

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Junielly Tomaz Domingues

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO NANOMATERIAL INCORPORADO
COM BIXINA: UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL PARA REMOÇÃO DE
CORANTES EM MATRIZES AQUOSAS**

Belo Horizonte

2018

Junielly Tomaz Domingues

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO NANOMATERIAL INCORPORADO
COM BIXINA: UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL PARA REMOÇÃO DE
CORANTES EM MATRIZES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial para
obtenção de grau de Mestre em
Química – Química Analítica.

Orientador: Guilherme Dias Rodrigues
Coorientador: Ricardo Mathias Orlando

Belo Horizonte

2018

D671d Domingues, Junielly Tomaz
2018 Desenvolvimento de um novo nanomaterial incorporado
D com bixina [manuscrito] : uma abordagem sustentável
para remoção de corantes em matrizes aquosas /
Junielly Tomaz Domingues. 2018.
[xiii], 105 f. : il.

Orientador: Guilherme Dias Rodrigues.
Coorientador: Ricardo Mathias Orlando.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Adsorção - Teses 3.
Fibras - Teses 4. Nanotecnologia - Teses 5. Corantes -
Teses 6. Águas residuais - Aspectos ambientais - Teses
7. Aquicultura - Teses I. Rodrigues, Guilherme Dias,
Orientador II. Orlando, Ricardo Mathias, Coorientador
III. Título.

CDU 043

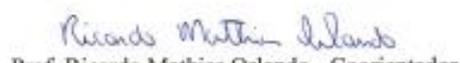


"Desenvolvimento de um Novo Nanomaterial Incorporado com Bixina: Uma Abordagem Sustentável Para Remoção de Corantes em Matrizes Aquosas"

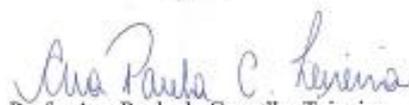
Junielly Tomaz Domingues

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Guilherme Dias Rodrigues - Orientador
UFMG


Prof. Ricardo Mathias Orlando - Coorientador
UFMG


Profa. Renata Pereira Lopes Moreira
UFV


Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Belo Horizonte, 19 de fevereiro de 2018.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela vida, conquistas, bênçãos e tudo o que sou e a minha Nossa Senhora que, como mãe, sempre esteve junto de mim em todos os momentos.

À Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Química, incluindo todos os seus funcionários, que me proporcionaram a oportunidade de concluir mais uma etapa.

Aos membros da banca que aceitaram o convite de participar e compartilhar conhecimentos para contribuir para este trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo consentimento da bolsa de estudos, que foi essencial durante este período.

À todos integrantes do laboratório LEMB por estarem sempre disponíveis para me ajudarem e principalmente à Ana Délia, que esteve de braços abertos para passar seus conhecimentos quando precisei.

Ao meu orientador Prof. Guilherme Dias Rodrigues e ao coorientador Prof. Ricardo Mathias Orlando, pela disponibilidade, paciência, confiança e por estarem ambos sempre presentes em todos momentos.

Aos meus amigos do LASAV, Alberto e Pablo e do laboratório 214, Leandro, Karen, Werônica e Amanda, por tornarem esse período de adaptação e de estudo mais tranquilo, agradável e divertido. Em especial à Roberta, Daniela e Mariana que foram e são minhas parceiras dentro e fora do laboratório. Vocês todos são demais!

Aos meus queridos amigos de Viçosa, especialmente Nath, Mari, Jean e Carlim que me mantiveram firme no objetivo em que me propus e sempre estiverem presentes mesmo à distância. Em especial à Vivian (amiga desde a UFV), Rayane, Juliane, que foram a minha família aqui. Obrigada pela amizade. E ao Rafael, que além de namorado é meu melhor amigo e sempre me apoiou em todas as decisões e compreendeu as vezes em que precisei ficar mais ausente. Vocês foram essenciais para mim.

À minha amada família, que mesmo sem entender, estiveram em oração para que eu conquistasse tudo. Em especial ao meu pai José Luiz, minha mãe Devani e ao meu irmão Mateus que são minha vida e nunca mediram esforços para que meus sonhos se realizassem. Amo vocês!

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, meu verdadeiro muito obrigada. Vocês também fazem parte disso.

Resumo

Uma tecnologia ambientalmente segura para remoção dos corantes verde brilhante e azul de metileno foi desenvolvida. Um novo material adsorvente nanoestruturado composto do polímero policaprolactona (8,00% m/v) e de bixina, na proporção de 10,0% (m/v) em relação ao polímero e de um suporte metálico foi fabricado utilizando a técnica de eletrofição e posteriormente aplicado para remoção dos corantes verde brilhante e azul de metileno. A melhor condição de sorção foi obtida avaliando o tempo de deposição das nanofibras sobre o suporte (20, 40, 60, 70, 80 e 120 minutos), as dimensões do suporte depositado com nanofibras (2,6 x 1,4, 2,6 x 2,0, 2,6 x 2,6, 2,6 x 3,2 e 2,6 x 3,8 cm x cm), a temperatura durante o processo (15,0; 25,0; 35,0 e 45,0 °C), o pH do meio reacional (2,00; 4,00; 6,00; 8,00 e 10,0), a cinética e a isoterma de adsorção. A maior porcentagem de remoção dos corantes foi obtida utilizando soluções na concentração de 20,0 mg kg⁻¹, em pH = 6,00, a temperatura ambiente (25,0 °C) aplicando as nanofibras de PCL incorporadas com bixina depositadas sobre cada face do suporte de aço inoxidável durante 80 minutos. Uma remoção aproximada para o verde brilhante e azul de metileno de 96,0% e 70,0% foi obtida, respectivamente. A cinética de adsorção obtida foi rápida, alcançando o equilíbrio de adsorção em 2 horas de contato do analito com o adsorvente e o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados foi o de pseudo-segunda ordem. A sorção dos corantes demonstrou ser influenciada pela presença de alguns sais, causando possíveis modificações na estabilidade do material e sugerindo que o processo ocorre por troca iônica. Além disso, as nanofibras de PCL e bixina foram aplicadas para remoção de corantes em efluentes têxteis, matriz que não favoreceu a sorção, em matrizes receptoras do efluente têxtil bruto e em água de criação de peixes e camarões, nas quais o material demonstrou ser um adsorvente promissor com características interessantes, como sua falta de toxicidade.

Palavras-chave: Adsorção; nanofibras; verde brilhante; azul de metileno; bixina; efluente têxtil; aquacultura.

Abstract

An environmentally safe technology was developed for the removal of brilliant green and methylene blue dyes. A new nanostructured adsorbent material composed of polycaprolactone polymer (8.00% w/v) and bixin, at a ratio of 10.0% (w/v) in relation to the polymer and the metallic support was manufactured using an electrospinning technical and it was applied to the removal of dyes. The best sorption condition was obtained evaluating the deposition nanofibers time on the support (20, 40, 60, 70, 80 e 120 minutes), the support dimensions deposited with nanofibers (2.6 x 1.4, 2.6 x 2.0, 2.6 x 2.6, 2.6 x 3.2 e 2.6 x 3.8 cm x cm), the temperature during the adsorption process (15.0; 25.0; 35.0 e 45.0 °C), the pH reactive medium (2.00; 4.00; 6.00; 8.00 e 10.0), adsorption kinect and adsorption isotherm. The highest removal percentage of dyes was obtained using solutions at the concentration of 20.0 mg kg⁻¹, pH = 6.00 at room temperature (25.0 °C) applying the PCL nanofibers incorporated with bixin deposited on each face of the stainless-steel holder for 80 minutes. An approximate removal to brilliant green and methylene blue obtained was equal to 96.0% and 70.0%, respectively. The adsorption kinect observed was fast, reaching the adsorption equilibrium in 2 hours of analyte contact with the adsorbent and the kinect model that best adjusted to the date was pseudo-second order model. The dyes sorption showed to be influenced by the presence of some salts, causing possible modifications in the stability of the material and suggesting the process occurs by ion exchange mechanism. In addition, PCL and bixin nanofibers were applied for dye removal in textile effluents, which did not favor sorption, in matrices receiving the raw textile effluent and in fish-breeding and shrimp-breeding water, in which the material was shown to be a promising adsorbent with interesting characteristics, such as its lack of toxicity.

Keywords: *Adsorption; nanofibers; brilliant green; methylene blue; bixin; textile effluent; aquaculture.*

Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura molecular do corante Verde Brilhante (VB).	6
Figura 2. Estrutura molecular do corante catiônico azul de metileno (AM).	7
Figura 3. Esquema de minimizações de resíduos em forma de triângulo invertido.	8
Figura 4. Tendências de isotermas de adsorção.	17
Figura 5. Classes de isotermas de adsorção.	18
Figura 6. Processo de eletrofiação com montagem do sistema de eletrofiação, imagem da formação das nanofibras e tipo de organização das fibras formadas.	23
Figura 7. Sistemas multi-injetores.	25
Figura 8. Estrutura molecular da bixina e norbixina.	26
Figura 9. Cristais de bixina e solução de bixina 15% (m/v) utilizando como solvente uma mistura de metanol e diclorometano na proporção 1:1.	27
Figura 10. Ilustração do equipamento de eletrofiação utilizado.	31
Figura 11. Ilustração do sistema de fabricação das nanofibras antes, durante e depois da deposição das nanofibras em ambas faces da malha metálica.	32
Figura 12. Efluente têxtil utilizado nos ensaios de remoção dos corantes.	38
Figura 13. Decantado obtido a partir da centrifugação do efluente têxtil.	38
Figura 14. Estudo da variação do tempo de deposição das nanofibras sobre cada face da malha de aço inoxidável e avaliação de sua influência da adsorção dos corantes.	43
Figura 15. Estudo da variação do tempo de deposição das nanofibras sobre uma só face ou ambas faces da malha de aço inoxidável e avaliação de sua influência na adsorção dos corantes.	45
Figura 16. Estudo da influência da área de material adsorvente aplicado para sorção dos corantes AM e VB.	46

Figura 17. Avaliação da influência da variação da concentração de bixina contida no material nanofibroso para o processo de adsorção.	48
Figura 18. Estudo da estabilidade e reprodutibilidade do material adsorvente PCLBIX8010.	50
Figura 19. Teste com suportes para depósito das nanofibras, sendo aplicados (A) PET, placas de vidro, jutas e malhas aço inox AISI 304 (números 40, 60 e 80; fio (0,23, 0,16 e 0,12) nm e abertura de (0,4, 0,263, 0,192) mm) e (B) bucha vegetal, esparadrapos micropore (Nexcare) e vassoura de limpeza de vidrarias comuns.	51
Figura 20. Estudo da influência do pH sobre a sorção dos corantes VB e AM.	52
Figura 21. Diagrama de espécies de bixina. AM e VB.	55
Figura 22. Espectros de UV/Vis das soluções de AM e VB em diferentes valores de pH.	57
Figura 23. Estudo da influência do pH nas soluções dos corantes VB e AM concentração de 10 mg kg ⁻¹ sem ajuste de pH.	58
Figura 24. Estudo do efeito da temperatura na sorção dos corantes AM e VB.	59
Figura 25. Estudo da influência da mudança da força iônica do meio na sorção de AM e VB.	61
Figura 26. Estudo da influência da presença de diferentes sais na sorção de AM e VB	62
Figura 27. Estudo de cinética de adsorção dos corantes AM e VB.	65
Figura 28. Ajustes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para AM e VB.	67
Figura 29. Curva analítica para determinação do corante AM e VB em PCLBIX8010 no estudo da isoterma de adsorção.	69
Figura 30. Isotermas de adsorção dos corantes VB e AM no material PCLBIX8010.	70

Figura 31. Ajuste do modelo de Langmuir para VB e AM em pH 6 e 25 °C na adsorção com o material PCLBIX8010.	71
Figura 32. Ajuste do modelo de Freundlich para VB e AM em pH 6 e 25 °C na adsorção com o material PCLBIX8010.	72
Figura 33. Espectros de UV/Vis de soluções de VB e AM antes e depois da sorção aplicando o material PCLBIX8010.	73
Figura 34. Curvas de termogravimetria (TG) e curvas de análise térmica diferencial (DTA) do material adsorvente PCLBIX8010 antes e depois da adsorção dos corantes VB e AM.	76
Figura 35. Espectros IV da bixina, PCL e do material antes e após a sorção dos corantes VB e AM.	78
Figura 36. Micrografias obtidas por MET para PBAM, PBVM e PCLBIX.	80
Figura 37. Espectro de UV/Vis do efluente têxtil bruto.	81
Figura 38. Estudo da influência da concentração do efluente têxtil na sua descoloração pelo material adsorvente PCLBIX8010.	82
Figura 39. Estudo do efeito do pH na descoloração do efluente têxtil aplicando o material PCLBIX8010.	83
Figura 40. Aplicação do material adsorvente PCLBIX8010 para remoção dos corantes VB e AM em matrizes como água de lagoa e de torneira.	84
Figura 41. Aplicação do material adsorvente PCLBIX8010 para remoção dos corantes VB e AM em águas de criação de peixes e camarão de diferentes locais.	85
Figura AI-1. Parte do espectro IV do material antes e após a sorção dos corantes VB e AM.	105

Índice de Tabelas

Tabela 1. Exemplos de aditivos químicos empregados no processo de tingimento.	2
Tabela 2. Características dos principais processos de separação por membranas.	13
Tabela 3. Estruturas das espécies químicas de bixina, azul de metileno e verde brilhante com a variação do pH do meio em que estão inseridos.	53
Tabela 4. Distribuição da espécie da bixina, azul de metileno e verde brilhante para cada pH aplicado.	55
Tabela 5. Efeito da presença de eletrólitos na quantidade extraída dos corantes AM e VB.	62
Tabela 6. Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.	68
Tabela 7. Parâmetros da isoterma de adsorção dos corantes AM e VB em PCLBIX8010.	74

Símbolos e Abreviaturas

Abs	Absorbância
AM	Corante azul de metileno
C_e	Concentração de equilíbrio
C₀	Concentração inicial
CM	Amostra aquosa retirada de tanques de criações de camarões
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DCM	Diclorometano
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difratometria de raios-X de pó
DTA	Derivada da análise termogravimétrica
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
IV-ATR	Infravermelho de reflectância atenuada total
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante da isoterma de Langmuir
kV	kilo Volts
LaSAV	Laboratório de Soluções Verdes
LP	Lagoa da Pampulha

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N	Expoente de Freundlich
PBAM	Nanofibras de policaprolactona incorporados com bixina pós sorção de verde brilhante
PBVM	Nanofibras de policaprolactona incorporados com bixina pós sorção de verde brilhante
PCL	Policaprolactona
PCLBIX	Nanofibras de policaprolactona incorporados com bixina
PCLBIX80	Nanofibras de policaprolactona incorporados com bixina depositadas sobre cada face do suporte metálico por 80 minutos
PCLBIX8010	Nanofibras de policaprolactona incorporados com 10% (m/v) de bixina depositadas sobre cada face do suporte metálico por 80 minutos
PET	Politereftalato de etileno
POA	Processos oxidativos avançados
P1, P2 e P3	Amostra aquosa retirada de tanques de criações de peixes
Q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
Q_{máx}	Capacidade de adsorção máxima
R_L	Fator de separação
TG	Análise termogravimetria
UV	Ultravioleta
VB	Corante verde brilhante

VIS

Visível

%E

Porcentagem de extração

SUMÁRIO

Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract.....	vii
Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas	xi
Símbolos e Abreviaturas.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Setor têxtil	1
1.2. Setor de aquicultura	3
1.3. Corantes como contaminantes ambientais.....	4
1.3.1. Corante verde brilhante.....	5
1.3.2. Corante Azul de Metileno.....	7
1.4. Tratamento de águas residuais.....	8
1.4.1. Coagulação/Floculação	10
1.4.2. Métodos biológicos.....	10
1.4.3. Processos oxidativos avançados (POAs)	11
1.4.4. Filtração por membrana	13
1.4.5. Adsorção	14
1.4.5.1. Cinética de adsorção	15
1.4.5.2. Isotermas de adsorção	16
1.4.5.2.1. Isotermas de Langmuir	19
1.4.5.2.2. Isotermas de Freundlich.....	20
1.5. Nanomateriais.....	21
1.6. Eletrofiação.....	22
1.7. Bixina	25
1.7.1. Métodos de obtenção	26

2.	OBJETIVOS.....	28
2.1.	Objetivo Geral	28
2.2.	Objetivos Específicos	28
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	29
3.1.	Instrumentação.....	29
3.2.	Reagentes.....	29
3.3.	Sistema de fabricação das nanofibras	30
3.4.	Caracterização do material adsorvente pós-sorção.....	32
3.4.1.	Análise termogravimétrica (TG).....	32
3.4.2.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	33
3.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	33
3.5.	Preparação das soluções	33
3.6.	Estudo de sorção.....	34
3.7.	Avaliação da performance de sorção.....	34
3.7.1.	Estudo do efeito do pH e cinética de adsorção dos corantes	34
3.7.2.	Tempo de deposição das nanofibras sobre o suporte.....	35
3.7.3.	Estudo da influência da quantidade de bixina no material	35
3.7.4.	Estabilidade e reprodutibilidade na produção das nanofibras de PCL incorporadas com bixina.....	36
3.7.5.	Efeito da temperatura.....	36
3.7.6.	Influência da presença de sais na adsorção dos corantes.....	36
3.7.7.	Isoterma de adsorção dos corantes.....	37
3.7.8.	Variação da área do material adsorvente aplicado.....	37
3.8.	Aplicação em amostras de efluentes têxteis	37
3.9.	Aplicação em amostras de água de lagoa e de torneira	39
3.10.	Aplicação em amostras de aquicultura	40
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1.	Estudo do tempo de deposição das nanofibras compostas de PCL e bixina ..	42

