na superfície do biossorvente, devido à ocupação sucessiva destes pelas moléculas do

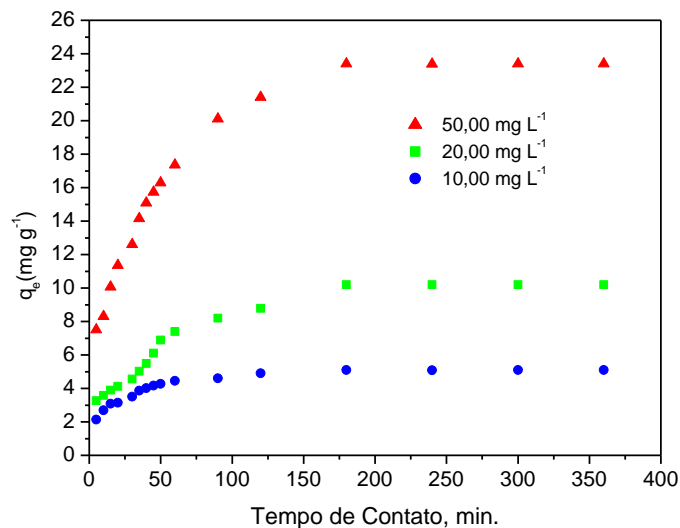
corante em solução, mantendo praticamente constante a quantidade de VM 10B adsorvida no CA com o aumento do tempo de contato (180 – 360 min.)

O tempo mínimo requerido para estabelecer o equilíbrio entre adsorvato-biossorvente foi de 180 minutos. Para experimentos subsequentes adotou-se 180 minutos como sendo o tempo ideal para o processo de adsorção no referido estudo.

Na figura 17 também está representado o efeito da concentração inicial do corante nos valores de q_e . Verifica-se que com o aumento da concentração inicial de corante (10,0 – 50,0 mg L^{-1}), um aumento nos valores de q_e é observado (2,14 para 23,4 mg g^{-1}).

Este comportamento é explicado considerando que o crescente aumento da concentração inicial de corante, conduz a maiores valores de q_e , favorecidos pelo gradiente de concentração do meio, potencializando a difusão no processo de transferência de massa (TOALDO, 2015). A adsorção aumenta geralmente com o aumento do tempo de contato, até assumir um valor constante, caracterizado como equilíbrio dinâmico entre a concentração de corante em solução e a quantidade de corante adsorvida no biossorvente (DOTTO, 2010).

Figura 17 - Estudo do efeito do tempo de contato e concentração inicial do corante na adsorção do VM 10B no CA



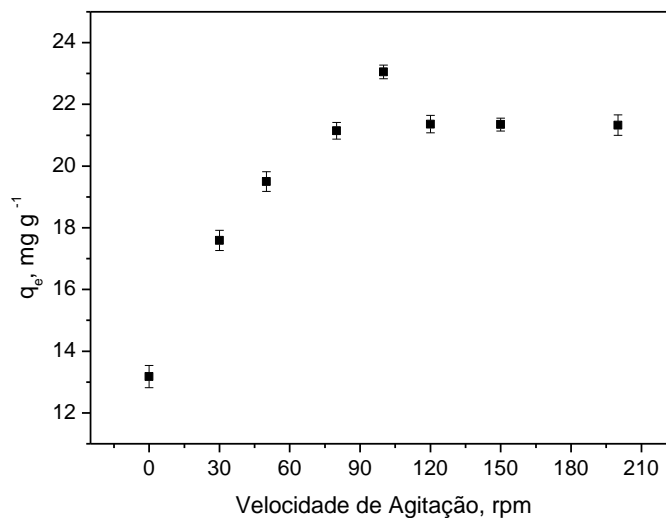
Fonte: Autor, 2017.

7.4.4 Efeito da velocidade de agitação na adsorção VM 10B no CA

O efeito da velocidade de agitação na capacidade de adsorção do VM 10B ($C_0 = 50,0 \text{ mg L}^{-1}$) no CA é mostrado na Figura 18. Observa-se nesta figura a importância da realização deste estudo, pois é notório que o aumento gradual da velocidade de agitação (0 - 100 rpm) aumenta os valores de q_e , por outro lado, acima da velocidade agitação de 100 rpm um decréscimo nos valores de q_e é visualizado.

O aumento da velocidade de agitação proporciona uma melhor remoção do corante, pois este fator incrementa a mobilidade do sistema e a consequente queda da resistência da camada limite, favorecendo a adsorção e reduzindo o efeito da transferência de massa externa. Outrossim, a superfície de contato entre bioissorvente/corante é aumentada devido todas as partículas serem mantidas em suspensão favorecendo a transferência de moléculas do corante para superfície do sólido (AMRHAR *et al.*, 2015). Uma explicação para diminuição nos valores de q_e para velocidade de agitação superiores a 100 rpm, é o processo de interação física entre as moléculas de bioissorvente/corante ser dificultado (DOTTO, 2010).

Figura 18 - Estudo do efeito da velocidade de agitação na adsorção do VM 10B no CA



Fonte: Autor, 2017.

7.4.5 Estudos de Dessorção do VM 10B no CA

Uma das características desejáveis dos adsorventes vegetais (bioissorventes) é a possibilidade de regenerá-los após o seu uso no processo de adsorção. Isto é importante tanto

do ponto de vista econômico quanto ambiental. Com este propósito realizou-se um estudo de dessorção, com intuito de investigar a viabilidade de regeneração CA após a adsorção do VM 10B. Para tal utilizou-se diferentes eluentes em diferentes concentrações conforme mostra a Tabela 6.

Uma satisfatória dessorção (95,67%) do VM 10B no CA foi obtida utilizando o CH_3COOH 1,0 Mol L^{-1} como eluente. Este resultado torna-se importante pois revela que o CA pode ser reutilizado novamente em processos adsorptivos posteriores.

O alto valor de dessorção obtido com CH_3COOH 1,0 mol L^{-1} , ou seja, dessorção em meio ácido, sugere que o mecanismo de interação entre biossorvente/corante se dá principalmente por Fisissorção através de interações de Van der Waals, considerando que a adsorção entre VM 10B e CA ocorrera em meio alcalino.

Tabela 6 - Estudos de Dessorção

Eluente	Remoção, %
Água (70°C)	0,00
CH_3COOH (0,1 M)	31,62
CH_3COOH (0,25 M)	32,14
CH_3COOH (0,5 M)	49,16
CH_3COOH (1.0 M)	95,67
HCl (0,1 M)	13,82
HCl (0,25 M)	21,59
HCl (0,5 M)	44,43
HCl (1.0 M)	72,56
NaCl (0,1 M)	11,83
NaCl (0.25 M)	23,59
NaCl (0,5 M)	44,67
NaCl (1.0 M)	67,58

Fonte: Autor, 2017.