4.1.	Variação da dimensão do material adsorvente aplicado.....	46
4.2.	Variação da concentração de bixina nas nanofibras de PCL.....	47
4.3.	Avaliação da estabilidade e reprodutibilidade de confecção das nanofibras PCLBIX8010	49
4.4.	Variação do suporte para o depósito das nanofibras	51
4.5.	Efeito do pH	52
4.6.	Efeito da Temperatura	58
4.7.	Efeito da força iônica do meio.....	60
4.8.	Cinética de adsorção	64
4.9.	Isoterma de adsorção	69
4.10.	Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	76
4.11.	Infravermelho de Reflectância Atenuada Total (IV-ATR).....	77
4.12.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	79
4.13.	Avaliação dos parâmetros da adsorção em amostras de efluentes	81
4.13.1.	Efluente têxtil	81
4.13.2.	Matrizes aquosas receptoras de efluente	83
4.13.3.	Efluentes de aquicultura	84
5.	CONCLUSÃO.....	87
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS	89
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
	ANEXO I.....	105

1. INTRODUÇÃO

A indústria em qualquer parte do mundo tem um papel fundamental na economia.¹ Duas das maiores e mais significativas indústrias são a têxtil e de vestuário e a aquicultura. A primeira alcançando um valor global aproximado de US\$ 450 bilhões com vendas, e a indústria da aquicultura, movimentando um valor total estimado entre US\$ 800 milhões e US\$ 30 bilhões anualmente com a criação e negociação de 1,5 bilhões de peixes e mariscos, sendo este o ramo de crescimento mais rápido no setor de alimentos.^{2;}

3

No setor têxtil brasileiro há cerca de 5000 indústrias, gerando em média 1,5 milhões de empregos diretos, o que o faz esse setor ocupar o 5º lugar em produção têxtil no ranking mundial.⁴

1.1. Setor têxtil

Grandes quantidades de produtos químicos e água são utilizados na indústria têxtil principalmente nos processos de tingimento e acabamento. Estima-se que a cada tonelada de produtos produzidos são consumidos volumes entre 21-377 m³ de água e desta quantidade, aproximadamente, 60 a 90% é gasto em processos de lavagem.^{5; 6}

Diferentes corantes são utilizados na indústria têxtil mundial, a qual consome mais de 10000 toneladas/ano e descarta aproximadamente 100 toneladas/ano em águas correntes.⁷ Além dos corantes, a água residual da indústria têxtil é rica em sais, ácidos, álcalis, produtos químicos auxiliares e solventes de limpeza.⁸

As águas residuais ou efluentes das indústrias têxteis são as mais difíceis de serem tratadas devido a sua elevada demanda química (150-10000 mg L⁻¹) e biológica de oxigênio (100-4000 mg L⁻¹), sólidos suspensos, alto teor de compostos tóxicos e,

principalmente, a cor, que é o primeiro contaminante a ser identificado visivelmente.^{6; 9} Além do mais, a forte coloração do efluente pode causar a redução da penetração da luz, afetando a atividade fotossintética na vida aquática e a bioacumulação dos corantes, tanto em ecossistemas aquáticos quanto em terrestres.^{10; 11}

A composição de efluentes têxteis é bastante variável (Tabela 1) devido à presença de diferentes tipos de corantes, os quais possuem alta estabilidade frente ao calor, ataques químicos e degradação e aos variados agentes químicos empregados no processamento.¹²

Tabela 1. Exemplos de aditivos químicos empregados no processo de tingimento.¹³

Descrição	Composição	Função
Ácido	(1) Ácido acético e sulfúrico	(1) Ajuste de pH
Sequestrante	EDTA e ácido cítrico	Sequestrante
Bases	Hidróxido de sódio	Ajuste de pH
Sais	(1) Carbonatos (2) Cloreto de sódio e sulfato de sódio	(1) Ajuste de pH (2) Aumento da força iônica do meio e retardante
Carreadores	Organoclorados	Aumenta a adsorção
Agentes redutores	Hidrossulfito de sódio e sulfeto de sódio	Remoção de corantes não fixados
Agentes oxidantes	Nitrito de sódio e peróxido de hidrogênio	Insolubilizante de corantes
Dispersantes	Tensoativos em geral	Dispersa corantes não solúveis em água
Umectantes	Álcool graxo etoxilado e propoxilado	Evita a formação de espumas sem antiespumantes.
Antiespumantes	Emulsões de silicone e hidrocarbonetos alifáticos	Evita formação de espuma e o transbordamento no banho do corante

1.2. Setor de aquicultura

Na indústria de aquicultura, o Brasil tem apresentado um enorme potencial para seu maior desenvolvimento, visto que conta com a maior reserva de água doce do mundo (aproximadamente 5.500.000 hectares de lâmina d'água representados pelos reservatórios) e uma extensa costa oceânica (8.400 km).¹⁴ Porém, mesmo com o rápido desenvolvimento desse ramo, a taxa de mortalidade ainda é alta, o que representa um elevado custo econômico para essa indústria, tomando como base que o pescado é a carne mais requisitada do mundo.^{2; 3; 15}

Devido a isso, o interesse pela saúde dos peixes vem aumentando, demonstrado pelo uso de compostos com capacidade antibiótica para tratamento de doenças e remoção de parasitas na coluna de água.¹⁶ Dentre estes compostos, diversos corantes, tais como verde brilhante, azul de metileno e verde malaquita, também utilizados na indústria têxtil, têm sido aplicados para essa finalidade por apresentarem ação rápida e não-específica, além de custos relativamente baixos, ampla disponibilidade e eficácia.^{17; 18} Porém, o uso de corantes neste setor industrial é proibido no Brasil, mas mesmo assim é constantemente aplicado.¹⁹

Os corantes antibióticos aplicados em aquicultura são absorvidos pelos animais aquáticos e depois excretados. Nesse processo pode haver um acúmulo destes compostos no meio aquoso especialmente em sistemas de criação que empregam tanques. A água residual presente nos tanques é então descartada após um determinado intervalo de tempo o que representa um risco substancial ambiental. Além disso, existem também riscos para os seres humanos que comem peixes cultivados em água contaminadas com estes corantes, pois é conhecido que vários deles possuem propriedades carcinogênicas.^{18; 20; 21}

Com a alta geração de efluentes com composição variada por essas indústrias, causa uma possível poluição do meio ambiente, sendo assim, a recuperação do resíduo gerado

no processamento e a redução do volume de efluente produzido são os principais desafios da indústria têxtil e de aquicultura.^{10; 17; 22} Diante disso, o desenvolvimento de novos processos de remoção desses compostos da água adquire cada vez mais importância para que o objetivo de minimizar os impactos causados pelos resíduos industriais no ambiente seja alcançado.

1.3. Corantes como contaminantes ambientais

O intenso desenvolvimento industrial contribui diretamente para a poluição de ambientes aquáticos, com a eliminação de efluentes contendo frequentemente corantes, metais, alta carga iônica, entre outros.²³

Os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem a capacidade de absorver luz visível de forma seletiva podendo causar colorização ou transparência na água mesmo a concentrações baixas, como a 1 mg L^{-1} . Além disso, a natureza cancerígena, genotóxica ou mutagênica de alguns corantes pode prejudicar o equilíbrio natural dos ecossistemas.^{7;}

^{23; 24}

Estes compostos possuem, além de grupos cromóforos, grupos auxocromos, tais como os grupamentos etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo, que intensificam ou modificam a cor destes compostos. Dentre os grupos auxocromos, para a indústria têxtil em especial, destaca-se os sulfônicos que têm a propriedade de aumentar a solubilidade do corante e beneficiar o processo de tingimento, visto que aumenta a sua afinidade pelas fibras.²⁵ Esta estrutura dos corantes permite que estes compostos sejam detectáveis por método espectrofotométrico UV-Vis até concentrações menores que 1 mg kg^{-1} e têm alta estabilidade química, devido às forças das ligações químicas intramoleculares formadas.^{25; 26}

Os corantes são principalmente classificados pelo seu grupo cromóforo, tais como nitro, nitroso, azo e carbonila, ou de acordo com o modo de fixação à fibra na indústria têxtil.²⁷ Porém, para a identificação, também são utilizados os parâmetros de cor, nome comercial, aplicação e solubilidade.^{26; 28} A nomenclatura normalmente utilizada consiste primeiro do nome de uma característica geral do material, depois do nome de sua cor e por último do seu número de ordem, como dispersivo azul 3.²⁶

A classificação dos principais grupos de corantes ocorre de acordo com os grupos funcionais ou modo a serem aplicados na indústria têxtil, sendo eles (I) grupo funcional aniônico (corantes reativos, diretos, ácidos e mordentes), (II) grupo funcional catiônico (básicos), (III) corantes que requerem reação química antes de sua aplicação (corantes à cuba, azoicos e corantes de enxofre), (IV) classe especial dos corantes dispersivos, corantes solventes, naturais, pigmentos e (V) corantes pré-metallizados e branqueadores.^{27; 29}

Dentre estes corantes, os compostos das classes dos trifenilmetano (verde brilhante, verde malaquita) e fenotiazina (azul de metileno) são componentes dos efluentes gerados tanto pelas indústrias de aquicultura quanto pela têxtil, estando presentes em grandes quantidades nos resíduos.^{17; 18; 30} Deste modo, para ambos setores industriais, torna significativa a demanda para a recuperação e reutilização dos corantes devido ao alto preço de muitos desses compostos quando comparados aos outros produtos utilizados nos processos da indústria.²⁸

1.3.1. Corante verde brilhante

O verde brilhante (VB) é um corante orgânico da série de triarilmetano com características catiônicas, possuindo cargas positivas deslocalizadas sobre o grupo cromóforo, embora provavelmente esteja mais localizada em átomos de nitrogênio ou

enxofre.^{17; 31; 32} Além disso, é um pó inodoro de cor verde brilhante, solúvel em água e também é explorado como indicador ácido-base, mudando da cor amarela para a verde em pH 2,6.³³ É importante ressaltar que este corante possui absorvância máxima na região do visível no comprimento de onda de 625 nm, fórmula molecular $C_{27}H_{34}N_2O_4S$ e tem a seguinte estrutura molecular (Figura 1).³¹

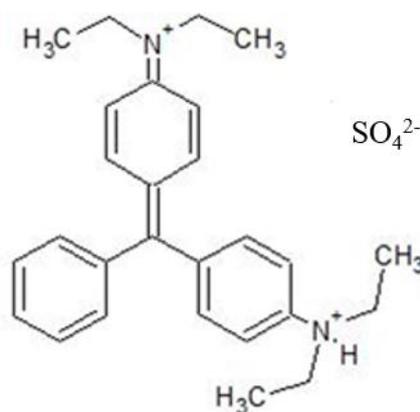


Figura 1. Estrutura molecular do corante verde brilhante.³¹

O verde brilhante é um corante amplamente aplicado na indústria têxtil, de papel, borracha e de plástico para tingimento de fibras acrílicas e proteicas, devido ao seu caráter catiônico, sendo gerada grande quantidade deste corante no efluente.^{34; 35}

Na indústria de aquicultura este corante é aplicado como agente antisséptico, antimicrobiano e antifúngico para tratamento e prevenção de infecções por fungos e parasitas.^{17; 36} Assim, o corante é absorvido pelos tecidos dos animais aquáticos de modo que parte permaneça absorvido por muito tempo e parte seja excretado na água de criação. Porém, mesmo com todas as desvantagens, o uso mundial deste composto na aquicultura tende a continuar devido ao seu baixo custo e a alta eficácia. Sendo assim, o tratamento dos habitats destes animais é de suma importância.¹⁷

A presença do verde brilhante em águas residuais é um problema de saúde pública pois pode causar ao ser humano e outros animais dificuldades respiratórias, irritação

gastrointestinal e na pele e produz, com sua decomposição, compostos que intensificam os problemas ambientais, tais como óxidos de carbono, óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre.^{33; 37}

1.3.2. Corante Azul de Metileno

O corante azul de metileno (AM) é um pó escuro e cristalino altamente solúvel em água.³⁸ Este composto também é da classe dos corantes fenotiazina e um dos mais comuns dos corantes orgânicos classificados como catiônicos, além de normalmente, ser encontrado como forma de cloreto, possuindo fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$.^{35; 38; 39} A estrutura molecular deste corante é mostrada na Figura 2.

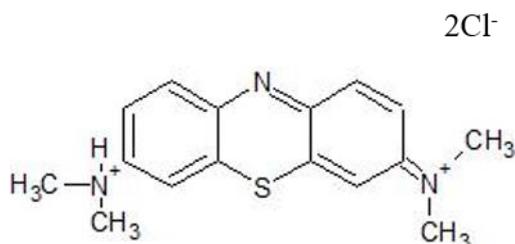


Figura 2. Estrutura molecular do corante catiônico azul de metileno.⁴⁰

Em adição, o azul de metileno é utilizado como um conveniente indicador de reação de oxidação-redução sendo que, neste caso, se transforma da cor azul para incolor.^{38; 41} Como complemento, este corante tem absorção máxima na região do visível em 664 nm.⁴²

Na indústria têxtil, assim como o corante verde brilhante, o azul de metileno é muito aplicado para tingimento de fibras acrílicas e proteicas por apresentar características catiônicas, apresentando alta solubilidade em água e também elevada eficiência.^{35; 43}

Já, na indústria de aquicultura o azul de metileno vem sendo aplicado como um agente veterinário para tratamento dos animais aquáticos, pois tem como principal característica

o seu baixo custo. Porém, como consequência disso, há a geração de efluentes com quantidades residuais deste corante, o que não é aceitável por apresentar propriedades cancerígenas.^{18; 30}

Nesta perspectiva, é de suma importância a remoção deste corante de águas residuais geradas nas indústrias de aquicultura e têxtil, pois possuem efeitos prejudiciais à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos.

1.4. Tratamento de águas residuais

O conceito de minimização de resíduos têxteis foi criado pela Organização para cooperação e desenvolvimento econômico (OCDE) e Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA), em parceria (Figura 3). Este conceito determina que a remediação destes efluentes pelas empresas, ainda na indústria, deve começar da redução de fontes contaminantes, seguido da reciclagem e tratamento do efluente gerado. Se nenhuma das opções citadas for possível de serem aplicadas, então se sugere o confinamento do efluente, porém tem a grande desvantagem da poluição ambiental e do grande espaço necessário para isso.¹³

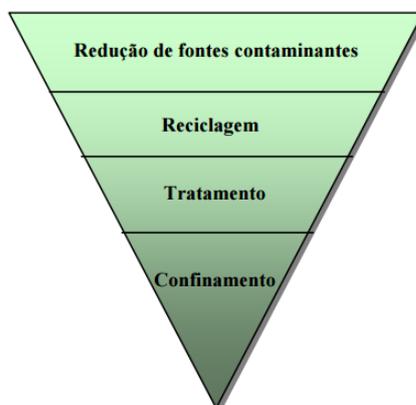


Figura 3. Esquema de minimizações de resíduos em forma de triângulo invertido.¹³

No Brasil, a resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 redigida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece condições e padrões de lançamentos de efluentes em geral. Na resolução está determinado que para o lançamento de efluentes nos corpos receptores é preciso um tratamento preliminar com a finalidade de obter um resíduo que siga os preceitos de pH entre 5,00 e 9,00, temperatura inferior a 40,0 °C e vazão de lançamento máxima de 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária da indústria.⁴⁴

O efluente da indústria de aquicultura possui elevada quantidade de matéria orgânica, nutrientes (fosforo e nitrogênio) e fármacos dissolvidos, podendo comprometer a qualidade da água. Com isso, as características desta matriz pode variar de acordo com fatores ambientais, como a frequência de limpeza e o tratamento primário de sedimentação e resíduos de alimentos (sólidos e nutrientes particulados), o que é tema de múltiplas técnicas eficientes para a remediação das águas deste tipo de indústria.^{45; 46; 14; 47}

A falta de um tratamento adequado destes resíduos pode causar impactos no ambiente que são comumente classificados como interno, local ou regional. Os impactos internos são aqueles que interferem no próprio sistema de criação, os impactos locais se estendem a um quilômetro à descarga dos efluentes e os regionais são os efeitos sobre os ambientes aquáticos, com uma escala espacial de vários quilômetros.⁴⁸

Para um melhor tratamento dos efluentes gerados pela indústria têxtil e de aquicultura têm sido aplicadas, principalmente, as técnicas de coagulação/floculação, métodos biológicos, filtração por membranas, processos oxidativos e adsorção.^{46; 47; 49; 50}

1.4.1. Coagulação/Floculação

A adição de substâncias químicas polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos como sais de ferro e alumínio⁵¹ é a base do processo de coagulação/floculação. Essas substâncias possuem a capacidade de se dispersarem rapidamente em águas residuais, alterando as propriedades das partículas em suspensão e fazendo com que elas tendam a se aglutinar sob a forma de flocos que, por sua vez, decantam rapidamente.⁵²

A aplicação da coagulação/floculação é rápida, tem baixo custo e é eficaz para corantes dispersivos, porém, quando aplicado a corantes ácidos, diretos e reativos há coagulação, mas sem sedimentação e a aplicação em corantes catiônicos não é produtiva, pois não ocorre coagulação. Também como desvantagem tem a geração de grande quantidade de lodo e sólidos dissolvidos⁸ e a necessidade de usar excesso de polieletrólitos a fim de garantir uma remoção eficiente, o que acrescentaria um custo extra e um resíduo potencial na matriz aquosa.⁵³

1.4.2. Métodos biológicos

A remediação das águas residuais aplicando a biodegradação é muito utilizada na indústria têxtil devido ao baixo custo, ter potencial de degradação total ou produção de metabolitos inofensivos e de menor quantidade de lama e a necessidade de menor consumo de água.¹

O tratamento biológico tem por base a inoculação de microrganismos (bactérias e/ou fungos) que atuam sobre o substrato, degradando preferencialmente a lignina, sem provocar perdas na celulose e hemicelulose. Estes processos apresentam segurança do ponto de vista ambiental, principalmente por não haver a adição de outras substâncias químicas durante o processo.⁵⁴