7.5 Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio

A cinética de adsorção VM 10B em CA foi realizada a pH 8,0, temperatura de 25 °C, massa adsorvente de 150,0 mg, sob diferentes concentrações iniciais de corante (de 10,0 a 50,0 mg L^{-1}). A cinética de adsorção de moléculas VM 10B no biossorvente foi explorada

utilizando Pseudo-primeira ordem não linear e pseudossegunda ordem. As curvas cinéticas e os parâmetros de ajuste dos modelos são mostrados na Fig. 19, 20, 21 e Tabela 7, respectivamente. A adequação de cada modelo é explicada usando os valores de desvio padrão dos resíduos (F_{error}) e Coeficiente de determinação (R^2). Valores de F_{error} inferiores e de R^2 altos indicam menor disparidade entre os valores teóricos e experimentais q_e e, portanto, o modelo de adsorção adequado.

Com base na afirmação anterior, o modelo de pseudossegunda ordem foi o mais adequado para representar a cinética de adsorção de VM 10B em CA. Estes dados mostram que valores do Modelo pseudossegunda ordem aumentou (de 9,69 para 20,81 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) com o aumento de concentração do corante (de 5,0 a 50,0 mg L^{-1}), as Figuras 21, 22 e 23 mostram o ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção VM 10B no capim-annoni. As concentrações iniciais de corante 5,0, 10,0 e 20,0 mg L^{-1} , respectivamente. Analisando os dados da Tabela 6, é possível observar que os valores de q_e do modelo de pseudossegunda ordem aumentaram (de $5,22 \pm 1,11$ a $25,33 \pm 1,33 \text{ mg g}^{-1}$) com o aumento da concentração inicial de corante (de 10,0 a 50,0 mg L^{-1}), enquanto os valores de k_s foram diminuídos (de 0,018 para 0,0016 $\text{mg}^{-1} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

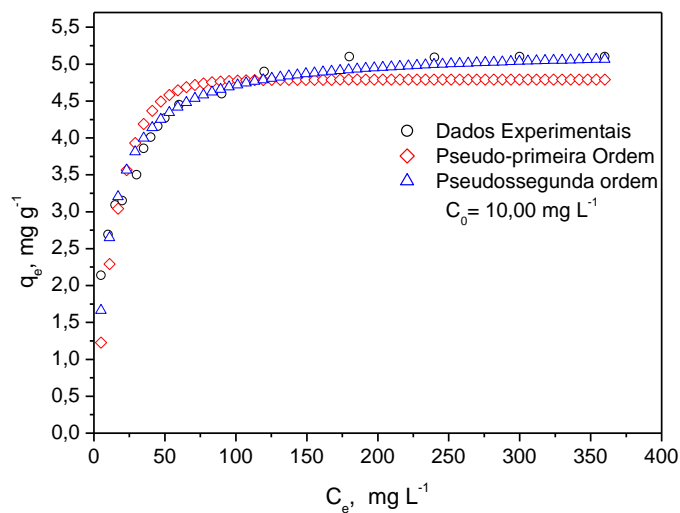
Estes resultados indicaram que quando a quantidade de corante adsorvido na superfície do CA foi aumentada, o processo de difusão foi impedido, e uma alta competição de moléculas de corante com Grupos Funcionais (sítios adsortivos) ocorreu. Além disso, é possível observar que o aumento na concentração inicial de corante causou um aumento na taxa inicial de sorção (h_0), indicando que, nas fases iniciais, a capacidade de adsorção e a taxa de adsorção foram superiores a 50,0 mg L^{-1} .

Tabela 7 - Parâmetros Cinéticos de Adsorção

Modelos Cinéticos	C_0 (mg L ⁻¹)		
	10	20	50
Pseudo-primeira Ordem			
K_f (min ⁻¹)	0,06	0,02315	0,02964
q_e (mg g ⁻¹)	4,77	9,97	22,6
F_{error} (mg g ⁻¹)	0,0091	0,0601	0,2010
R^2	0,824	0,901	0,914
Pseudosegunda Ordem			
K_s (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,018	0,00255	0,0016
q_e (mg g ⁻¹)	5,22	11,38	25,33
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	3	12	20
F_{error} (mg g ⁻¹)	0,0082	0,0523	0,1376
R^2	0,959	0,9337	0,963

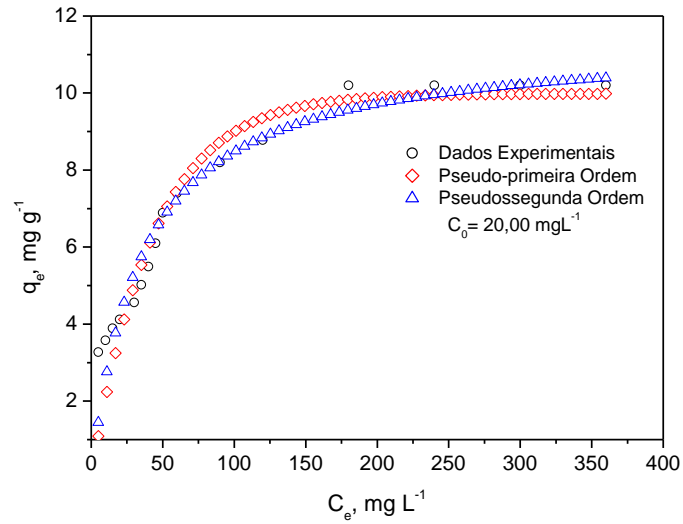
Fonte: Autor, 2017.

Figura 19 - Perfis das curvas de cinética de adsorção do VM 10B no CA: pH da solução 8,0, 150,0 mg de biossorvente, tempo de contato 180 min., velocidade de agitação em 100 rpm e temperatura de 25 °C



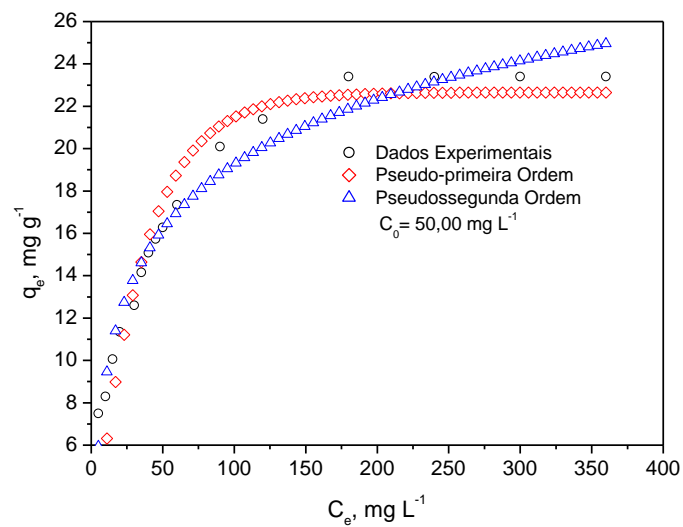
Fonte: Autor, 2017.