A remediação de efluentes têxteis a partir do método biológico pode ocorrer de modo aeróbico, com presença de oxigênio, e anaeróbico, sem oxigênio, ou com a junção deles.⁵⁵ No processo aeróbico, os microrganismos secretam enzimas capazes de degradar poucos compostos orgânicos, porém produz aminas aromáticas que são tóxicas ao ser humano. Sob condições anaeróbicas a degradação dos poluentes do efluente ocorre de forma mais variada, pois sua aplicação é eficiente para variados tipos de corantes e tem como vantagem ser mais barato, diminuir os níveis de demanda biológica de oxigênio (DBO) e a degradação de grande parte de aminas aromáticas. O tratamento combinado aeróbico/anaeróbico é capaz de degradar completamente os corantes devido à sinergia de organismos distintos.^{56; 57}

Bactérias como *Brevibacillus sp.*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acetobacter liquefaciens*, e *Pseudomonas desmolyticum* favorecem a descoloração dos efluentes.^{10; 28; 58} Fungos como, *Phanerochaete chrysosporium*, também podem ser aplicados na remediação de efluentes têxteis pois são capazes de mineralizar a lignina ou corantes por possuírem enzimas específicas.^{10; 28; 57}

O tratamento biológico tem algumas desvantagens como a necessidade de uma grande área, muito tempo para descoloração e a sua instabilidade frente ao pH inicial e a temperatura. Além disso, a maioria dos corantes têxteis não é biodegradável, sendo a aplicabilidade do método limitada.^{56; 59}

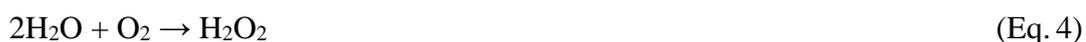
1.4.3. Processos oxidativos avançados (POAs)

A remediação de águas contaminadas também vem sendo feita através de processos oxidativos avançados (POA), o qual tem sido utilizado devido à sua eficácia em destruir os poluentes ao invés de apenas mudá-lo de fase, sendo considerada uma alternativa “verde”.^{60; 61}

Os POAs baseiam-se na produção de radicais não seletivos e reativos à oxidação, sendo formado principalmente o radical hidroxil (OH•), que tem como função a oxidação do substrato. Os radicais são formados a partir de processos homogêneos e heterogêneos, podendo estar submetido ou não à radiação.^{10; 61}

Os radicais hidroxil podem ser obtidos através de reações com o ozônio, principalmente. Dentre as novidades, tem a combinação do ozônio com luz ultravioleta (O₃/UV), com peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂) ou a combinação de todos (O₃/UV/H₂O₂), além de O₃/ultrassom e O₃/TiO₂.⁶⁰

Os radicais formados reagem com os substratos orgânicos (D), especialmente moléculas insaturadas de corantes, com uma rápida absorção do hidrogênio e adição de elétron à dupla ligação, o que decompõe os grupos cromóforos do corante, formando moléculas menores (R).⁶² As equações 1, 2, 3, 4 e 5 ilustram o processo.



Como catalisadores na produção de radicais OH• são utilizados ferro ou íon férrico, radiação UV, fenton e resíduos sólidos industriais, como cinzas volantes (*fly ash*), usando H₂O₂.^{10; 63}

O processo oxidativo pode ser aplicado também em conjunto com outros métodos de tratamento como a coagulação a fim de beneficiar a remoção da cor e diminuir a demanda

química de oxigênio (DQO) em efluentes têxteis. Entretanto, este processo é de alto custo, não sendo de interesse para aplicação em larga escala.²⁷

1.4.4. Filtração por membrana

Os processos de separação por membrana têm como força motriz o gradiente de pressão, sendo a retenção por tamanho o princípio básico de fracionamento das espécies químicas.

Esse método de tratamento separa as moléculas de corantes hidrolisadas das moléculas de corantes auxiliares, assim há a redução da coloração e da DQO/DBO do efluente têxtil. Para aplicação da técnica existem diferentes processos de membrana, como osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração.⁶⁴ Parâmetros dos tipos de membranas são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Características dos principais processos de separação por membranas.⁶⁵

Processo	Pressão (atm)	Tamanho do poro (nm)	Retenção
Microfiltração	1-3	20-1000	Materiais em suspensão e bactérias
Ultrafiltração	2-7	5-20	Colóides e macromoléculas
Nanofiltração	5-20	2-5	Macromoléculas
Osmose reversa	30-150	Não detectável	Materiais solúveis ou em suspensão

De um modo geral, procedimentos que empregam membranas permitem a remediação de grandes volumes de água de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto, a limpeza

das membranas é um ponto crítico do processo e o filtrado, fortemente concentrado, também se torna uma grande preocupação ambiental.⁶⁶ Vale ressaltar que o sistema de membranas apenas separa os sólidos dissolvidos para a aplicação posterior de um método eficaz de tratamento ou para reutilização dos corantes no processo industrial.⁶⁵

1.4.5. Adsorção

A técnica de adsorção tem sido amplamente empregada na remoção de poluentes inorgânicos e orgânicos, como corantes devido à sua alta eficiência, baixo custo de instalação e reversibilidade.^{7; 23; 67}

A base da adsorção é a acumulação de uma substância na interface entre duas faces referentes ao adsorbato e o adsorvente (interface líquido-sólido ou gás-sólido).⁷ O adsorvente tem como função a retenção de espécies contidas no adsorbato, alcançando uma purificação da solução de interesse, no caso os efluentes gerados na indústria de aquicultura e têxtil.⁶⁸

A adsorção é um processo físico-químico, dependendo do modo como a sorção ocorre, através da quimissorção, fisiossorção ou troca iônica. Na adsorção física o adsorvente interage com o adsorbato através de interações fracas como interações de Van der Waals, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e dipolo-dipolo. Por outro lado, as moléculas de adsorbato se aderem à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas na adsorção por quimissorção. Na troca iônica o sólido (adsorvente) cede íons à solução (adsorbato) recebendo destes outros íons.⁶⁹

O conhecimento do material adsorvente é de suma importância na aplicação dessa técnica. Características como capacidade de adsorção, resistência mecânica e estabilidade físico-química do adsorvente, assim como sua disponibilidade e baixo custo, devem ser conhecidas.^{69; 70}

Atualmente, diferentes adsorventes vêm sendo fabricados e aplicados para remoção de corantes e os principais são sílica porosa modificada, óxido de grafeno, carvão ativado, materiais poliméricos e adsorventes naturais, tais como nanomateriais.^{23; 71; 72}

1.4.5.1. Cinética de adsorção

Para obtenção dos parâmetros relacionados à cinética de adsorção, os dados experimentais obtidos são aplicados em modelos cinéticos, sendo os principais os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 6), pseudo-segunda ordem (Equação 7) e difusão intrapartícula (Equação 8).^{73; 74} Dessa forma, é averiguado o modelo que melhor descreve o processo de adsorção dos analitos através da comparação entre os coeficientes de correlação de cada um.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. 7}$$

$$q_t = k_3 t^{1/2} + C \quad \text{Eq. 8}$$

Sendo q_e a quantidades adsorvidas dos corantes no tempo de equilíbrio (mg cm^{-2}), q_t a quantidade adsorvida no tempo t (mg cm^{-2}), h equivalente a $k_2 q_e^2$, k_1 a constante de pseudo-primeira ordem, k_2 a constante de pseudo-segunda ordem e k_3 e C as constantes de difusão intrapartícula.^{75; 76}

Aplicando a Equação 13 para linearização obtém-se uma reta de $\log(q_e - q_t)$ versus t , onde a interseção no eixo y e o coeficiente angular equivale a $\log q_e$ e $\frac{k_1}{2,303}$, respectivamente. Por sua vez, a aplicação da Equação 5 resulta em uma reta de $\frac{t}{q_t}$

versus t , sendo a interseção no eixo y e o coeficiente angular equivalente a $1/h$ e $1/q_e$, respectivamente. Já, a Equação 6 é aplicada para linearização de forma que é obtida uma ou mais retas onde a interseção no eixo y e o coeficiente angular equivale, respectivamente, a C e k_3 .

Deste modo, o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais indica a quantidade teórica adsorvida no tempo de equilíbrio e como ocorre o processo de adsorção de cada corante pelo material adsorvente aplicado.⁷⁷

1.4.5.2. Isotermas de adsorção

As isothermas de adsorção são úteis para compreensão do mecanismo de adsorção. Através das curvas de isoterma é possível conhecer como ocorre a interação entre o adsorvente e o adsorbato durante a adsorção e avaliar a capacidade de adsorção do material adsorvente aplicado no processo.⁶⁹

A capacidade de adsorção de um material é a quantidade máxima de soluto retida em uma determinada massa de adsorvente e é estimada no equilíbrio de fase, sendo influenciada pela concentração inicial do adsorbato na solução e do adsorvente utilizado.¹⁰

Os dados experimentais são parâmetros para suposições do comportamento da adsorção, de modo que modelos de ajuste foram desenvolvidos para descrevê-los. As isothermas são interpretadas através de equações teóricas ou semi-empíricas que foram desenvolvidas e os seus modelos de ajuste são exemplificados na Figura 4.¹⁰

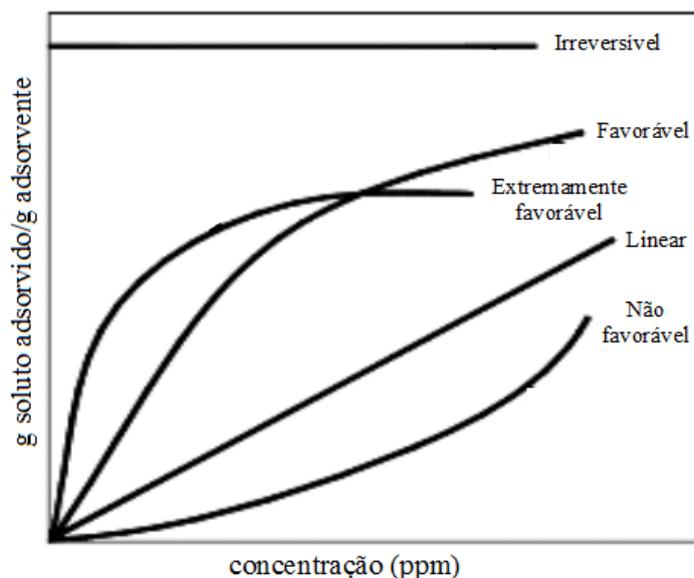


Figura 4. Tendências de isothermas de adsorção.^{78; 79}

A isoterma linear sugere que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorbato do fluido, já as côncavas para baixo mostram que baixas concentrações de adsorbente são capazes de adsorver grande quantidade de adsorbato, sendo favoráveis. A isoterma irreversível é obtida quando a quantidade adsorvida é máxima, não dependendo da concentração em equilíbrio do adsorbato. Contudo, em isothermas irreversíveis e em baixas concentrações do adsorbato, a retenção é mínima sendo que o aumento da capacidade adsorvida está relacionado com a elevada concentração de adsorbato em solução. Em contrapartida, isothermas que sugerem que em baixas concentrações do adsorbato a retenção é mínima e que o aumento da capacidade de adsorção está relacionado com a elevada concentração de adsorbato em solução são consideradas não favoráveis, apresentando perfil côncavo para cima.^{10; 78}

A maioria das isothermas podem ser agrupadas em seis vertentes, enquadradas nos tipos de I a VI, de acordo com a classificação da IUPAC.⁸⁰ A Figura 5 apresenta um esboço destes tipos de isothermas.

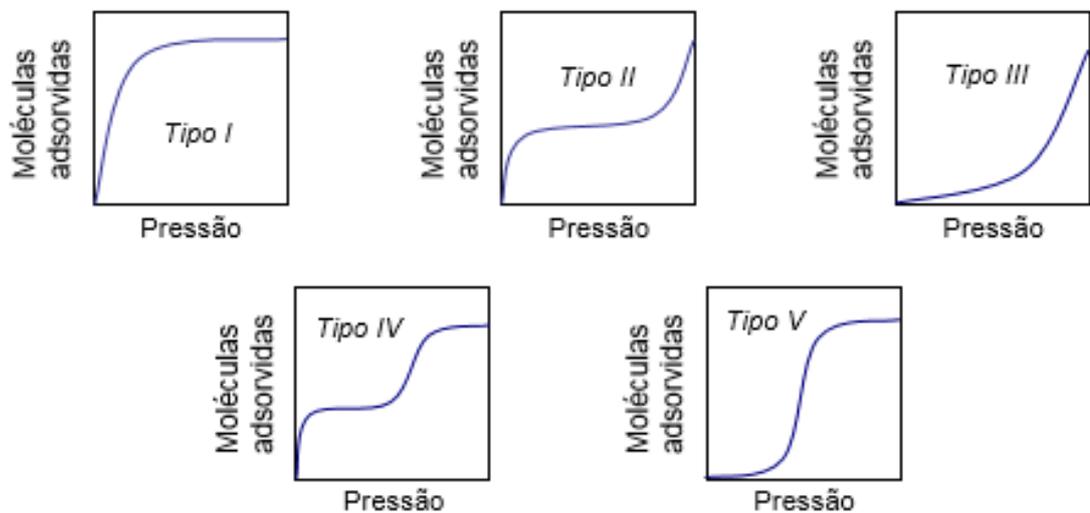


Figura 5. Classes de isothermas de adsorção.⁸⁰

Na isoterma do Tipo I, o volume microporoso do adsorvente é elevado, sendo caracterizada por um platô, que indica a formação de monocamada. Este modelo é semelhante ao modelo matemático de Langmuir. A isoterma do Tipo II refere-se à formação de multicamadas. Na Tipo III, ocorre a formação de multicamadas já em baixas concentrações de adsorbato. As isothermas do Tipo II e III são observadas em materiais que possuem elevado volume macroporoso (poros com diâmetros de 50-7500 nm). A isoterma do Tipo IV representa adsorventes mesoporosos (poros com diâmetros de 2-50 nm), com formação de duas camadas sucessivas, onde os sítios de adsorção da segunda camada somente são preenchidos após a primeira camada estar saturada energeticamente. Por fim, a isoterma do Tipo V relaciona-se com adsorventes com microporos (poros com diâmetros inferiores a 2 nm) formando multicamadas bem estabelecidas, mesmo em baixas concentrações de adsorbato.⁸⁰

1.4.5.2.1. Isotermas de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos mais simples para descrever as isotermas de adsorção. O ajuste dos dados experimentais neste modelo deduz que a superfície do sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção de mesma energia adsortiva, nos quais as moléculas se adsorvem. É possível a adsorção de apenas uma molécula por sítio de adsorção, de modo que as moléculas já adsorvidas não interajam em outros sítios.⁷⁸ A forma geral da equação de Langmuir é expressa na equação 9.

$$Q_e = \frac{Q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde Q_e é a quantidade de corante adsorvido no tempo de equilíbrio em mg g^{-1} , C_e a concentração da solução de corante no equilíbrio em mg L^{-1} , Q_m a capacidade de adsorção máxima em mg g^{-1} e K_a a constante de Langmuir.⁷

A linearização deste modelo de isoterma pode ser feita através de duas formas (equação 10 e 11).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_a Q_m} \quad \text{Eq.10}$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_a Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad \text{Eq. 11}$$

Aplicando a equação 8 para linearização da isoterma obtém-se uma reta de $\frac{C_e}{Q_e}$ versus C_e , onde a interseção no eixo y e o coeficiente angular equivale a Q_m e K_L ,

respectivamente. Por sua vez, Q_m e K_a são encontrados através da equação 9 quando se plota $\frac{1}{Q_e}$ versus $\frac{1}{C_e}$.

O fator de separação (R_L) sugere a natureza da adsorção e pode ser determinado pela equação 12.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde $R_L = 0$ sugere que a adsorção é irreversível, $R_L = 1$ que a adsorção é linear, $0 < R_L < 1$ que é favorável e $R_L > 1$ a adsorção é desfavorável.

1.4.5.2.2. Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico e considera que o adsorvente possui energias de adsorção variáveis, sendo um sólido heterogêneo.⁷ A falha deste modelo é que não prevê saturações dos sítios de adsorção, podendo ser aplicados apenas a determinadas concentrações, todas abaixo da concentração de saturação. Além disso, o modelo de isoterma de Freundlich descreve uma adsorção sem interação significativa entre as moléculas do adsorbato e admite adsorção em multicamadas.^{7; 69; 78; 81}

A equação matemática que representa o modelo de isoterma de Freundlich é descrita pela equação 13.

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq.13}$$

Em que K_F (mg g^{-1}) e $\frac{1}{n}$ são constantes de Freundlich que descrevem a capacidade de adsorção e a intensidade em que acontece, respectivamente, Q_e corresponde a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio em (mg g^{-1}) e C_e é a concentração do adsorbato em equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}). O parâmetro n pode conter diferentes valores e, com isso, descrever isotermas diferentes, de modo que, valores de n entre 1 e 10 sugerem que a adsorção ocorre de forma favorável e valor de n igual a 10 descreve uma adsorção reversível.^{10; 81}

A linearização do modelo de isoterma de Freundlich é feita através da aplicação da Equação 14.

$$\ln Q_E = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq. 14}$$

Os valores de K_F e $\frac{1}{n}$ são calculados pelo intercepto e pela inclinação do gráfico de $\ln Q_A$ versus $\ln C_e$.

Através da análise da Equação 14, sabe-se que será formada uma curva exponencial, descrevendo que o aumento da concentração do adsorbato em solução é proporcional ao aumento da concentração do adsorbato na superfície do adsorvente.

1.5. Nanomateriais

A nanotecnologia é, por definição, a ciência que utiliza de tecnologias para construção, caracterização e aplicação de materiais em escala nanométrica e o seu desenvolvimento tem ocorrido de forma impressionante, englobando diversos segmentos

tais como alimentício, biotecnológico, farmacêutico e ambiental, em específico, no tratamento de efluentes.^{82; 83; 84}

O tamanho das partículas agrega aos materiais nanoestruturados, em comparação com os demais, uma superfície mais reativa e maior estabilidade e robustez.⁸² Em conjunto com a grande área superficial, alta porosidade e tamanho de partículas, estes materiais apresentam alta eficiência ao serem aplicados como adsorventes.^{84; 85} Além disso, esses materiais têm variada aplicabilidade, sua fabricação pode ser feita visando propriedades físico-químicas específicas, tem a capacidade de adsorver contaminantes de variados tamanhos moleculares e, ao mesmo tempo, tem comportamento de especiação e, muitos deles possuem baixo custo.^{82; 85; 86}

Nanomateriais possuem diversas formas, sendo as mais comuns os nanotubos, nanopartículas, nanomembranas e nanofibras, as quais têm sido aplicadas frequentemente para remediação de águas residuais, visando a remoção de substâncias químicas que de algum modo prejudicam o ambiente, como corantes e metais.^{86; 87; 88; 89}

A síntese das diferentes formas de nanomateriais é feita através de vários métodos tais como sol-gel, precipitação e eletrofição. Dentre estes, a eletrofição tem sido a mais aplicada devido a sua maior simplicidade e eficácia para produção industrial.⁸⁶

1.6. Eletrofição

A técnica de eletrofição foi descoberta a cerca de 119 anos (1897), porém somente depois de 1980 que este processo vem sendo aplicado para nanotecnologia, como na formação de fibras com diâmetros nanométricos.^{90; 91}

A aplicação da técnica de eletrofição proporciona a fabricação de nanomateriais unidimensionais, podendo gerar materiais como nanofibras com características

controladas, ligas de polímeros e polímeros carregados com, por exemplo, nanopartículas.⁹²

A eletrofiação consiste de uma fiação ligada a uma agulha metálica, uma bomba de injeção, aplicação de alta diferença de potencial elétrico e um coletor.^{89; 93} Deste modo, a formação das nanofibras ocorrem através da aplicação de diferenças de campos elétricos na ordem vários kV/m em uma solução gotejante (Figura 6A). As gotas da solução polimérica sofrem a ação de forças que promovem estiramentos e deformações (Figura 6B) resultando em nanofibras distribuídas de forma alinhada ou aleatória (Figura 6C, 6D e 6E).⁹³

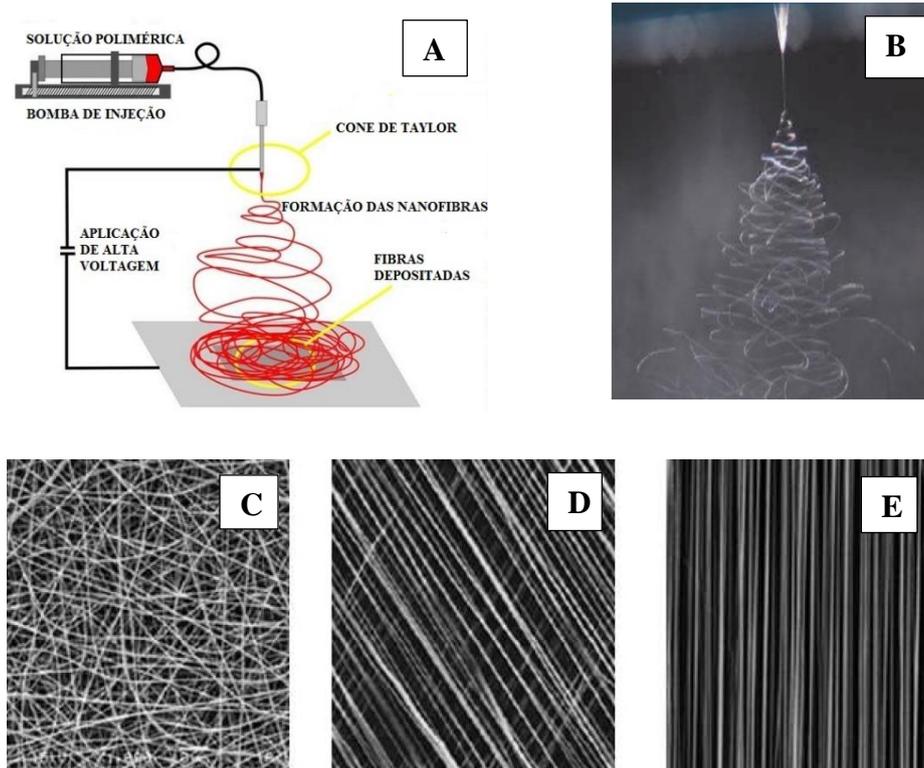


Figura 6. Processo de eletrofiação com (A) montagem do sistema de eletrofiação, (B) imagem da formação das nanofibras e tipo de organização das fibras formadas; (C) aleatória, (D) alinhada em ângulo e (E) alinhado.^{93; 94}

A alta voltagem aplicada à agulha metálica causa o estiramento da gota de solução polimérica causando a formação de um cone, conhecido como cone de Taylor. Quando a tensão superficial é superada pelas forças eletrostáticas, um jato eletrificado da ponta do cone é ejetado em direção ao coletor, o qual é a região de potencial mais baixo por ser aterrado. Durante o transporte do jato até o coletor, ocorre a evaporação do solvente e a posterior formação das fibras no coletor.^{89; 90; 95}

A morfologia das nanofibras fabricadas utilizando a eletrofiação é dependente de diversos fatores relacionados à solução utilizada, aos parâmetros do processo e às características ambiente. Dentre esses, a viscosidade e condutividade da solução, o campo elétrico aplicado, a distância da ponta da agulha ao coletor e o fluxo são os parâmetros mais importantes e devem ser efetivamente controlados.⁸⁶ Entretanto, a temperatura e umidade do ambiente também são parâmetros essenciais para morfologia e diâmetro das nanofibras resultantes e são os mais difíceis de serem controlados.^{90; 96}

A grande área superficial das nanofibras associada a enorme variedade de polímeros que podem ser empregados juntamente com outros compostos e partículas nanométricas gera uma quase ilimitada combinação de compósitos, blendas e biopolímeros com propriedades químicas e físicas únicas.^{90; 93}

A eletrofiação tem como vantagem a simplicidade de sua aplicação, produzindo materiais com propriedades que facilitam o escalonamento para produção em larga escala.⁸⁶ Para isso, sistemas multi-injetores (Figura 7) já estão sendo amplamente desenvolvidos e disponíveis, possibilitando o aumento da quantidade de nanofibras produzidas e o desenvolvimento de mantas contendo nanofibras de mais de um material.⁹⁷



Figura 7. Sistemas multi-injetores.⁹¹

Além disso, com esta técnica é permitido a modificação da superfície das fibras, adicionando por exemplo específicos grupos funcionais ou compostos de interesse, como a bixina.⁹⁸

1.7. Bixina

A bixina é um composto colorido, apresentando cor vermelha, insolúvel em água e está incluído na classe dos carotenoides, os quais são sintetizados naturalmente por plantas e microrganismos e são metabolizados facilmente pelos animais.^{99; 100}

A *Bixa Orellana* L., amplamente conhecida como urucum no Brasil, é uma planta nativa da América Tropical e sua semente é composta majoritariamente (mais de 80%) de bixina (Figura 8A), que também é comumente chamada de cis-bixina.^{100; 101} Além da bixina, nas sementes de urucum está presente pequena quantidade de norbixina (Figura 8B), que é um produto de saponificação da bixina e tem propriedades hidrossolúveis.¹⁰² Dentre os países do mundo, o Peru é o que mais produz e exporta as sementes de urucum, seguido pelo Brasil e Quênia.¹⁰⁰

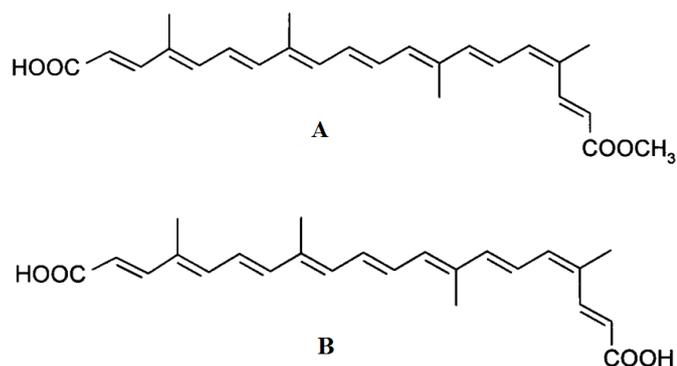


Figura 8. (A) Estrutura molecular da bixina ($C_{25}H_{30}O_4$)¹⁰¹ e (B) norbixina ($C_{24}H_{28}O_4$)¹⁰².

A extração da bixina de sementes de urucum pode ser realizada de algumas maneiras diferentes, sendo todas elas relativamente simples.¹⁰⁰

1.7.1. Métodos de obtenção

Existem três principais processos de extração que são aplicados para a finalidade de extrair o pigmento das sementes de urucum, os quais são extração em óleo, extração com solventes orgânicos e extração em álcali aquoso.¹⁰⁰

Dentre esses, o método de extração mais utilizado é o que utiliza solventes orgânicos. Nesta metodologia o extrato obtido é lavado com outro solvente em que o pigmento seja insolúvel a fim de remover as impurezas e possíveis odores indesejáveis. Assim, a produção do cristal de corante ocorre com alta concentração de bixina.¹⁰⁰

A bixina pura pode ser obtida através da resolubilização do resíduo de solvente orgânico com uma mistura de outros solventes orgânicos, tais como clorofórmio e acetona. Deste modo, um precipitado é obtido e então é filtrado e recristalizado, resultando em cristais vermelho de bixina (Figura 9A).¹⁰³ A Figura 9B mostra o aspecto de uma solução de 10,0% (m/v) da bixina purificada em metanol e diclorometano.

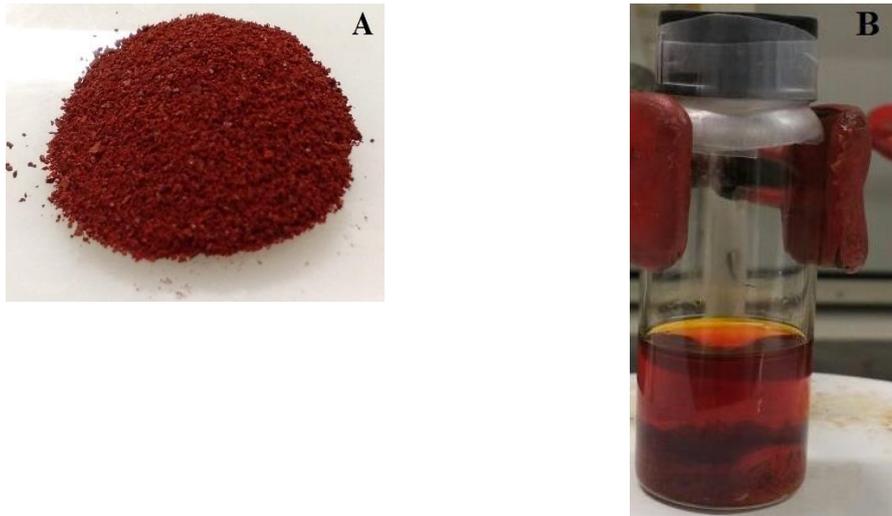


Figura 9. (A) Cristais de bixina e (B) solução de bixina 15,0% (m/v) utilizando como solvente uma mistura de metanol e diclorometano na proporção 1:1.

Devido às suas duplas ligações alternadas, as sementes de urucum são um excelente corante culinário, podendo sua cor variar entre o amarelo e o vermelho e, por isso, são muito utilizadas na coloração de manteigas e queijos.¹⁰⁰ Além disso, este composto é utilizado frequentemente na medicina tradicional, por possuírem propriedades antioxidantes, atividades antiproliferativas em células cancerígenas e anti-inflamatórias e efeitos hipoglicemiantes.^{104; 105} Estas características agregam à bixina ampla aplicação e, devido a isso, este composto vêm sendo estudado como adsorvente para diferentes aplicações, como na incorporação a nanofibras de diferentes polímeros.⁹⁷

Neste contexto, este trabalho visa aplicar a bixina como agente adsorvente, através da incorporação da mesma na solução polimérica de policaprolactona para posterior fabricação das nanofibras, que serão aplicadas para remoção de corantes em matrizes aquosas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver uma nova tecnologia de baixo impacto ambiental para a remoção dos corantes azul de metileno (AM) e verde brilhante (VB) em efluentes de aquicultura e têxteis utilizando o material adsorvente nanofibroso composto de policaprolactona incorporado com bixina.

2.2. Objetivos Específicos

- Produzir as nanofibras de policaprolactona incorporadas com bixina (PCLBIX) utilizando a técnica de eletrofiação;
- Avaliar materiais sustentáveis como plataforma para deposição das nanofibras;
- Determinar as isotermas de adsorção, com os ajustes matemáticos adequados, para determinação da capacidade máxima adsorptiva de cada corante;
- Realizar ensaios de adsorção dos corantes AM e VB, avaliando a influência dos seguintes parâmetros: tempo de formação das nanofibras, variação da quantidade de bixina incorporada, estabilidade e dimensão do material adsorvente, pH, temperatura, força iônica e tempo de contato (cinética), empregando as nanofibras sintetizadas;
- Caracterizar as nanofibras incorporadas por bixina através das técnicas de termogravimetria (TG e DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho de reflectância atenuada total (IV-ATR) depois da sorção e comparação com o material puro.
- Aplicar o material adsorvente nas condições otimizadas para remoção de AM e VB de efluentes da indústria de aquicultura e têxtil.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

Um equipamento de eletrofiação acoplado a um gerador de alta voltagem (Gamma High Voltage Research, Inc.) e uma bomba de seringa (Harvard Apparatus, PHD 2000 Infusion) foi utilizado para fabricação das nanofibras de PCL incorporadas com bixina.

A preparação das soluções dos corantes e polimérica foram feitas utilizando balança analítica (AUY 220, Shimadzu) com uma incerteza de $\pm 0,0001$ g. A temperatura foi mantida constante durante os experimentos por um banho ultratermostático (Solab, SL-152) com incerteza de 0,1 °C. Para medir os valores de pH das soluções foi utilizado um pHmetro (Hanna Instruments, HI 2221). Além disso, um banho ultrassom (Sanders medical) foi utilizado para auxiliar na limpeza de materiais plásticos e vidrarias.

Os sinais analíticos (Absorbâncias-Abs) dos brancos analíticos, das soluções de corantes e das matrizes de efluentes de aquicultura e têxtil após os estudos de sorção foram obtidos via Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis, utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary 100, Agilent Technologies) e uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, no comprimento de onda máximo do VB (625 nm) e AM (664 nm).

3.2. Reagentes

A bixina utilizada foi extraída das sementes do urucum de acordo com a metodologia de extração por solvente.^{103; 104} O polímero policaprolactona (PCL, P.M. 43000 – 500000, P.A.) adquirido pela Polysciences, Inc. e os solventes diclorometano (DCM, 99,5%) e álcool metílico (MetOH, 99,8%) da Synth e Vetec, respectivamente, foram usados na fabricação das nanofibras. Corantes verde brilhante (VB, P.A.) e azul de metileno (AM,

P.A.), adquiridos da empresa Quimisa S/A, foram utilizados para os estudos da capacidade sorção do material.

Para ajuste do pH, foram utilizados ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98,0%.) e hidróxido de sódio (NaOH, P.A.), adquiridos da Vetec e Merck, respectivamente. Água deionizada (Milli-Q, Millipore, USA) foi utilizada em todos os experimentos.

Para estudo da força iônica foram utilizados os sais cloreto de sódio (NaCl, P.A.), carbonato de sódio (Na_2CO_3 , P.A.), sulfato de sódio (Na_2SO_4 , P.A.), nitrato de sódio (NaNO_3 , P.A.), fosfato de sódico dibásico dodecahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 98,0%), cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, P.A.), cloreto de amônio (NH_4Cl , P.A.) e cloreto de potássio (KCl, P.A.) obtidos junto à Vetec.

3.3. Sistema de fabricação das nanofibras

Materiais na proporção 8,00% (m/v) de PCL foram preparados. Diferentes concentrações de bixina (2,00; 4,50; 7,00; 10,0 e 15,0 % m/v) foram estudadas para otimização da sorção dos corantes AM e VB. Uma mistura dos solventes DCM e MetOH (50:50 v/v) foi previamente preparada para a solubilização dos materiais. A solução polimérica obtida foi mantida em agitação durante 20 horas aproximadamente e a temperatura ambiente antes de ser utilizada.¹⁰⁴

Para a fabricação dos nanofibras, foi utilizada a técnica de eletrospinação (Figura 10). Para isso, a solução polimérica foi colocada em seringa padrão de 12 mL e deslocada pela bomba de seringa a uma vazão de 10 mL hr^{-1} . Uma mangueira de polipropileno foi utilizada para juntar a seringa a uma agulha de aço inoxidável 27 Gblunted de 1 mm de diâmetro e comprimento de 20 cm. Uma diferença de potencial de 20 kV foi aplicada à agulha e a placa coletora para a formação das nanofibras. A distância entre a ponta da agulha e a placa coletora foi mantida igual a 15 cm.