Figura 20 - Perfis das curvas de cinética de adsorção do VM 10B no CA: pH da solução 8,0, 150,0 mg de biossorbente, tempo de contato 180 min., velocidade de agitação em 100 rpm e temperatura de 25 °C



Fonte: Autor, 2017.

Figura 21 - Perfis das curvas de cinética de adsorção do VM 10B no CA: pH da solução 8,0, 150,0 mg de biossorbente, tempo de contato 180 min., velocidade de agitação em 100 rpm e temperatura de 25 °C



Fonte: Autor, 2017.

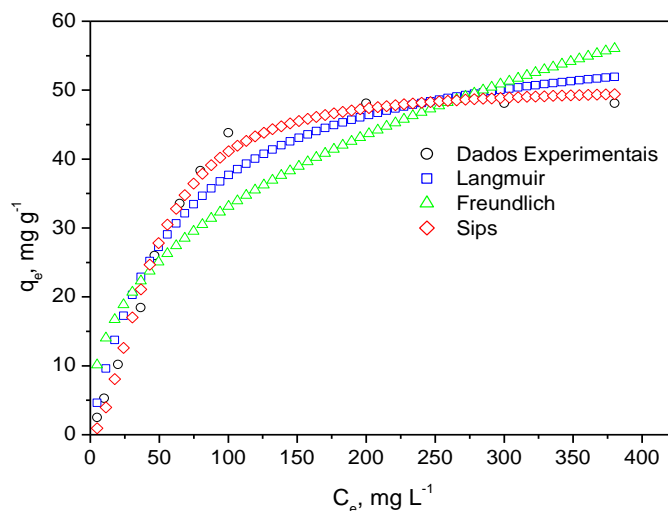
O Equilíbrio Experimental foi realizado a 25 °C, 30 °C, 40 °C e 60 °C utilizando as seguintes condições experimentais: pH de 8,0, tempo de contato de 180,0 min. e massa de CA em 150,0 mg. A concentração inicial de VM 10B variou de 5,0 a 500,0 mg L⁻¹, e as Modelos de Isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips foram utilizados para análise dos dados isotérmicos.

A Fig. 22 mostra as isotermas de adsorção de VM 10B sobre CA. Os Parâmetros Isotérmicos e Estatísticos (R^2 e F_{error}) são apresentados na Tabela 5. O modelo isotérmico Sips apresentou valores maiores de R^2 e valores mais baixos de F_{error} quando comparados aos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich.

Com base nestes valores, o modelo de Sips descreve melhor os dados de equilíbrio de adsorção de VM 10B em CA em todas as temperaturas experimentais (Tabela 8). Os resultados mostram que com o aumento da temperatura a adsorção de VM 10B no biossorvente aumenta. O comportamento é devido ao aumento da taxa de difusão e diminuição da viscosidade da solução. (SAEED et al., 2010).

A capacidade máxima de adsorção do modelo Sips ($Q_{\text{máx}}$) foi de $50,41 \pm 0,56$ mg g⁻¹, $56,36 \pm 0,82$ mg g⁻¹, $63,42 \pm 0,21$ mg g⁻¹, $76,20 \pm 0,59$ mg g⁻¹, respectivamente sob as temperaturas de 25 °C, 30 °C, 40 °C e 60 °C, são apresentados na Fig. 23.

Figura 22 - Isotermas empregadas para ajuste dos resultados experimentais



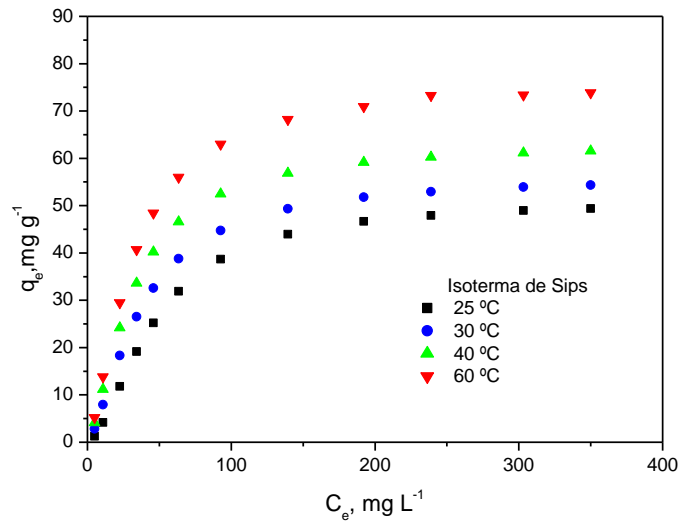
Fonte: Autor, 2017.

Tabela 8 - Parâmetros de Equilíbrio

Modelos de Isoterma	Temperatura (°C)			
	25	30	40	60
Modelo de Langmuir				
$Q_{\text{máx.}}$ (mg g ⁻¹)	60.10 ± 1.21	63.60 ± 0.98	71.36 ± 1.54	85.00 ± 1.87
K_L (L mg ⁻¹)	0.01675	0.02161	0.02482	0.02628
F_{error} (mg g ⁻¹)	1.08	1.36	1.10	1.31
R^2	0.95568	0.94995	0.97935	0.99313
Modelo de Freundlich				
K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	5.37218	7.1738	8.7752	11.68842
n_F	2.53314	2.74149	2.82061	2.97304
F_{error} (mg g ⁻¹)	2.53	2.88	2.95	3.52
R^2	0.84191	0.82989	0.87317	0.85731
Modelo de Sips				
$Q_{\text{máx.}}$	50,41 ± 0,56	56,36 ± 0,82	63,42 ± 0,21	76,20 ± 0,59
K_s (mg L ⁻¹)	0,00105	0,00489	0,0067	0,00734
n_s	0,55197	0,67898	0,68952	0,69926
F_{error} (mg g ⁻¹)	0,80	1,30	0,90	1,20
R^2	0,9923	0,9791	0,99313	0,99582

Fonte: Autor, 2017.

Figura 23 - Perfil das Isotermas de adsorção de Sips para as temperaturas de 25 °c, 30 °c, 40°c e 60 °c, pHda solução 8,0, 150,0 mg de CA, tempo de contato 180 mim., velocidade de agitação 100rpm.



Fonte: Autor, 2017.

7.6 Aplicação do CA na remoção do VM 10B de Efluente Simulado

A real viabilidade do uso CA na remoção do VM 10B foi investigada empregando-se efluentes simulados (Tabela 3) que contém em sua composição espécies químicas, inorgânicas e orgânicas, comumente presentes em efluentes industriais coloridos que podem potencialmente inibir a capacidade de adsorção do VM 10B no CA. Os resultados da remoção do VM 10B pelo CA nos efluentes simulados são apresentados nas Figuras 24 e 25.

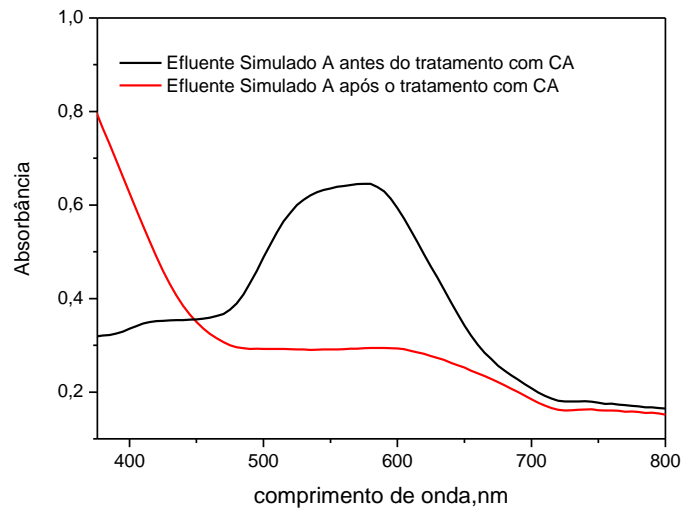
Estas Figuras mostram os espectros na região do visível (de 350 a 800 nm) dos efluentes simulados A e B antes e após o tratamento com o CA. A intensidade da banda de absorvância em 560,0 nm foi usada para determinar a quantidade de corante VM 10B removido.

Através destas Figuras pode se observar que após o tratamento com o CA ocorre um decréscimo na banda de absorção em 560,0 nm, indicando o CA atuou de forma eficiente na remoção do VM 10B.

Os percentuais de remoção foram $92,5 \pm 0,9\%$ e $78,2 \pm 0,4\%$ para o Efluente A ($C_0 = 10.0 \text{ mg L}^{-1}$) e Efluente B ($C_0 = 20.0 \text{ mg L}^{-1}$) respectivamente. Estes resultados são bastante satisfatórios, considerando as potencialidades inibidoras de adsorção das espécies inorgânicas e orgânicas presentes nos Efluentes Simulados. Conclui-se que o CA pode ser usado como

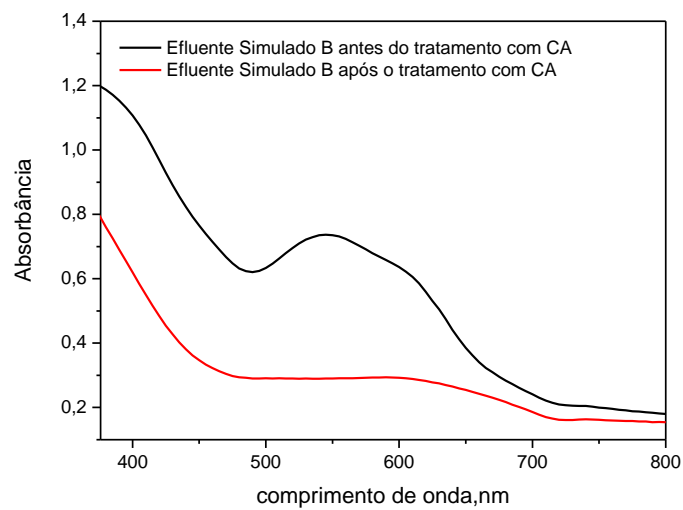
biossorvente alternativo na remoção do corante VM 10B de efluentes industriais devido a sua eficácia.

Figura 24 - Espectro UV-Vis. do processo de adsorção utilizando CA no Efluente Simulado A



Fonte: Autor, 2017.

Figura 25 - Espectro UV-Vis. do processo de adsorção utilizando CA no Efluente Simulado B



Fonte: Autor, 2017

7.7 Estudo Termodinâmico

O princípio de Le Chatelier enuncia que “quando um sistema em equilíbrio é submetido à tensão, ele responde restabelecendo o equilíbrio para reduzir a tensão aplicada” (BROWN; HOLME, 2014). Neste contexto, a temperatura interfere no estado de equilíbrio de um sistema. Em processos endotérmicos, a reação irá deslocar-se na direção dos produtos quando a temperatura for elevada, pois energia é absorvida na forma de calor. Em contraponto, processos exotérmicos o deslocamento reacional se dá na direção dos produtos com a diminuição da temperatura, e o oposto ocorre com aumento de temperatura (ATKINS; DE PAULA, 2006).

A adsorção pode relacionar-se com a Termodinâmica através dos parâmetros variação de Entalpia (ΔH^0), variação de Entropia (ΔS^0), e variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG^0), expressas de acordo com as equações abaixo:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (23)$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln (k) \quad (24)$$

Modelando as Equações 23 e 24 obtém-se a Equação 25:

$$\ln (k) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (25)$$

Em que T é a temperatura absoluta em Kelvin (K), R é a constante Universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e K é a constante de equilíbrio de adsorção na qual a Isoterma se adapta. Neste trabalho, a Isoterma que contempla a maior capacidade de adsorção no equilíbrio é a Isoterma de Sips.

A tabela 9 ilustra os valores encontrados após a experimentação e modelagem com a Equação 25 supracitada.

Tabela 9- Parâmetros Termodinâmicos

Corante	Temperatura (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)*	ΔH° (kJ mol ⁻¹)*	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)*
VM 10B	25	-12,4 ± 0,2		
	30	-13,1 ± 0,2	8,5 ± 0,4	0,078 ± 0,01
	40	-13,8 ± 0,3		
	60	-15,2 ± 0,2		
$R^2 = 0.9985$				

*análise em replicatas (n=3)