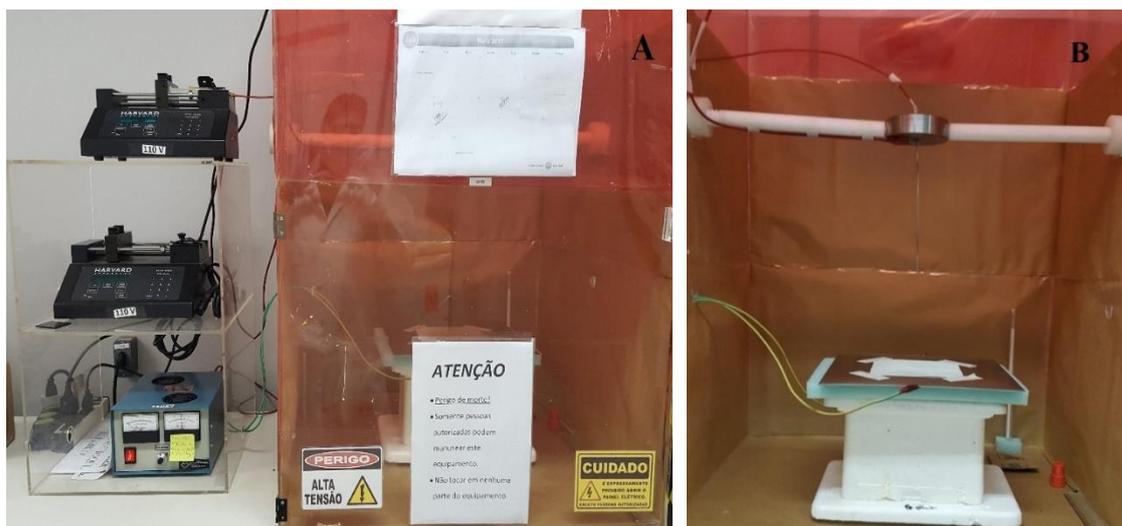


Figura 10. Equipamento de eletrofiação utilizado, sendo (A) o equipamento completo e (B) a sua parte interna.

As nanofibras foram depositadas sobre um pedaço de 15 cm x 15 cm da malha aço inoxidável AISI 204, número 60, fio de 0,16 mm e abertura de 0,263 mm (Figura 11A). A princípio, uma face da malha de metal foi mantida sobre deposição em diferentes tempos (20, 40, 60, 70, 80 e 120 minutos). Dentre os materiais obtidos, aquele que extraiu maior quantidade dos corantes foi fabricado novamente, porém mantendo cada face sob deposição, de modo que ambas faces tivessem nanofibras de PCL incorporadas com bixina. O decorrer do processo de deposição das nanofibras sob a malha metálica é ilustrada na Figura 11, onde mostra a malha antes, durante e após a deposição das nanofibras.



Figura 11. Sistema de fabricação das nanofibras (A) antes, (B) durante e (C) após a deposição das nanofibras em ambas faces da malha metálica.

Posteriormente, foram testados materiais alternativos para coleta das nanofibras, sendo eles, uma malha de aço inox AISI 304 (números 40, 60 e 80; fio (0,23, 0,16 e 0,12) mm e abertura de (0,400, 0,263, 0,192) mm), bucha vegetal, esparadrapos micropore (Nexcare), vassoura de limpeza de vidrarias comuns, PET, placas de vidro e jutas.

3.4. Caracterização do material adsorvente pós-sorção

A caracterização das nanofibras de policaprolactona incorporada a bixina antes e depois da sorção é fundamental para averiguar se houve mudança no material adsorvente depois da sorção dos corantes AM e VB através da comparação com o material recém-fabricado. Todos os dados experimentais foram tratados usando o programa Microcal Origin™ 9.0.

3.4.1. Análise termogravimétrica (TG)

As análises foram realizadas no equipamento (SDT Q600 TA Instruments) utilizando um cadinho de alumina que continha um pedaço de 2,0 cm x 2,6 cm da malha de aço inoxidável com as nanofibras de PCL incorporadas com bixina utilizada no estudo de sorção. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 10,0 °C min⁻¹, com medições de 25,0

°C a 700 °C, sob purga de nitrogênio, conforme descrito por Pizón-Garcia et. Al. (2016), para fins de comparação.

3.4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região de 4000-400 cm^{-1} foram obtidos pelo espectrofotômetro de reflectância atenuada total (IV-ATR) da Perkin Elmer Spectrum GX do Departamento de Química da UFMG. Os dados foram tratados pelo programa ACD/SpecManager 6.0, ACDLabs e posteriormente plotados utilizando o programa OriginPro 9.0.

3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das nanofibras de policaprolactona incorporada com bixina, de tempo de deposição bifacial de 80 minutos, antes (PCLBIX) e após o processo de sorção dos corantes VB (PBVM) e AM (PBAM) foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico do centro de microscopia da UFMG Feg-Quanta 200 FEI com filamento de tungstênio, que opera com voltagem de aceleração de 20 kV.

3.5. Preparação das soluções

Soluções padrões dos corantes AM e VB foram preparadas na concentração de 2000 mg kg^{-1} através da pesagem de determinada massa de cada corante e diluição com água deionizada. Após o preparo, as soluções foram armazenadas a 4,00 °C até o momento do uso.

3.6. Estudo de sorção

Para estudos de sorção, um volume de 7 mL das soluções de cada analito foram preparadas a $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$ através da diluição da solução padrão feita anteriormente. Em especial, para o estudo de isoterma, diferentes concentrações de cada corante foram preparadas para posterior análise.

3.7. Avaliação da performance de sorção

Nesta fase, todos os experimentos foram feitos em triplicata. Em todos os estudos foi analisado também o sinal analítico do solvente utilizado no preparo das soluções dos corantes. Dessa forma, os brancos foram mantidos nas condições aplicadas à amostra, a fim de verificar interferências nos sinais analíticos. As análises dos brancos e das amostras foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 200 a 700 nm.

3.7.1. Estudo do efeito do pH e cinética de adsorção dos corantes

Foram estudados cinco diferentes valores de pH (2,00; 4,00; 6,00; 8,00 e 10,0) para cada analito. O pH da água foi ajustado para a preparação das soluções dos corantes separadamente a uma concentração de trabalho de $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$. O ajuste do pH foi realizado desta forma porque a solução de corante poderia causar uma contaminação da membrana do pHmetro, o que não era viável. As soluções foram deixadas em contato com o material adsorvente, sem agitação, durante 24 horas em banho ultratermostático a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. A fim de confirmar a estabilidade dos analitos frente à variação do pH, soluções de $10,0 \text{ mg kg}^{-1}$ foram preparadas em diferentes valores de pH (3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 8,00; 9,00 e 12,0).

Os tempos de contato dos analitos com o material adsorvente também foi variado (5, 10, 20, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 1140 e 1440 minutos), utilizando soluções de VB

e AM no valor de pH que apresentou a maior eficiência de sorção. Em ambos os estudos, o material adsorvente utilizado foi o de 80 minutos de deposição das nanofibras sobre cada face do suporte (PCLBIX80) contendo 10,0% (m/v) de bixina, utilizando um pedaço de 2,0 cm x 2,6 cm, a qual foi cortada do material base (15 cm x 15 cm). Após o tempo de sorção, cada solução foi separada do material adsorvente para ser analisada.

3.7.2. Tempo de deposição das nanofibras sobre o suporte

Como anteriormente citado, foram testados diferentes tempos de deposição das nanofibras de PCL contendo 10,0% (m/v) de bixina no suporte de aço inoxidável (20, 40, 60, 70, 80 e 120 minutos). Um pedaço de 2,0 cm x 2,6 cm foi cortado de cada material, colocados em contato com as soluções dos corantes por 2 horas a 25,0 °C em banho ultratermostático. Os materiais adsorventes foram então separados das soluções para que estas fossem analisadas.

3.7.3. Estudo da influência da quantidade de bixina no material

Os materiais adsorventes com diferentes concentrações de bixina (2,00; 4,50; 7,00; 10,0 e 15,0% m/v), no tempo de deposição de 80 minutos cada lado do suporte e pedaços de 2,0 cm x 2,6 cm, foram colocados em contato com as soluções dos corantes por 2 horas a 25,0 °C em banho ultratermostático. Os materiais adsorventes foram então separados das soluções para que estas fossem analisadas.

3.7.4. Estabilidade e reprodutibilidade na produção das nanofibras de PCL incorporadas com bixina

Foram fabricados três lotes de nanofibras de PCL contendo 10,0% (m/v) de bixina, mantidas sobre 80 minutos de deposição cada lado do suporte (PCLBIX8010). Pedacos de 2,0 cm x 2,6 cm dessas nanofibras foram colocados em contato com uma solução de 20,0 mg kg⁻¹ de VB e AM durante 2 horas a 25,0 °C em banho ultratermostático para posterior análise do sobrenadante.

3.7.5. Efeito da temperatura

Diferentes temperaturas (15,0; 25,0; 35,0 e 45,0 °C) foram analisadas através do contato da solução de 20,0 mg kg⁻¹ de cada analito em pH previamente otimizado, com o material adsorvente PCLBIX8010 (2,0 cm x 2,6 cm) durante 2 horas a 25,0 °C em banho ultratermostático. Depois o material adsorvente foi separado das soluções para que estas fossem analisadas conforma já descrito.

3.7.6. Influência da presença de sais na adsorção dos corantes

Os sais são substâncias que estão presentes comumente em altas concentrações em amostras reais e por isso o presente estudo teve como objetivo a compreensão da influência de sais na sorção dos corantes. Para isso, foi utilizado, primeiramente, apenas o NaCl como sal e a força iônica foi variada (0,250; 0,500; 0,700; 0,750 e 1,50 %). Para cada força iônica estudada, determinada massa de sal foi pesada e diluída com a solução de corante 20,0 mg kg⁻¹ em valor de pH que apresentou maior eficiência. Em cada uma das soluções o material adsorvente PCLBIX8010 (2,0 cm x 2,6 cm) foi colocado em contato durante 2 horas a 25,0 °C em banho ultratermostático. Após este período, foi retirado o material do contato com as soluções e estas foram analisadas.

Para comparação, foi analisado a influência da presença de oito diferentes sais (NaCl, Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₂HPO₄, NaNO₃, KCl, NH₄Cl e CaCl₂) nas soluções de corante para o processo de sorção, mantendo a força iônica constante de 0,700% (m/m). Todo o procedimento experimental foi feito como já descrito e a solução foi analisada posteriormente.

3.7.7. Isoterma de adsorção dos corantes

Soluções de VB e AM foram preparadas em diferentes concentrações (2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,0; 12,5; 15,0; 20,0; 30,0 e 40,0 mg kg⁻¹), utilizando água deionizada com valor do pH igual ao já otimizado. Cada uma das soluções foi colocada em contato com o material adsorvente PCLBIX8010 (2,0 cm x 2,6 cm) por 2 horas a 25,0 °C em banho ultratermostático. Após o tempo de sorção, foi retirado o adsorvente das soluções para que estas pudessem ser analisadas.

3.7.8. Variação da área do material adsorvente aplicado

Para avaliação da área do suporte foi utilizado o material adsorvente PCLBIX8010 nas seguintes dimensões: (3,64; 5,20; 6,76; 8,32 e 9,88 cm²). Cada um destes materiais foi colocado em contato com as soluções de VB e AM durante 2 horas a 25,0 °C em banho ultratermostático. Depois os materiais foram separados das soluções para estas serem analisadas por espectrofotometria.

3.8. Aplicação em amostras de efluentes têxteis

Uma amostra de efluente industrial têxtil com alta carga de corantes e de composição integral desconhecida, coletada na região de Itabirito, foi utilizada no estudo de remoção

dos corantes a partir de uma matriz real (Figura 12). Foi realizada uma prévia avaliação da presença dos corantes AM e VB no efluente têxtil bruto. Para isso foi utilizado um UHPLC Acquity da Waters (Milford, MA, USA). O detector empregado nas determinações analíticas no efluente têxtil dos corantes estudados foi o espectrômetro de massas Micromass Quatro Micro TM API, com analisador triplo quadrupolo (QqQ) e fonte de ionização por Electrospray (ESI). O sistema de aquisição de dados foi o software MassLynx (4.1).



Figura 12. Imagem do efluente têxtil utilizado nos ensaios de remoção dos corantes.

Em um primeiro momento, alíquotas de efluente têxtil de 20 mL foram transferidas para um tubo Falcon de 15 mL e centrifugadas por 30 minutos, a 2500 rpm, obtendo um corpo de fundo escuro (Figura 13). Este processo foi realizado com o objetivo de retirar o material particulado suspenso na amostra.



Figura 13. Imagem do decantado obtido a partir da centrifugação do efluente têxtil.

Como primeiro estudo, diferentes diluições do efluente têxtil foram feitas a fim de obter maior taxa de descoloração da mistura quando colocada em contato com o material PCLBIX8010, anteriormente otimizado e sintetizado. Para este estudo, foi utilizado o efluente têxtil com o pH previamente ajustado para 6,00, valor do qual foi obtido melhor sorção na etapa de otimização. Os fatores de diluição aplicados foram 0,00; 2,50; 5,00; 7,50 e 10,0 e as soluções foram preparadas utilizando água deionizada.

Diferentes valores de pH (3,00; 6,00 e 9,00) também foram testados com o objetivo de averiguar como o pH influencia para maior eficiência na sorção dos corantes contidos no efluente, alcançando, então, uma maior taxa de descoloração.

As amostras antes e após o período de sorção foram analisadas pela técnica de espectroscopia UV/Vis na faixa de comprimento de onda de 400 a 800 nm. Assim, foi possível avaliar a taxa de descoloração da mistura através da realização de leituras do sinal analítico das amostras e a comparação entre elas.

3.9. Aplicação em amostras de água de lagoa e de torneira

O lançamento de efluentes têxteis diretamente em corpo receptor tem sido frequente e sabendo disso, a metodologia de adsorção utilizando o material PCLBIX8010 foi aplicada a amostras de água doce pertencentes as classes 2 e 3 de acordo com a resolução do CONAMA 357/2005.

A amostra de água do tipo 2 foi coletada na torneira do Laboratório de Soluções Verdes (LaSAV) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e a do tipo 3 foi coletada especificamente em frente ao endereço da Av. Otacílio Negrão de Lima, número 2202, na Lagoa da Pampulha (LP), ambas em Belo Horizonte/MG. Com a finalidade de caracterizar as amostras, o pH de cada solução foi

medido e o valor encontrado foi de 7,81 e 7,92 para a amostra de água da torneira e da lagoa da Pampulha, respectivamente.

A princípio, uma alíquota de 50 mL da água coletada na LP foi centrifugada durante 30 minutos a 3000 rpm, obtendo um corpo de fundo, do qual o sobrenadante foi separado. Então, a amostra líquida foi passada por um filtro de seringa para retirar materiais que ainda se mantinham em suspensão, para enfim aplicar a metodologia.

Com o propósito de conhecer o efeito da matriz das amostras nas sorções dos corantes AM e VB, soluções de $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de cada um dos corantes foram preparadas, em triplicata, utilizando como solvente, separadamente, as duas amostras coletadas. Uma solução de cada corante preparada em cada uma das águas coletadas foi separada para serem utilizadas para comparação para posterior tratamento dos dados. Já, as outras soluções foram colocadas em contato com o material adsorvente PCLBIX8010 de dimensões $2,6 \text{ cm} \times 2,6 \text{ cm}$ durante 24 horas em banho ultratermostático a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, visando o completo equilíbrio termodinâmico. E, então, as soluções foram separadas do material para posterior análise por espectroscopia UV/Vis nos comprimentos de onda de máxima absorção de AM (664 nm) e VB (625 nm). Além disso, cada uma das amostras de água foi analisada separadamente a fim de conhecer sua característica espectral.

3.10. Aplicação em amostras de aquicultura

Diferentes amostras de águas de aquicultura foram coletadas com o objetivo de conhecer a potencialidade do material nanofibroso PCLBIX8010 como material adsorvente na remoção de corantes neste tipo de matriz.

Amostras de águas de tanques de criações de peixes (P1, P2 e P3) foram obtidas em tanques de criação localizados na Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) em

Ribeirão Preto (P1 e P2) e também na Escola de veterinária da UFMG (P3), onde também foram coletadas as amostras de águas contidas em tanques de criação de camarões (CM).

Para a realização deste estudo utilizando amostras de aquicultura foi utilizada a mesma metodologia aplicada para remoção de corantes de amostras de águas doces pertencentes à classe 2 e 3, utilizando o material adsorvente PCLBIX8010.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo do tempo de deposição das nanofibras compostas de PCL e bixina

O presente estudo teve como objetivo a compreensão da influência do tempo de deposição das nanofibras PCLBIX sobre uma ou ambas faces da malha de aço inoxidável no processo de sorção dos corantes AM e VB.

A princípio, uma malha de aço inoxidável sem nenhum polímero e bixina depositados foi testada para verificar uma possível interação do suporte metálico na adsorção dos corantes VB e AM e verificou-se que não houve nenhuma interação da malha com o meio. Desse modo, utilizou-se esse material como suporte das nanofibras em todos os experimentos seguintes.

O tempo de deposição de uma única face do suporte de aço inoxidável às nanofibras de bixina também foi estudado e a porcentagem de extração (%E) dos corantes em solução para cada um dos materiais fabricados é apresentada na Figura 14.

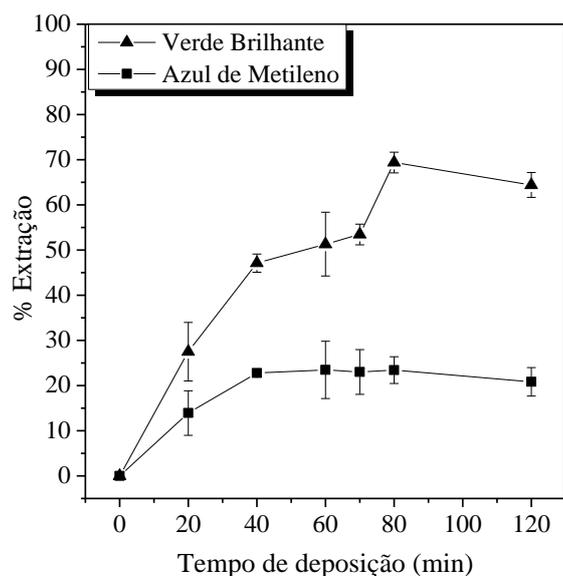


Figura 14. Estudo da variação do tempo de deposição das nanofibras sobre cada face da malha de aço inoxidável e avaliação de sua influência da adsorção dos corantes. Soluções de VB e AM na concentração de $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$, em $\text{pH} = 6,00$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando o material adsorvente contendo $10,0\%$ (m/v) de bixina, depositado em um pedaço de $2,6 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$.