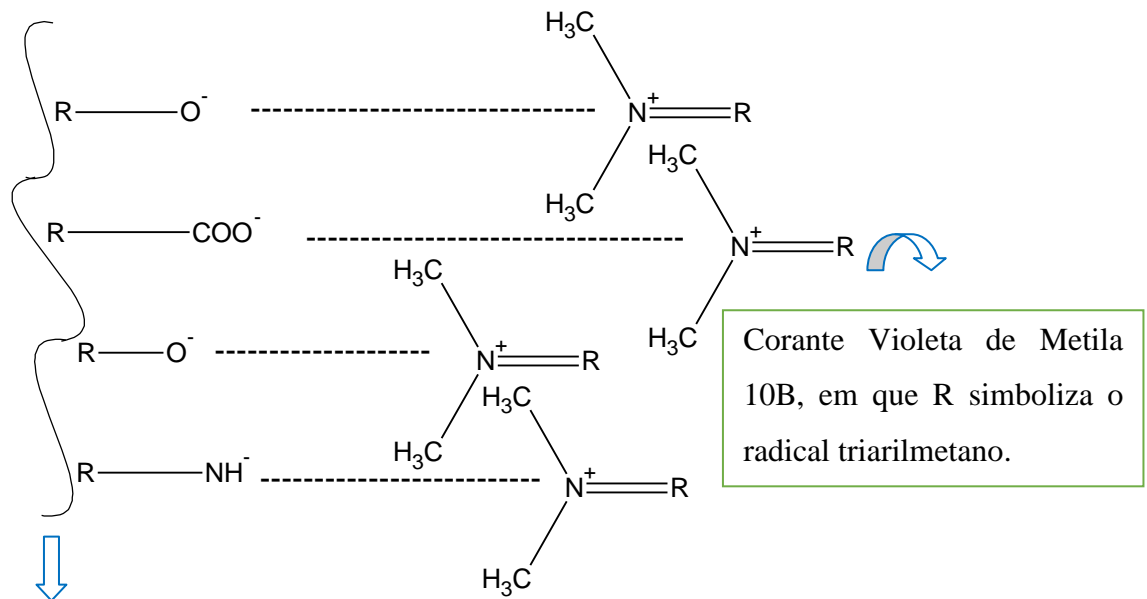
Os valores negativos da Energia Livre de Gibbs (ΔG°) indicam que a adsorção do VM 10B no CA é espontânea, sendo favorecida pelo aumento de temperatura. O processo é endotérmico devido ao valor positivo da variação de Entalpia (ΔH°). Estes processos endotérmicos são justificados devido à barreira energética necessária para a formação do complexo ativado adsorvente/adsorvato (HAMEED *et al.*, 2007).

A magnitude de ΔH° menor que 20 kJ mol⁻¹, indica que o mecanismo de interação entre biossorvente/corante é físico (Fississorção), através de interações de Van der Waals. O valor positivo da variação da entropia (ΔS°) evidencia o incremento randômico na interface sólido-líquido causado durante a adsorção do VM 10B no CA, devido às moléculas de água inicialmente coordenadas a este biossorvente serem deslocadas pelas moléculas do corante, e assim, ganharem maior entropia translacional em relação ao que é perdido pelas moléculas do corante adsorvidas (KYZAS *et al.*, 2009). A afinidade entre biossorvente e corante também é evidenciado por este valor positivo da variação da entropia (ΔS°) (MONARIN, 2012).

7.8 Mecanismo de interação entre biossorvente/corante

Com base nos Métodos Analíticos empregados, como ATR-FTIR, pode-se inferir que o mecanismo de interação entre o CA e VM 10B, ocorre através dos terminais oxigenados deste biossorvente (Titulação de *Boehm*), que em pH 8,0 (alcalino) encontram-se desprotonados assumindo carga líquida negativa, o que favorece a interação com a carga positiva do respectivo corante.

Figura 26 - Mecanismo proposto para interação entre o VM 10B e o CA



Superfície amorfa e irregular do CA com presença dos grupos funcionais detectados pelo ATR – FTIR, em que R simboliza carbonos alifáticos e aromáticos.

Com isto, assume-se que a interação entre biossorvente/corante ocorre em primazia por interações de Van der Waals. Entretanto, interações covalentes e interações π - π stacking, que consistem em interações não-covalentes envolvendo sistemas π conjugados, típicas de anéis aromáticos (FA; CONG; WANG, 2015), também podem estar presentes no processo adsorptivo estudado.

7.9 Gestão de resíduos gerados

Na execução dos experimentos de adsorção, foram gerados dois tipos de resíduos: um de natureza líquida e outro de natureza sólida. Os resíduos líquidos (ácidos e básicos) foram neutralizados e acondicionados em recipientes adequados, fechados e rotulados mantendo-os na ausência de luz e ignição.

Em relação aos resíduos sólidos (biossorvente contendo corante), foram acondicionados em recipientes plásticos, fechados e adequadamente identificados. Por fim, ambos os resíduos gerados foram encaminhados para ao setor de Gestão de Resíduos de Laboratório da UNIPAMPA Campus-Bagé para o seu devido destino final.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O capim-annoni (*Eragrostis plana* Ness), uma gramínea abundante no Bioma Pampa e considerada uma espécie invasora, mostrou-se um eficaz bioissorvente para remoção do corante Violeta de Metila 10B de solução aquosa.

As técnicas analíticas evidenciaram as características do CA que viabilizaram a referida adsorção. A análise realizada através da espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR) mostra a presença de grupos químicos na composição do capim-annoni, tais como: -OH, C-O, COOH e C=O, que são responsáveis pela interação bioissorvente/corante. Estes resultados, juntamente com os resultados obtidos pelo Titulometria de Boehm, aponta a superfície do CA como possuidora destes grupos oxigenados, que em pH alcalino conferem carga líquida superficial negativa a este bioissorvente, permitindo a interação e concomitante remoção do corante catiônico VM 10B do meio aquoso em que se encontra .

Ainda dentro destas técnicas, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) evidencia a morfologia do capim-annoni *in natura*, típica de materiais lignocelulósicos, possuindo superfície fibrosa, irregular e heterogênea com presença de canais e cavidades. A fotomicrografia após a adsorção do VM 10B no CA, mostra esta superfície modificada devido à deposição deste corante nos poros deste bioissorvente.

O capim-annoni, caracterizado pelas curvas de adsorção/dessorção de N₂ (Método B.E.T) apresenta uma área superficial específica de 2,70 m² g⁻¹ com volume de poros de 0,0870 cm³ g⁻¹. O Método de B.J.H revela que o diâmetro médio de poros apresentado pelo capim-annoni compreende a faixa de 2,20 – 20,37 nm sendo assim considerado um material mesoporoso. Estes mesoporos são usados para deposição do corante no processo adsorativo. O seu pH_{pcz} encontrado foi de 7,10.

Nos estudos de adsorção, a concentração mássica ótima de bioissorvente encontrada foi 150,0 mg, acompanhada do valor de pH 8,0, ou seja, acima do seu pH_{pcz}. O tempo de contato ideal em 180 minutos concomitantemente relacionado ao aumento da concentração inicial do corante em 50 mg L⁻¹, encerram os estudos de adsorção deste trabalho e fornecem os subsídios experimentais que embasaram os estudos posteriores.

A cinética de adsorção mostrou que o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais foi o Modelo de Pseudosegunda Ordem. Para os dados de Equilíbrio a Isoterma de Sips contemplou a maior capacidade de adsorção no equilíbrio, Q_{máx.} de 76,20 mg g⁻¹, para temperatura de 60°C.

A Dessorção do corante retido no biossorvente foi obtida de forma satisfatória com o eluente ácido acético ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), sendo ele o mais adequado para regeneração do biossorvente estudado. Este resultado é salutar, pois demonstra a viabilidade do uso do CA em processos adsorptivos futuros.

O capim-annoni adsorveu satisfatoriamente quando aplicado a efluentes simulados contendo o corante Violeta de Metila 10B, o que mostra que este pode ser aplicado em efluentes industriais coloridos que contenham este corante.

O Estudo Termodinâmico enalteceu que a natureza da interação entre biossorvente/corante é por Fisissorção através de interações de Van der Waals.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABICHEQUER, A.D.; MEDEIROS, C.M.O.; SPANNENBERG, P.R.O. Crescimento e Distribuição de Raízes de Capim-Annoni-2: Vantagem Competitiva em Relação ao Campo Nativo. In: REUNIÃO DO GRUPO TÉCNICO EM FORRAGEIRAS DO CONE SUL, 21, 2006, Pelotas. **Palestras e Resumos...** Pelotas, 2006. CD-ROM.

ABICHEQUER, André Dabdab et al. **Crescimento e distribuição de raízes de capim-annoni-2 e do campo nativo: vantagem competitiva do capim-annoni-2?** Pesq. Agrop. Gaúcha, Porto Alegre, v.15, n.1, p.7-12, 2009.

ABIQUIM- Associação Brasileira de Indústria Química. Corantes e pigmentos. Disponível em http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp. Acessado em 10/01/2017.

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Disponível em <http://www.abit.org.br>, acessado em 10/01/2017.

Agência Nacional de Águas (Brasil). Cuidando das águas: soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos / Agência Nacional de Águas, Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. 2. ed. Brasília: ANA, 2013.

AMRHAR, O.; NASSALI, H.; ELYOUBI, M. S. **Adsorption of a cationic dye, Methylene Blue, onto Moroccan Illitic Clay.**, J. Mater. Environ. Sci. v. 6, n. 11 p. 3054-3065, jan./sep. 2015.

ARANTES, V.; SADDLER, J.N. **Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis.** *Biotechnology for Biofuels*, NCBI, National Center Biothecnology Information, London, v. 3, n. 4, p. 2-11, nov./feb. 2009-2010.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. W. H. Freeman. 2006.

BACHA, Carolina Barbosa. **Determinação do teor de lignina em amostras de gramíneas ao longo do crescimento através de três métodos analíticos e implicações com a equação de “cornell net carboydrate and protein system”.** 2006. 109 f. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária, área: nutrição animal) - Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BATISTA, Fábio Roberto. **Compostos de Intercalação de Fosfatos de Uranilo e Hidrônio com aminas: Síntese, caracterização e estudos fotofísicos e fotoquímicos.** 2006. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

BAZZO, Alexandre. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (*Persea americana mill*) como adsorvente na remoção de violeta cristal.** 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BERRAKSU, N. AYAN, E.M. YANIK J. (2013) **Use of Forestry Wastes for Biosorption of Dyes and Cr (VI).** J. Chem, v. 2013, p. 1-10. Jun./sep. 2012.

BERTOLINI, Tharcila Colachite Rodrigues. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: modelagem cinética e de equilíbrio.** 2014. 164 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear, área: Materiais) - Institutos de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2014.

BORGES, Elaine Araújo; OLIVEIRA, Matheus Alves de. **Educação Ambiental com ênfase no consumo consciente e o descarte de resíduos – uma experiência da educação formal.** In: II SEAT – Simpósio de Educação Ambiental e Transdisciplinaridade, 2011, Goiânia. **Anais...** Goiânia: Núcleo de Pesquisas e Estudos em Educação Ambiental e Transdisciplinaridade, 2011, p. 1-12.

BORTOLUZZI, Blenda Medeiros Agostinho. **Remoção dos corantes azul de metileno e cristal violeta de solução aquosa utilizando epicarpo (casca) de uva niágara rosada (*Vitis labrusca*) como adsorvente.** 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós – Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2015.

BROWN, Lawrence S.; HOLME, Thomas A. **Química Geral Aplicada à Engenharia**, Trad. Maria L. G. Oliveira, CENGAGE Learning, 2014.

BRUM, Aelson Aloir Santana. **Métodos de Extração e Qualidade da fração Lipídica.** 2004. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

CALPA, Leydi Del Rocío Silva. **Estudo preliminar da sinterização de membranas macroporosas de óxido de magnésio.** 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Católica do Rio de Janeiro 2011.

CARDOSO, Natalí Farias. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos.** 2012. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CARVALHO, Ilma da Silva. **Agrotóxicos: Usos e Aplicações.** Revista Mundo & Vida. Niterói, vol. 2, n. 1, 2000.

CARVALHO, Terezinha Elizabeth Mendes de. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão.** 2010. p. 119. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

COELHO, R.W. **Substâncias fitotóxicas presentes no Capim-annoni-2.** Pesquisa agropecuária Brasileira, Brasília, v. 21, n. 3, p. 255-263, 1986.

DE CASTRO, M. L.; AYUSO, L. G. (2000). **Soxhlet Extraction.** *Environmental Applications*, 2701-2075. Disponível em:

<<http://cnqzu.com/library/Anarchy%20Folder/Chemistry/Crystalization,%20PurificatioP,%20Separation/Encyclopedia%20of%20Separation%20Science/Level%20III%20-%20Practical%20Applications/ENVIRONMENTAL%20APPLICATIONS%20-%20Soxhlet%20Extraction.pdf>> Acesso em: 20 fev. 2017.

DEDAVID, Berenice Anina. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparações de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 2007. 60 f. Pontifícia Universidade Católica (PUC – RS), Porto Alegre, 2007.

DE MEDEIROS R. B., FOCHT T. **Invasão, prevenção, controle e utilização do capim-annoni-2 (*Eragrostis plana* Nees) no Rio Grande do Sul, Brasil**. Pesq. Agrop. Gaúcha, Porto Alegre, v.13, n.1-2, p.105-114, 2007.

DOTTO, Guilherme Luiz. **Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana**. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Alimentos) - Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010.

ELIZALDE-GONZALEZ M.P., et al. **Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes**. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects v. 278, n 1-3, p. 89-97, 2006.

EL-SAYED, E.M. et al. **Development of novel chitosan schiff base derivatives for cationic dye removal: methyl orange model**. Desalination and water treatment, v. 57, n. 47, p. 22632-22645, January 2016.

FA, Botao; CONG, Shan; WANG, Jingfang. **Pi-pi stacking mediated cooperative mechanism human cytochrome P450 3A4**. v. 20, p. 7558-7573, mar./apr. 2015.