Como observado na Figura 14, a %E alcançada de VB pelos materiais fabricados em diferentes tempos foi proporcional ao aumento do tempo de deposição até 80 minutos. Entretanto, quando é analisada a extração de AM, é verificado um crescimento da quantidade sorvida até os 40 minutos de deposição e a partir deste tempo as %E do AM foram similares entre si, o que pode caracterizar que ocorreu uma adsorção com formação de uma monocamada.

Para este estudo era esperado uma maior eficiência na remoção de corante da solução quanto maior o tempo de deposição das nanofibras de PCL incorporada com bixina no suporte metálico e foi o que ocorreu visto que apenas houve uma queda pouco

significativa na %E de VB pelo material de tempo de 120 minutos (64 ± 3) de deposição em relação ao de 80 minutos (69 ± 2).

Deste modo, levando em consideração a eficiência máxima alcançada na remoção de AM e a maior sorção de VB pelo material de 80 minutos de deposição, foi utilizado este material para os estudos subsequentes. Com este material foi obtida uma %E igual a (69 ± 2) e (23 ± 3) de verde brilhante e azul de metileno, respectivamente.

Como complemento, foram também estudadas variações na forma de deposição sobre o suporte de aço inoxidável para fabricação do material PCLBIX com o objetivo de verificar possíveis alterações na quantidade de analitos sorvidos pelo material. Para isso, foram fabricados três diferentes materiais, dos quais dois foram confeccionados com apenas uma ou ambas as faces recobertas com nanofibras por 80 minutos e um terceiro em que ambas as faces foram recobertas pelas nanofibras durante 40 minutos. A porcentagem de extração de VB e AM em relação ao modo como ocorreu a deposição é exposto na Figura 15.

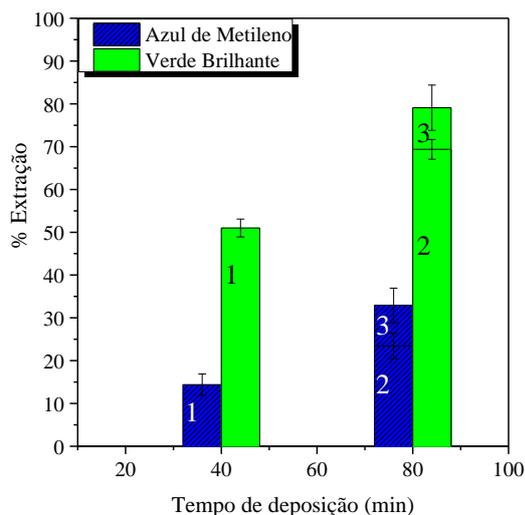


Figura 15. Estudo da variação do tempo de deposição sobre uma face ou duas faces do suporte metálico, sendo (1) deposição de 40 minutos cada face, (2) deposição de 80 minutos apenas uma face e (3) deposição de 80 minutos cada face. Soluções de VB e AM na concentração de $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$, em pH 6,00 a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando um pedaço de $2,6 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$ do material adsorvente com 10,0% (m/v) de bixina.

Através da análise da Figura 15 é possível concluir que o material em que cada uma de suas faces foi mantida sobre deposição das nanofibras durante 80 minutos (PCLBIX8010) obteve maior eficiência na extração dos corantes VB e AM, tendo apresentado uma %E igual a (33 ± 4) e (79 ± 5) para AM e VB, respectivamente.

A maior eficiência obtida quando ambas as faces ficaram sobre deposição por 80 minutos pode ter ocorrido devido à presença de maior quantidade de nanofibras incorporadas a bixina aderidas ao suporte, o que adiciona a este material maior área superficial em relação aos demais fabricados e testados. Em virtude deste resultado, para os demais estudos, foi utilizado o material PCLBIX8010.

4.1. Variação da dimensão do material adsorvente aplicado

Diferentes áreas do material PCLBIX8010 foram estudados com o objetivo de aumentar a eficiência do material na extração dos corantes AM e VB. A Figura 16 expõe a quantidade extraída de cada corante em relação às diferentes dimensões utilizadas do material adsorvente.

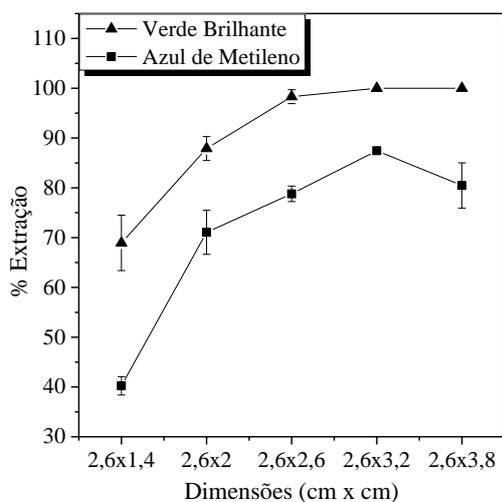


Figura 16. Estudo da influência da área de material adsorvente aplicado para sorção dos corantes AM e VB. Soluções de VB e AM na concentração de $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$, pH 6,00 a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando o material adsorvente PCLBIX8010.

Uma proporcionalidade do aumento da área utilizada do material com a quantidade extraída de cada corante era prevista visto que estava vinculada ao aumento da quantidade de bixina presente nele. Contudo, analisando a Figura 16, é observado que a partir da utilização de um pedaço do material com determinada dimensão um patamar é alcançado levando em consideração os erros experimentais. Este fenômeno pode ter ocorrido devido à presença de menor quantidade de moléculas de corante livres para interagir com as moléculas de bixina extras presentes no material.

As porcentagens de extração obtidas para as dimensões de (2,6 x 2,6; 2,6 x 3,2; 2,6 x 3,8 cm x cm) foram, respectivamente, de (98 ± 1) , $(100,0 \pm 0,8)$ e $(100,0 \pm 0,3)$ para VB e (79 ± 1) , $(87,4 \pm 0,3)$ e (80 ± 4) para AM. Analisando o resultado e considerando os erros relativos obtidos, foi observado um ligeiro aumento na quantidade removida de AM quando utilizado pedaços de 2,6 cm x 3,2 cm do material, o que pode ter ocorrido devido a presença de maior quantidade de bixina depositada sobre o suporte, diante da já conhecida, falta de uniformidade no processo de deposição das nanofibras sobre o suporte.

Logo, foi considerado que o patamar, obtido na extração de ambos corantes, ocorreu a partir da aplicação do material de dimensão igual a 2,6 cm x 2,6 cm. Dessa forma, tendo como interesse a utilização de menos material e uma melhor eficiência na extração dos analitos de interesse, as dimensões de 2,6 cm x 2,6 cm foram escolhidas para serem utilizadas nos demais experimentos relacionados à aplicação da metodologia proposta em amostras reais.

4.2. Variação da concentração de bixina nas nanofibras de PCL

Variou-se a quantidade de bixina na fabricação do material adsorvente para comprovar se a porcentagem de remoção dos corantes AM e VB era diretamente proporcional à maior concentração da bixina. Os resultados da %E em relação a quantidade de bixina no material é apresentado na Figura 17.

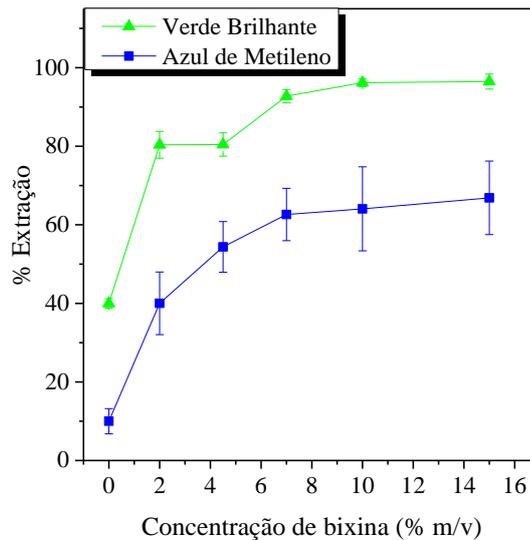


Figura 17. Avaliação da influência da variação da concentração de bixina contida no material nanofibroso para o processo de adsorção. Soluções de VB e AM na concentração de $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$, pH 6,00 a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando o material adsorvente PCLBIX80 (pedaço de $2,6 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$).

De acordo com a Figura 17, o aumento da concentração de bixina favoreceu a sorção dos corantes AM e VB pelo material até o patamar. Este resultado indica uma proporcionalidade direta com o aumento dos sítios de adsorção causado pela presença de maior quantidade de bixina, a qual é o principal composto responsável pela sorção. Além disso, a partir do teor de $10,0 \text{ } \%$ (m/v) de bixina o patamar foi alcançado considerando os desvios relacionados com a % E de VB de (96 ± 1) e (96 ± 2) e de AM de (64 ± 11) e (67 ± 9) para as concentrações de $10,0$ e $15,0 \%$ (m/v), respectivamente. O máximo de sorção apresentado pode ter sido alcançado para VB devido à falta de moléculas do corante na solução, o qual se encontrava, em sua maioria, já sorvidas nas nanofibras, como demonstrado pelos altos valores de %E obtidos como resultado, indicando uma possível saturação da solução.

A diferença nas quantidades de corantes sorvidos pode ter ocorrido devido a diferença de polaridade entre eles, apresentando o verde brilhante ($40,0 \text{ g L}^{-1}$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}^{106}$) menor solubilidade em água do que o azul de metileno ($43,6 \text{ g L}^{-1}$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}^{107}$). Além disso, este resultado indica uma possível diferença no mecanismo de sorção para cada corante, podendo o AM ser adsorvido com formação de monocamada e VB por multicamadas, por um provável mecanismo de troca iônica.

A fim de obter um material com menor quantidade de bixina e que apresente melhor eficiência na remoção dos corantes ao ser mantida constante a concentração de analito ($20,0 \text{ mg kg}^{-1}$), optou-se por continuar utilizando nos demais estudos o material de PCL/bixina que continha $8,00 \text{ g L}^{-1}$ de bixina, quantidade referente a 10,0% (m/v) em relação à massa do polímero (PCLBIX8010).

4.3. Avaliação da estabilidade e reprodutibilidade de confecção das nanofibras PCLBIX8010

A estabilidade do material adsorvente é um parâmetro muito importante a ser observado para que a melhor aplicação do mesmo seja feita. Com este estudo, foi possível conhecer a durabilidade do material proposto como adsorvente e a influência da fabricação das nanofibras em diferentes dias. A quantidade removida dos analitos por cada lote das fibras fabricadas e aplicadas em diferentes momentos é apresentada na Figura 18.

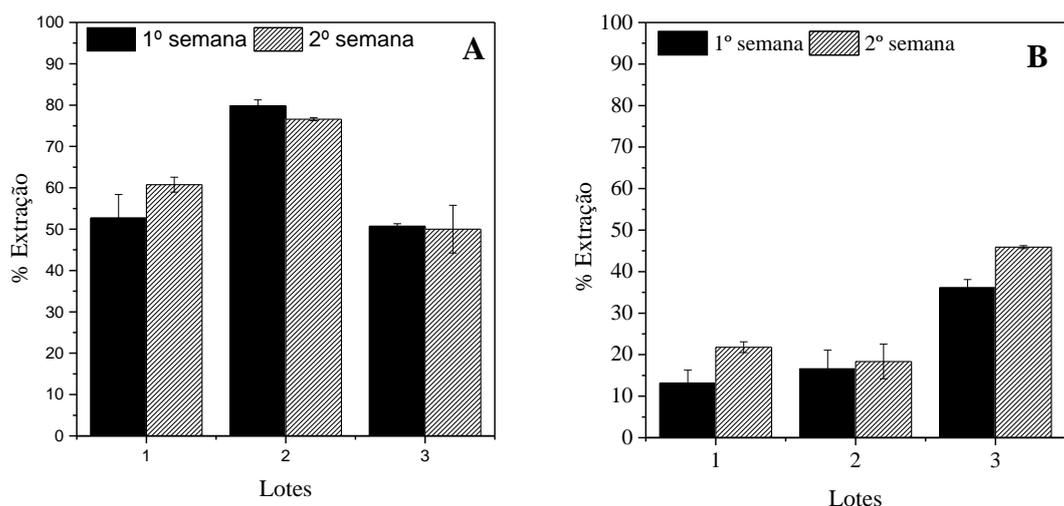


Figura 18. Estudo de estabilidade e reprodutibilidade do material adsorvente PCLBIX8010 (pedaço de 2,6 cm x 2,0 cm) para (A) VB e (B) AM. Soluções de VB e AM na concentração de 20,0 mg kg⁻¹, pH = 6,00 a 25,0 °C.

É observado uma estabilidade do material adsorvente em relação a sorção dos analitos quando aplicado em diferentes períodos, como apresentado pela Figura 18. Uma maior extração dos corantes obtida quando aplicado um lote do material na semana seguinte a sua fabricação foi observada para os lotes 1 na extração de ambos corantes e 2 para AM, ocorrendo provavelmente devido a utilização de uma parte do material que continha maior quantidade de nanofibras depositadas. Essa possível diferença apresentada pelo material pode ocorrer devido à falta de uniformidade oriunda do processo de eletrofição, utilizado na fabricação.

Analisando os resultados obtidos é possível inferir que a fabricação das nanofibras PCLBIX8010 em diferentes dias influencia na eficiência, quando aplicada como material adsorvente para os corantes AM e VB. Este fato evidencia que diferenças climáticas, por exemplo, são fatores importantes para fabricação do material e que devem ser controlados de forma criteriosa. Apesar disso, resultados muito interessantes foram obtidos com fibras fabricadas em diferentes momentos, mostrando seu alto potencial como adsorvente.

4.4. Variação do suporte para o depósito das nanofibras

Para aprimorar a metodologia proposta foi feito um estudo extra e, para isso, foram testados como suportes para nanofibras PCL/BIX materiais com características morfológicas e químicas distintas, mas que possuíam apelo ambiental, visto que são resíduos que se acumulam no meio ambiente. A Figura 19 mostra todos os suportes depois da deposição das nanofibras de PCL e bixina.

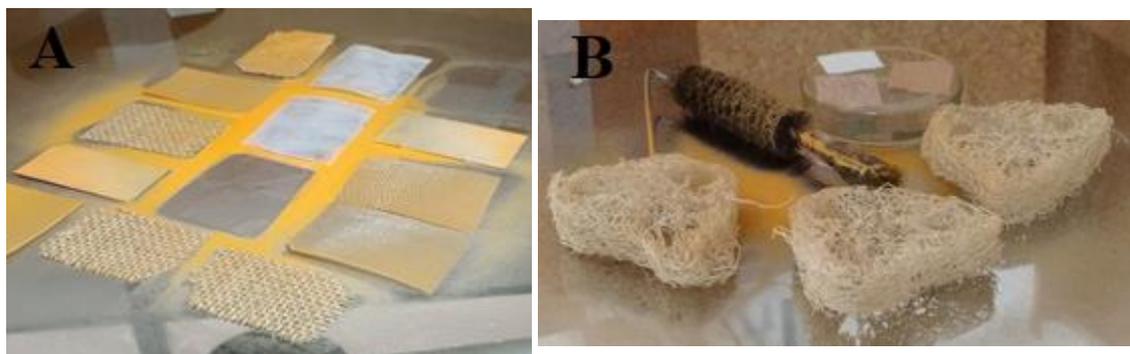


Figura 19. Teste com suportes para depósito das nanofibras, sendo aplicados (A) PET, placas de vidro, jutas e malhas aço inox AISI 304 (números 40, 60 e 80; fio (0,23, 0,16 e 0,12) mm e abertura de (0,400, 0,263, 0,192) mm) e (B) bucha vegetal, esparadrapos micropore (Nexcare) e vassoura de limpeza de vidrarias comuns.

Primeiramente, verificou-se durante o processo de deposição que o PET repelia as nanofibras formadas, de modo a desviá-las para os materiais que o rodeava. Assim, constatou-se que este material pode ser utilizado para melhorar a deposição das nanofibras em determinado local do suporte escolhido caso necessário.

Além disso, análises visuais e testes qualitativos foram feitos a fim de avaliar a fixação das nanofibras sobre o suporte. Dessa forma, foi verificado que as malhas aço inoxidável obtiveram uma deposição mais homogênea, porém alguns outros materiais (vassoura e vidros) alternativos apresentaram deposição não homogênea, mas muito

significativa, propiciando sua utilização como possível suporte para a aplicação da metodologia proposta, pois os parâmetros que melhoram essa deposição podem ainda ser avaliados.

4.5. Efeito do pH

O pH do meio (2,00; 4,00; 6,00; 8,00 e 10,0) em que as soluções dos corantes são preparadas foi estudado com o objetivo de conhecer a influência deste parâmetro na adsorção de AM e VB. Através deste conhecimento, foi possível compreender as interações entre a bixina e as espécies existentes de cada corante em cada valor de pH estudado. A Figura 20 apresenta a influência do pH em relação à sorção dos corantes estudados.