FANG, J.M.; SUN, R.C.; TOMKINSON, J. **Isolation and characterization of hemicelluloses and cellulose from rye straw by alkaline peroxide extraction**. Cellulose v. 7, n. 1, p. 87–107, 2000.

FAVARETTO, Adriana. **Aspectos alelopáticos, fitoquímicos e anatômicos do capim-annoni (*Eragrostis plana* Nees)**. 2014. 110 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade Federal de Passo Fundo, Passo Fundo, 2014.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FERREIRA, Márcia Miguel Castro et al. **Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados**. Quim. Nova, v. 31, n. 1, 164-171, 2008.

FERREIRA, N.R.; MEDEIROS, R.B.; SOARES, G. L. G. **Avaliação alelopática do capim-annoni-2 sobre a germinação de sementes de gramíneas perenes**. In: REUNIÃO DO GRUPO TÉCNICO EM FORRAGEIRAS DO CONE SUL GRUPO CAMPOS, 21, 2006, Pelotas. **Anais...** Pelotas: EMBRAPA, 2006. 1 CD-Rom. cod. 6-08.

FIDEL, Rivka. **Evaluation and implementation of methods for quantifying organic and inorganic components of biochar alkalinity**. Dissertation (Master of Science). 2012. 89 f. Iowa State University Ames, Iowa, 2012.

FIDEL, Rivka; THOMPSON, Michael Lawrence. **Evaluation of modified Boehm titration methods for use with biochars.** Journal of Environmental Quality, v. 42, n. 6, 1771–1778, november 2013.

FREITAS, A. F.; MENDES, M. F.; COELHO, G. L. V. **Estudo termodinâmico da adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado.** Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v. 24, n. 1-2, p. 28-42, jan./dez. 2005.

FRIGHETTO, R. T. S.; BACCAN, M. **Quantificação de ácidos fenólicos constitutivos da soja [*Glycine max (L.) Merrill*] por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2012. (Documento técnico, 90).

FRUTUOSO, Luis Felipe Alves. **Caracterização de carbono ativado por adsorção e simulação molecular usando metano como gás-sonda.** 2010. 48 f. Trabalho de Final de Curso (Graduação) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. **Composição fenólica de ligninas dioxano determinadas pela reação oxidativa com o nitrobenzeno.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 38, n. 3, p. 373-378, 2003.

GARCIA, Renata Porto Alegre. **Suplementação Proteica e Mineral de Novilhas Gestantes em Pastagem Nativa Dominada por Capim-annoni-2.** 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia, área: plantas forrageiras) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

GÍRIO, F.M., et al. **Hemicelluloses for fuel ethanol: a review.** Bioresource Technology, Philadelphia, v. 101, n. 13, p. 4775-4800, 2010.

GÓES, Mauro Cosme de Carvalho. **Palha da carnaúba (*Copernicia cerifera*) como removedor dos corantes azul de metileno e cristal violeta.** 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologias, Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, 2013.

GOULART, I.C.G.R. et al. **Control of South African Lovegrass (*Eragrostis plana*) in Natural Pastures Using Pre Emergent Herbicides and Different Vegetation Management Method.** Planta Daninha, Viçosa-MG, v. 27, n. 1, p. 181-190, 2009.

GUIMARÃES, Ivanete da Silva. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm.** 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

GUO, F. et al. **Differences in the adsorption of enzymes onto lignins from diverse types of lignocellulosic biomass and the underlying mechanism.** Biotechnology Biofuels, v.7, n. 38, p. 1-10, 2014.

HAMEED, B.H.; AHMAD, A.A.; AZIZ, N. **Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash.** Chemical Engineering Journal, v. 133, n. 1-3, p. 195–203, 2007.

HASSEMER, M. E. N.; SENZ, M. L. **Tratamento do efluente de uma indústria têxtil: processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação**. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 7, n. 1, p. 30-36, 2002.

ISIKGOR, Furkan H.; BECER, C. Remzi. **Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers**. Polym. Chem. v. 6, p. 4497-4559, 2015.

KUNZ, A. et al. **“Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”**. Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KYZAS, George Z. et al. **Separation of basic and reactive dyes by molecularly imprinted polymers (MIPs)**. Chemical Engineering Journal v. 149, n. 1-3, p. 263–272, 2009.

LAGE, Fabíola Fonseca. **Caracterização química e quantificação de compostos fenólicos em forrageiras**. 2009. 126 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica, área: Química Ambiental) Instituto de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

LAMBRECHT, R., **Adsorção do corante azul 5G em carvão ativado e em xisto retornado**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado) Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. **Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process**. The Scientific World Journal. v. 2014, p. 20, 2014.

LENARDÃO, Eder João et al. **“GREEN CHEMISTRY” – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa**. Quim. Nova, v. 26, n. 1, 123-129, 2003.

LI, Z. H. et al. **A. Phenolics and plant allelopathy**. Molecules, Basileia, v. 15, n. 12, p. 8933-8952, 2010.

LIMA, Daniel Pandilha de. **Avaliação da contaminação por metais pesados na água e nos peixes da bacia do Rio Cassiporé**. 2013. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade Tropical, Fundação Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2013.

LUCATO, Melissa Umata. **Análise quantitativa por técnicas de reflectância e fotoacústica no infravermelho médio com transformada de Fourier e utilização de calibração multivariada**. 2005. 269 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química Analítica, Universidade de Campinas, Campinas, 2005.

LUND, H. F. **Manual para el control de la contaminacion industrial**. Madri: Malvar, S. A, p. 1043, 1974.

LOPES, Eduardo da Luz. **Estratégias para caracterização de amostras brasileiras de óleo de soja empregando ATR-FTIR e HPLC-ELSD aliadas a ferramentas quimiométricas**.

2015. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

MAO J, WON SW, YUN Y-S. **Biosorption of reactive and basic dyes using fermentation waste *Corynebacterium glutamicum***: the effects of pH and salt concentration and characterization of the binding sites. *World J. Microbiol. Biotechnol.* v. 25, n. 7, p. 1259–1266, 2009.

MELO, Camila de Almeida; MOREIRA, Altair B.; BISINOTI, Márcia Cristina. **Perfil espacial e temporal de poluentes nas águas da represa municipal de São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil.** *Quim. Nova*, v. 32, n. 6, p. 1436-1441, 2009.

MICHAEL, G.G. **Biosorption**: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 84, p. 13–28, 2009.

MITTAL, Alok et al. **Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials.** *Journal of Colloid and Interface Science* v.343, n. 2, p. 463–473, 2010.

MOHAN, S; SREELAKSHMI, G. **Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk.** *J. Hazard Mater.* v. 153, n. 1-2, p. 75–82, 2008.