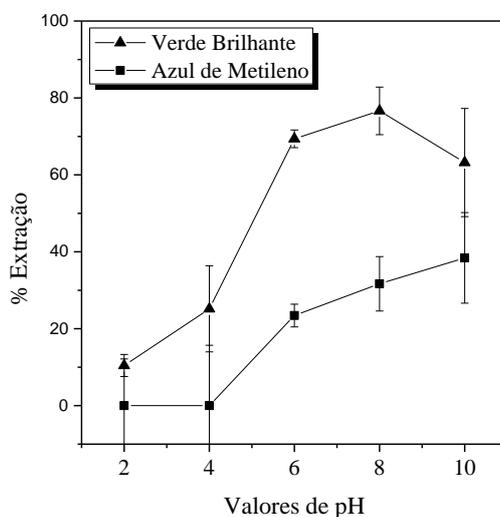
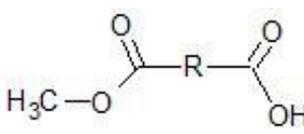
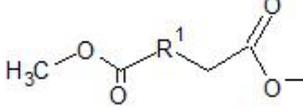
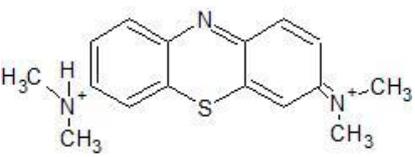
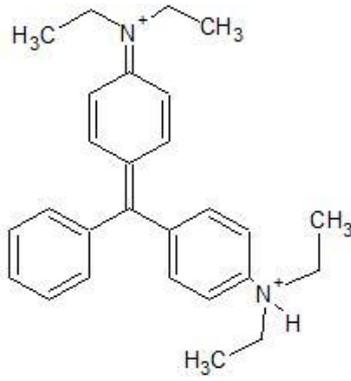
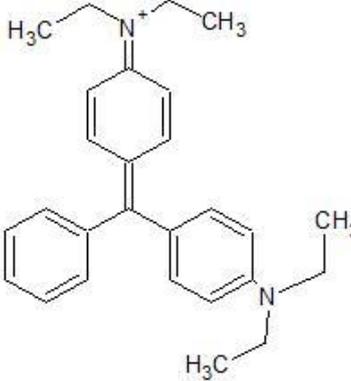


Figura 20. Estudo da influência do pH sobre a sorção dos corantes VB e AM na concentração de $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e material adsorvente PCLBIX8010 (dimensões de 2,6 cm x 2,0 cm). Tempo de contato: 24 horas a $25,0^\circ\text{C}$.

A Figura 20 mostra que o aumento do pH favorece a sorção dos corantes até que uma condição de máximo é alcançada a partir do valor de pH igual a 6,00, considerando os desvios apresentados. A Tabela 3 mostra as possíveis espécies químicas do azul de metileno, verde brilhante e da bixina.

Tabela 3. Estruturas das espécies química das moléculas de bixina, azul de metileno e verde brilhante.

Compostos	Estruturas	
	α_0	α_1
Bixina		
AM		
VB		

Os valores de pKa característico do AM, VB e da bixina são, respectivamente, 5,60¹⁰⁸, 6,90¹⁰⁹ e 4,79¹¹⁰. Logo, em valores de pH inferior a 4,79, as moléculas de bixina ($pK_a = 4,79$) e dos corantes verde brilhante ($pK_a = 4,80$ referente ao grupo amina terciária) e azul

de metileno ($pK_a = 5,60$ referente ao grupo amina) se encontram, predominantemente, protonadas.

O menor valor de pK_a apresentado pela bixina, agrega a esta molécula um maior poder de dissociação do que os demais compostos, dispondo de uma maior quantidade de moléculas de bixina na sua forma dissociada em solução. Além disso, quando se compara as espécies predominantes em solução dos corantes AM e VB, é notado que maior parte das moléculas de AM, em relação a quantidade de moléculas dissociadas de VB, estão em sua forma menos carregada. Com isso, a porcentagem de moléculas protonadas presentes em solução de cada um dos componentes estudados são diferentes em um mesmo valor de pH, o que é indicado pelos diferentes valores de pK_a .

Essa distribuição das espécies de cada composto é facilmente calculada aplicando as Equações 15 e 16, pois o pH é conhecido e o pK_a característico de cada molécula também.

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \quad \text{Eq. 15}$$

$$\alpha_1 = 1 - \alpha_0 \quad \text{Eq. 16}$$

Sendo $[H^+]$ a concentração de hidrogênio iônico na condição de equilíbrio e K_a a constante de acidez característica da molécula e ambas incógnitas são encontradas a partir da aplicação do antilogaritmo do pK_a em cada valor de pH. A tabela 4 mostra as porcentagens em solução de cada espécie e a figura 21 mostra os diagramas da distribuição das espécies de bixina, AM e VB em cada valor de pH aplicado neste estudo

Tabela 4. Distribuição de espécies da bixina, azul de metileno e verde brilhante para cada pH aplicado.

pH	Bixina		AM		VB	
	$\alpha_1 \times 100$	$\alpha_0 \times 100$	$\alpha_1 \times 100$	$\alpha_0 \times 100$	$\alpha_1 \times 100$	$\alpha_0 \times 100$
2	0,1600%	99,84%	0,03000	99,97%	0,01000%	99,99%
4	13,94%	86,06%	2,450%	97,55%	0,03000%	99,87%
6	94,19%	5,810%	71,51%	28,49%	11,19%	88,81%
8	99,94%	0,06000%	99,61%	0,3970%	92,65%	7,353%
10	99,99%	0,01000%	99,99%	$3,984 \times 10^{-3} \%$	99,92%	0,07930%

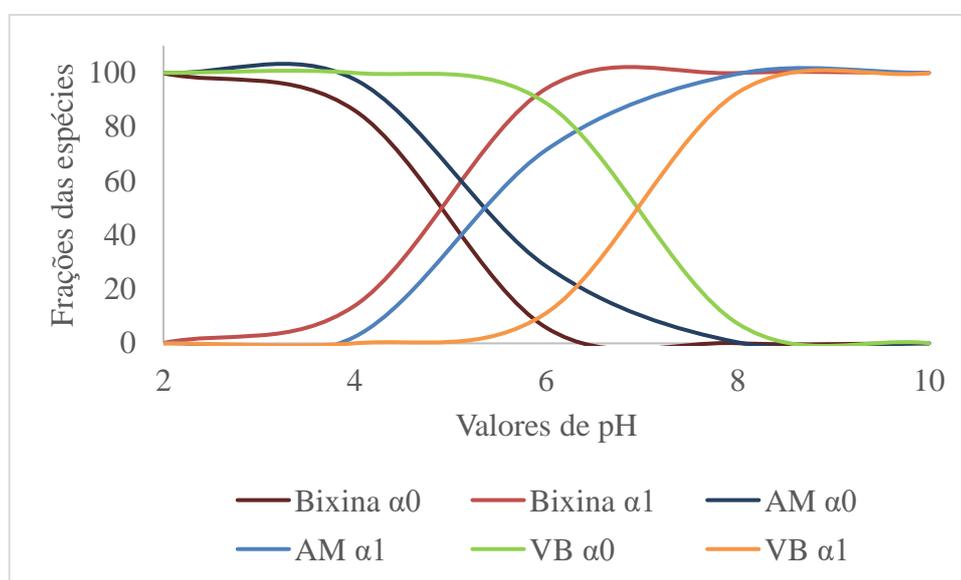


Figura 21. Diagrama de distribuição de espécies de bixina, AM e VB nos valores de pH aplicados nos estudos.

De acordo com a Tabela 4 e com a Figura 21, em todas as condições de pH aplicadas, uma maior quantidade de moléculas ionizadas do corante VB permaneceu em solução, quando relacionadas às dos outros compostos em um mesmo valor de pH. Além disso, quando é observada a relação das porcentagens das frações das espécies ionizadas (α) é verificado que a relação $\frac{\alpha_{1bix}}{\alpha_{0corante}}$ que mais se aproxima de 1 é justamente aquela que mostrou a maior porcentagem de extração dos corantes, que ocorreu a partir do pH 6,00.

Este resultado, corrobora para a hipótese de que a sorção ocorre por um provável mecanismo de troca iônica, pois indica que quanto mais moléculas de bixina e corante estiverem ambos ionizados, mais eficiente é a sorção dos analitos. Assim sendo, a sorção mais eficiente de VB pode ter ocorrido devido á maior disponibilidade da sua forma iônica em solução. Vale ressaltar também que o aumento do pH causou a redução da quantidade de moléculas protonadas em solução, disponíveis para interagir com o adsorvente, explicando o patamar alcançado nos resultados experimentais.

Valores de pH maiores do que 10,0 não foram testados porque o grupo metil éster da bixina é hidrolisado e produz o ácido carboxílico, formando a norbixina que se solubiliza na solução. Além disso, nesse valor de pH, o corante VB pode ser facilmente degradado.¹¹¹

Visando averiguar a estabilidade dos corantes VB e AM frente à mudança no pH para agregar informação ao resultado obtido com o material PCLBIX8010, soluções de cada corante com pH ajustado para 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 8,00; 9,00 e 12,0 foram preparadas. Dentre esses, o valor de pH igual a 12 foi adicionado ao teste para simular a aplicação direta a um efluente têxtil, o qual comumente se encontra em condições de pH básico. A Figura 22 mostra os espectros de UV/Vis obtidos para soluções de azul de metileno (A) e verde brilhante (B) em cada valor de pH aplicado.

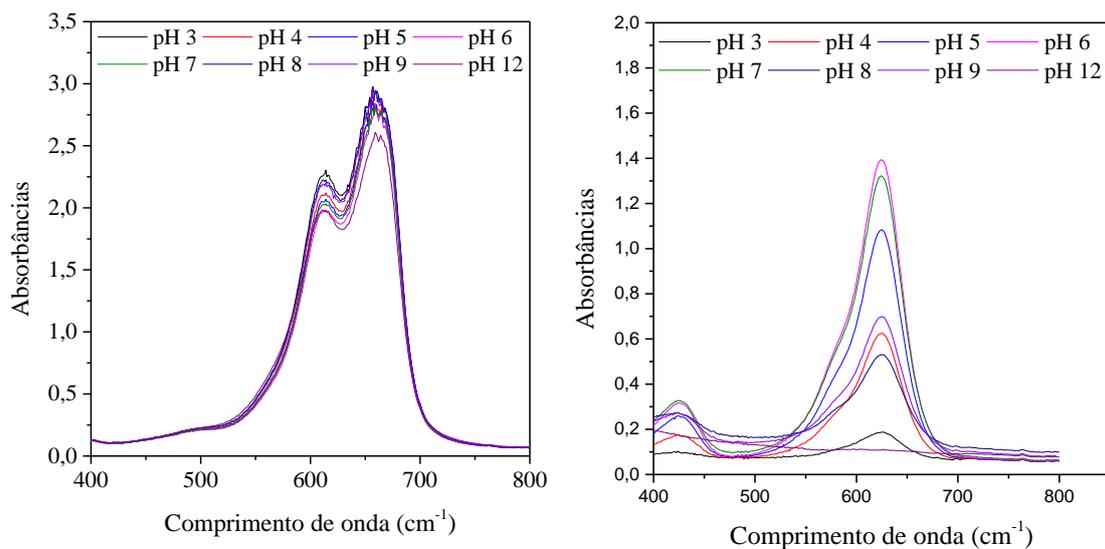


Figura 22. Espectros de UV/Vis de soluções (10 mg kg^{-1}) de (A) AM e (B) VB nos diferentes valores de pH aplicados no estudo.

Como se pode observar pela Figura 22, o azul de metileno tem considerável estabilidade na faixa de pH de 3,00 a 12,0, pois não é observada uma variação considerável na absorbância. Em contrapartida, a estrutura molecular do corante verde brilhante se altera em valores de pH menores que 5,00 e maiores do que 7,00, de modo a modificar a sua cor característica, pois foram obtidos menores valores de absorbância nessas condições. Este resultado pode ser observado de forma mais clara na Figura 23 através da utilização de gráficos de barras.

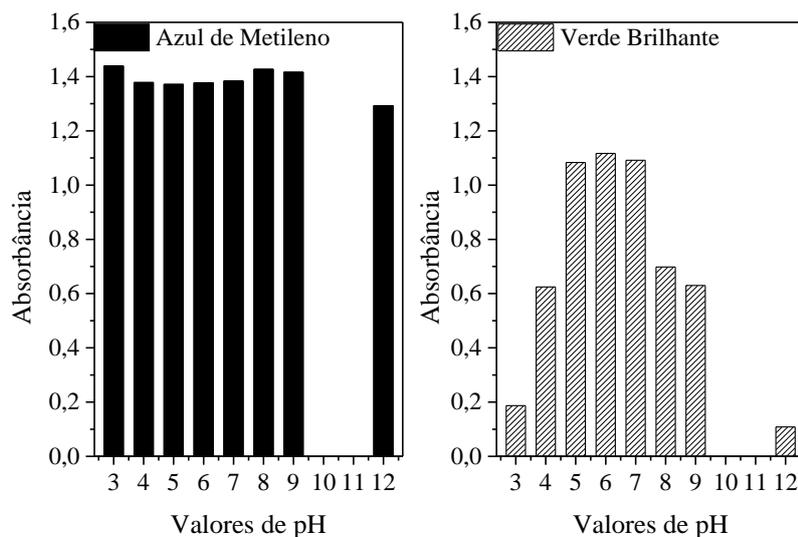


Figura 23. Estudo da influência do pH nas soluções dos corantes VB e AM na concentração de 10 mg kg^{-1} .

Estes dados concordaram com a aplicação de VB como indicador de reações ácido-base e com a escolha por não aplicar valores de pH maiores do que 10,0 neste estudo, pois nestas condições também foram notadas mudanças na cor característica do corante VB. Sendo assim, o valor de pH igual a 6,00 foi escolhido para o prosseguimento dos estudos, visando, também, a aplicação da metodologia de forma simples. Para a escolha deste pH também foi levado em consideração a quantidade removida de cada corante nos diferentes valores de pH e o fato de este ser o pH característico da água natural.

4.6. Efeito da Temperatura

A temperatura é um parâmetro importante para o processo de adsorção, pois pode alterar a eficiência da extração dos corantes devido à possíveis modificações no material adsorvente ou mesmo nos parâmetros termodinâmicos da adsorção.¹¹² A Figura 24 mostra como a variação da temperatura influencia na remoção de ambos corantes estudados.

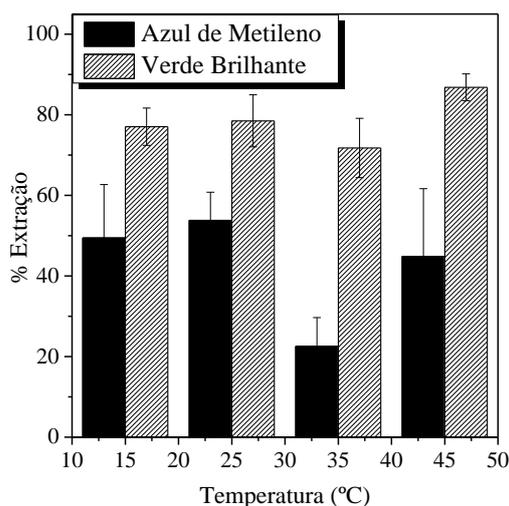


Figura 24. Estudo do efeito da temperatura na sorção dos corantes AM e VB na concentração de $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$, $\text{pH} = 6,00$, utilizando o material adsorvente PCLBIX8010 (pedaço de $2,6 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$).

Como pode ser verificado pela Figura 24, as diferentes temperaturas aplicadas durante o contato do material com o corante verde brilhante não alteraram consideravelmente a quantidade extraída do analito, de acordo com os valores obtidos de %E e seus erros vinculados de (77 ± 5) , (78 ± 6) , (72 ± 7) e (87 ± 3) para as temperaturas de $15,0$; $25,0$; $35,0$ e $45,0 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Por outro lado, é observada uma queda na extração de AM na temperatura de $35,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (22 ± 7) em comparação com as obtidas nas temperaturas de $15,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (49 ± 13), $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (54 ± 7) e $45,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (45 ± 17). Também é verificado um erro mais elevado vinculado à temperatura de $45,0 \text{ }^\circ\text{C}$, inferindo que o valor real pode ser comparável ao de $35,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ou aos obtidos nas demais temperaturas. Porém, assim como a temperatura de $35,0 \text{ }^\circ\text{C}$, é esperada uma menor extração de AM a $45,0 \text{ }^\circ\text{C}$, visto que foi comprovada a ocorrência de maior solubilização do material adsorvente nessas condições, justificando a menor quantidade de AM extraída.

É importante destacar a menor eficiência na extração dos corantes obtida nesse estudo a temperatura de 25,0 °C quando comparada aos estudos realizados anteriormente. A provável causa dessa alteração foi a utilização de um novo material de partida (bixina recém extraída), sendo verificada uma maior solubilização desta bixina pura em água. Assim, essa alteração foi compreendida pela presença de maior quantidade de norbixina no material, a qual é solúvel em água, o que diminui a capacidade sortiva do material em uma mesma condição.

Ainda assim, o material demonstrou eficiência na sorção dos corantes AM e VB a 25,0 °C. Essa temperatura é facilmente aplicada na metodologia proposta por ser considerada aproximadamente a temperatura ambiente. Portanto, para os estudos subsequentes o processo de adsorção sob temperatura constante e igual a 25,0 °C foi aplicado.

4.7. Efeito da força iônica do meio

A presença de altas cargas de sais em efluentes no geral é um problema que requer muita atenção, pois aumenta consideravelmente a complexidade da matriz. Essa mudança nas condições ideais, as quais os estudos preliminares são realizados, podem alterar a eficiência apresentada pelo material em adsorver os corantes. Sendo assim, a interferência de sais na sorção dos analitos é um importante parâmetro a ser estudado a fim de prever e compreender o comportamento da sorção de corantes pelo material PCLBIX8010 em matrizes mais complexas. A Figura 25 mostra como varia a quantidade extraída de AM e VB em meios com diferentes quantidades de sal (NaCl).