MONARIN, Maurício Marcelo Senhorim. **Estudo da adsorção e dessorção do corante Têxtil Crimson Hexl empregando diferentes carvões ativados.** 2012. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, área: Controle de poluição) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do oeste do Paraná, Toledo, 2012.

MORAES, Pedro de Valério Dutra de. **Controle Integrado do capim-annoni-2 (*Eragrostis plana* Ness).** 2005. 81 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia – área de conhecimento: Pastagens) – Programa de Pós-graduação em Zootecnia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2005.

MOREIRA, Josino Costa et al. **Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso.** *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 17, n. 6, p. 1557-1568, 2012.

MORI, Mariana; CASELLA, Ricardo J. **Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio.** *Quim. Nova*, v. 32, n. 8, p. 2039-2045, 2009.

NASUHA N.; HAMEED B.H. **Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea.** *Chem. Eng. J.* v. 166, n. 2, p. 783–786, 2011.

NUNES, Amisson dos Santos. **Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando à aplicação na remoção de corantes orgânicos.** 2014. 66 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Centro de ensino, pesquisa e extensão socioambiental, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2014.

OLIVEIRA, Adriana Ferla de. **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleo diesel e biodiesel.** 2010. 123 f. Tese (Doutorado em Agronomia, área: Energia

na Agricultura) Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2010.

PALMA, M.B. **Influência da agitação e da aeração na atividade de xilanases de *Penicillium janthinellum***. 1993. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

PETRONI, Sérgio Luis Graciano. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências – área de concentração: Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

PINTO, Rodrigo Barbosa. **Remoção do corante têxtil Preto de Remazol B de soluções aquosas usando adsorvente a base da casca de pinhão**. 2012. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

PIRES, N. M.; OLIVEIRA, V. R. **Alelopatia**. In: OLIVEIRA, R. S.; CONSTANTIN, J. (Coord.). Plantas daninhas e seu manejo. Guaíba: Livraria e Editora Agropecuária, p. 145-185, 2001.

PORPINO, Karina Karla Pacheco. **Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *UCIDES CORDATUS***. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em química) – Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

REIGOSA, M.; GOMES, A. S.; FERREIRA, A. G.; BORGHETTI, F. **Allelopathic research in Brazil**. Acta Botanica Brasilica, Feira de Santana, v. 27, n. 4, p. 629-646, 2013.

REIS, J. C. L. **Capim Annoni-2: origem, morfologia, características, disseminação**. In: REUNIAO REGIONAL DE AVALIAÇÃO DE PESQUISA COM ANNONI-2, 1991, Bagé. **Anais...** Bagé: EMBRAPA - CPPSUL, 1993. p. 5-23 (EMBRAPA-CPPSUL. Documento,7).

REIS, J.C.L.; COELHO, R.W. **Controle do capim-annoni-2 em campos naturais e pastagens**. Pelotas: EMBRAPA Clima Temperado, 2000. 21p. (Circular Técnica, 22).

RIBEIRO, Fabiana Alves de Lima; et al. **Planilha de Validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados**. Quim. Nova, v. 31, n. 1, 164-171, 2008.

RICE, E. L. **Allelopathy**. Academic Press, New York, 2 ed., p. 422, 1984.

RIZVI, S. J. H.; RIZVI, V. **Exploration of allelochemicals in improving crop productivity**. In: RIZVI, S. J. H.; RIZVI, V. (Eds.). *Allelopathy*. New York: Chapman & Hall, p. 443-472, 1992.

RODRIGUES, C.P.; CAMARGO, J.A. **Bagaço de cana-de-açúcar como potencial para co-geração de energia elétrica e etanol celulósico**. São Joaquim da Barra: Iara Coimbra, 25 p., 2008.

ROYER, Betina. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como bioissorvente.** 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RYTWO, G.; ZAKAI, R.; WICKLEIN, B. **The Use of ATR-FTIR Spectroscopy for Quantification of Adsorbed Compounds.** J. Spectroscopy, v. 2015, p. 1-8, 2015.

SABIA, Rodolfo Jose; et al. **Contaminação dos metais pesados em águas superficiais provocados por resíduos industriais dispostos no lixão de Juazeiro do Norte - CE.** In: XXXIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. 2013, Salvador. **Anais...** Salvador: Associação Brasileira de Engenharia de Produção, 2013.

SAEED A. et al. **Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption.** J Hazard Mater. v.179, p. 564 – 57, 2010.

SÁNCHEZ-MOREIRAS, A. M.; WEISS, O. A.; REIGOSA-ROGER, M. J. **Allelopathic evidence in the Poaceae.** The Botanical Review, Nova York, v. 69, n. 3, p. 300-319, 2004.

SANT'ANA, Anderson de S. et al. **Qualidade Microbiológica de águas minerais.** Ciênc. Tecnol. Alimen., Campinas, v. 23, supl, p. 190-194, 2003.

SANTOS, Geraldino da Silva, et al. **Identificação e quantificação do cristal violeta em aguardentes de mandioca (tiquira).** Química Nova, v. 28, n. 4, p. 583–586, 2005.

SANTOS, S. et al. **Potencial alelopático e identificação de compostos secundários em extratos de calopogônio (Calopogonium mucunoides) utilizando eletroforese capilar.** Eclética Química, Araraquara, v. 36, n. 2, p. 51-68, 2011.

SANTOS, V. H. M. dos. **Potencial alelopático de extratos e frações de Neea theifera Oerst. (Nyctaginaceae) sobre sementes e plântulas de Lactuca sativa.** 2012. 51 f. Dissertação (Mestrado em Botânica) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2012.

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento.** 5. ed. Porto Alegre: UFRGS, 821 p. 2004.

SCHIMMEL, Daiana. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qg em carvão ativado comercial.** 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, área: Desenvolvimento de processos) - Departamento de Engenharia Química, Universidade do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SOARES, A.B. **Efeito da alteração da oferta de matéria seca de uma pastagem natural sobre a produção animal e a dinâmica da vegetação.** 2002. 180 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós- Graduação em Zootecnia, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

THOMMES, M. et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface área and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** Pure Appl Chem. v. 87, p.1051–1069, 2015.

TOALDO, Luciane Torezan. **Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso.** 2015. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

VAGHETTI, Julio César Pacheco. **Utilização de Biossorbentes para Remediação de Efluentes Aquosos contaminados com íons metálicos.** 2009. 99 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VÁSQUEZ, M.P.; SILVA, J.N.C. da; SOUZA Jr., M.B. de; PEREIRA Jr., N. Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, New York, v. 136/140, Fn. 12, p. 141-154, 2007

VICTORINO, Célia Jurema Aito. **Planeta água morrendo de sede: uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos** – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

World Comission on Environment and Development, *Our Common Future*, Oxford University Press: New York, 1987.