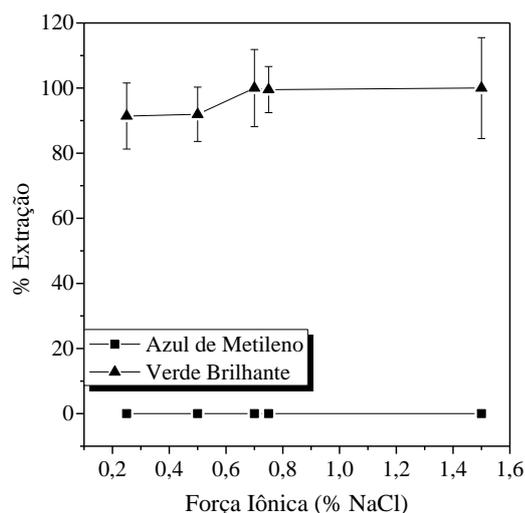


Figura 25. Estudo da influência da mudança da força iônica do meio na sorção de AM e VB na concentração de $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$, $\text{pH} = 6,00$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando o material PCLBIX8010 (pedaço de $2,6 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$).

Analisando os resultados obtidos (Figura 25), não se percebe alterações significativas na sorção do corante VB quando é aplicado a metodologia em soluções com diferentes quantidades de NaCl. Porém, a presença de sal na solução, independente da força iônica do meio, reduz fortemente a sorção do corante AM. Esse efeito pode ter ocorrido devido a uma competição dos íons sódio pelas carboxilas da bixina ou dos cloretos pelas cargas positivas do AM, de modo a tornar a interação sal/corante ou sal/bixina mais favorável do que a interação corante/bixina.

Com o propósito de aprimorar a compreensão do comportamento de sorção dos corantes pelo material de PCLBIX8010 em meio salino, diversos outros sais que frequentemente estão presentes em amostras reais de efluentes têxteis e da aquicultura também foram avaliados (Figura 26).

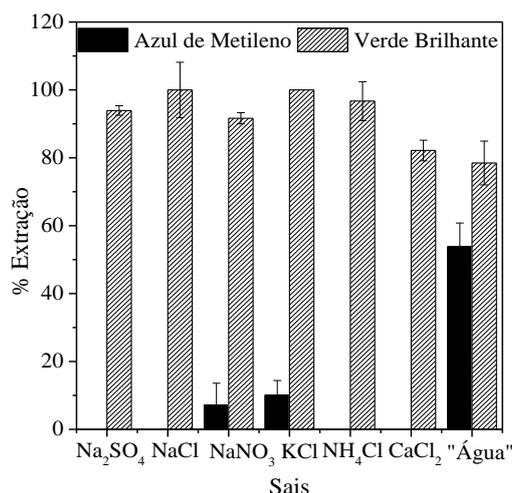


Figura 26. Estudo da influência da presença de diferentes sais na sorção de AM e VB na concentração de 20,0 mg kg⁻¹, pH = 6,00 a 25,0 °C utilizando o material PCLBIX8010 (pedaço de 2,6 cm x 2,0 cm).

É importante apontar que a presença dos sais Na₂CO₃ e Na₂HPO₄ aumentou a solubilidade da bixina presente no material adsorvente, sendo essa variação observada mais facilmente na solução de Na₂CO₃ do que em NaHPO₄. Diante deste comportamento é sugerido que a solução contendo o primeiro sal apresentava pH superior à do segundo sal, apesar de ambas soluções terem pH acima de 7. Com isso, este efeito minimizou a sorção do corante VB e foi notado que o corante AM sofreu algum processo de degradação com a presença desses sais específicos, pois houve mudança visual nítida na coloração da solução. Esse efeito poderia levar a conclusões erradas e por isso os resultados não foram mostrados na Figura 26, mas foram considerados graves interferentes na sorção dos analitos.

Através da Figura 26, observa-se que a sorção do corante AM é mais influenciada pela presença dos diferentes sais, quando comparado ao VB. Além disso, é confirmado que a adsorção do corante AM foi inferior à apresentada em meio sem interferentes e isso pode ter ocorrido também por uma competição entre o cátion do sal com a carboxila da bixina e o ânion pelas moléculas protonadas de AM de modo a diminuir a disponibilidade

para ocorrer a interação AM/bixina. A Tabela 5 mostra os eletrólitos presentes na solução e a porcentagem aproximada de extração dos corantes nestas condições.

Tabela 5. Efeito da presença de eletrólitos na quantidade extraída dos corantes pelo material adsorvente proposto.

Eletrólitos	% Extração	
	AM	VB
Na ⁺ e SO ₄ ²⁻	0,00	93,9
Na ⁺ e Cl ⁻	0,00	100
Na ⁺ e NO ₃ ⁻	7,18	91,6
K ⁺ e Cl ⁻	10,1	100
NH ₄ ⁺ e Cl ⁻	0,00	96,7
Ca ²⁺ e Cl ⁻	0,00	82,14

Analisando a Tabela 5, se verifica que as espécies iônicas em solução influenciam de forma diferente na sorção de AM pelo material e isso pode acontecer devido à diferença nas cargas ou no tamanho do íon. Assim, a competição pela interação com as moléculas de AM ocorre de forma mais efetiva, de modo a cessar a sorção deste corante ou apenas prejudica a sorção efetiva dele. Além disso, para o corante VB, a presença dos íons Na⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, K⁺ e NH₄⁺ no meio aumentou a eficiência da sua sorção pelo material adsorvente, evidenciando o grande potencial da metodologia proposta para remoção, principalmente deste corante, de efluentes.

A maior influência na sorção de AM indica que a adsorção ocorre predominantemente pelo mecanismo de troca iônica, estando de acordo com outros estudos já apresentados na literatura em que são aplicados outros materiais como adsorvente.^{113; 114} A sorção de VB ocorre por um mecanismo misto, onde pode ocorrer

outros tipos de interações devido, possivelmente, a uma melhor deslocalização de sua carga pela molécula.

4.8. Cinética de adsorção

As indústrias têxtil e da aquicultura requerem metodologias para remediação de seus resíduos que removam rapidamente a carga do efluente, sendo que este parâmetro é fornecido pela cinética de adsorção.

A seguir serão apresentados os estudos de cinética para os corantes obtidos a partir de espectros de absorção, entre 200 e 700 nm, de solução aquosas de AM e VB ($20,0 \text{ mg kg}^{-1}$) no tempo inicial ($t = 0$) e após ter ocorrido o processo de adsorção nos tempos pré-determinados até o tempo final de 24 horas ($t = 1440 \text{ min}$). Assim, a quantidade adsorvida de cada corante no tempo t (q_t) foi alcançada através da comparação do sinal analítico obtido para a solução de corante de concentração conhecida com os obtidos para as demais soluções que ficaram determinado tempo em contato com o material de PCLBIX8010 (Figura 27).

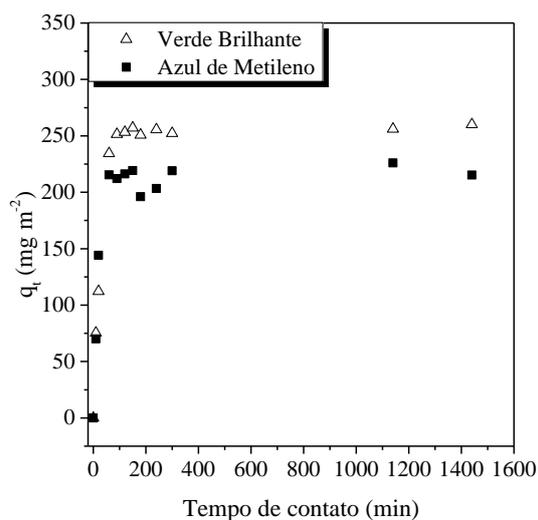


Figura 27. Estudo de cinética de adsorção dos corantes AM e VB na concentração de $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$, $\text{pH} = 6,00$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando o material adsorvente PCLBIX8010 (pedaço de $2,6 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$).

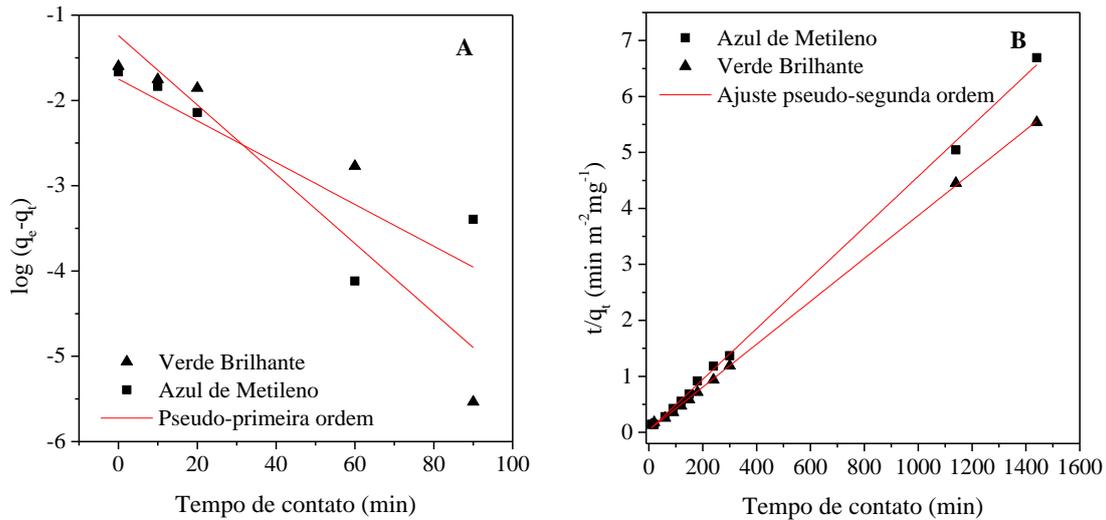
Foi verificado, para ambos corantes, comportamentos semelhantes no estudo de cinética (Figura 27). Além disso, foi claramente observado a variação das quantidades (mg) de AM e VB adsorvidas por área de fibra em função do tempo, ocorrendo um acréscimo muito rápido da massa adsorvida dos corantes em fibra durante os primeiros 60 minutos. Também se observou que a adsorção máxima que se refere a um valor mínimo de absorbância corresponde a um tempo de contato AM/fibra e VB/fibra de 120 minutos (2 horas) para o sistema atingir a saturação, removendo eficientemente VB e AM. Com o passar do tempo, a absorbância tende a ser constante, o que permite encontrar as quantidades máximas adsorvidas dos corantes pelo adsorvente no tempo de equilíbrio (q_e). Os valores encontrados de q_e a partir de uma solução de $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de VB e AM no melhor pH ajustado ($\text{pH} 6,00$) e no tempo de 120 minutos foram de $253,4 \text{ mg m}^{-2}$ e $216,2 \text{ mg m}^{-2}$, respectivamente. Estes resultados são superiores aos que vem sendo obtido na aplicação de outros materiais adsorvente para remoção destes corantes, tendo em vista

que em média a quantidade máxima adsorvida de AM e VB encontradas são 16,26 mg g⁻¹ e 19,32 mg g⁻¹, respectivamente.^{115; 116}

Os estudos mostraram, no pH otimizado e na concentração testada dos corantes, uma cinética de adsorção rápida e capaz de remover mais de 90,0% de VB e 80,0% de AM em 2 horas. Este aspecto é positivo do ponto de vista de aplicação do método para a remoção de corantes a partir de matrizes aquosas. Além disso, o equilíbrio foi atingido sem agitação e sob temperatura ambiente (25,0 °C), indicando a ocorrência de um processo ágil de transferência do corante da solução para a superfície das nanofibras PCLBIX8010.

Materiais adsorventes tais como espuma de poliuretano modificado com carvão¹¹⁷, biopolímero de celulose¹¹⁸, casca de frutas¹¹⁹ e nanocompósitos de polianilina/prata¹²⁰ vêm sendo aplicados na remoção, principalmente, do corante VB e apresentam um tempo de equilíbrio de adsorção similar ou superior à cinética demonstrada pelas nanofibras PCLBIX8010, agregando a este novo material um caráter de um material eficiente e com grande potencial de aplicação.

Os parâmetros da cinética de adsorção da interação do material PCLBIX8010 com os corantes VB e AM foram obtidas através da compreensão do tempo de equilíbrio em que o máximo de adsorbato foi retido no adsorvente. Para este fim, foram aplicados, aos dados experimentais, três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem (Figura 28A), pseudo-segunda ordem (Figura 28B) e difusão intrapartícula (Figura 28C e 28D).



$$Y_{VB} = -0,04065X - 1,240; R^2 = 0,8266$$

$$Y_{VB} = 0,003832X + 0,04051; R^2 = 0,9996$$

$$Y_{AM} = -0,02450X - 1,749; R^2 = 0,6626$$

$$Y_{AM} = 0,004532X + 0,03911; R^2 = 0,9987$$

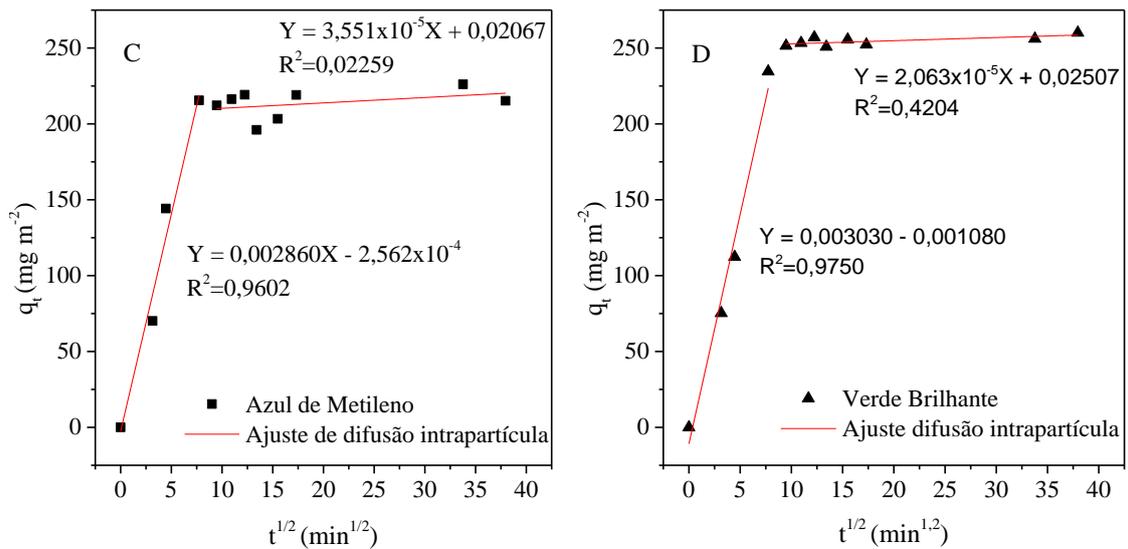


Figura 28. Ajustes dos modelos cinéticos de (A) pseudo-primeira ordem, (B) pseudo-segunda ordem e (C) difusão intrapartícula para AM e (D) VB em pH 6,00 e 25,0 °C na adsorção com o material PCLBIX8010.

Como pode ser visto, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de adsorção dos corantes AM e VB pelo material PCLBIX8010. Essa avaliação foi realizada através da comparação entre os coeficientes

de correlação (R^2), apresentando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem valores de $R^2 = 0,9996$ e $R^2 = 0,9987$ para VB e AM, respectivamente, enquanto os demais modelos apresentaram valores de R^2 muito inferiores a 0,9800. Sendo assim, os parâmetros relacionados ao modelo de pseudo-segunda ordem estão apresentados na Tabela 6, onde h é encontrado pelo ponto de intersecção da reta com o eixo y e equivale a kq_e^2 , k é a constante cinética de pseudo-segunda ordem e q_t é a quantidade adsorvida de cada corante por centímetro quadrado de adsorvente utilizado em cada tempo de contato t (min) estudado.

Tabela 6. Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Parâmetros	Corantes	
	AM	VB
q_e (mg m ⁻²)	220,65	260,96
h (mg m ⁻² min ⁻¹)	25,569	24,688
k (m ² mg ⁻¹ min ⁻¹)	$5,2518 \times 10^{-4}$	$3,6252 \times 10^{-4}$

É verificado que os valores encontrados da quantidade adsorvida de cada corante no tempo de equilíbrio (q_e) foram próximos dos valores de q_e experimentais citados anteriormente, tendo erro relativo de 2,06% para AM e 2,98% para VB. Além do mais, esses resultados confirmam a maior adsorção do corante VB pelo material adsorvente, como discutido anteriormente. Apesar disso, os maiores valores de k e h observados para AM indicam que o estágio inicial da sua adsorção foi mais rápido, causando uma adsorção mais acelerada de AM, porém essa sorção atingiu seu máximo também rapidamente.¹²¹

Então, esses resultados confirmam que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem deve explicar melhor o processo de adsorção de AM e VB pelas nanofibras PCLBIX8010.

Em vista disso, este mecanismo cinético encontrado indicou que as velocidades de adsorção dos corantes foram dependentes das concentrações de AM e VB adsorvidos nas fibras de PCLBIX8010 e a concentração destes em equilíbrio (não adsorvido). Além de tudo, a aplicação deste modelo cinético sugere que a adsorção ocorre de forma que o adsorbato ocupe dois sítios ativos do adsorvente.¹²²

4.9. Isoterma de adsorção

Sob as condições experimentais otimizadas, as isotermas de adsorção foram determinadas. Para este fim, o pedaço de suporte com o material PCLBIX8010 aplicada foi mantido igual a 2,0 cm x 2,6 cm, a temperatura de 25,0 °C e o tempo de equilíbrio de 24 horas, o qual foi escolhido para garantir o completo equilíbrio de adsorção.

Nos estudos realizados para obtenção das isotermas de adsorção foram construídas curvas de calibração na faixa de 0,00-60,0 mg kg⁻¹ para o VB e AM. A Figura 29 apresenta as curvas de calibração obtidas no estudo de isoterma de adsorção do corante AM e VB em PCLBIX8010.

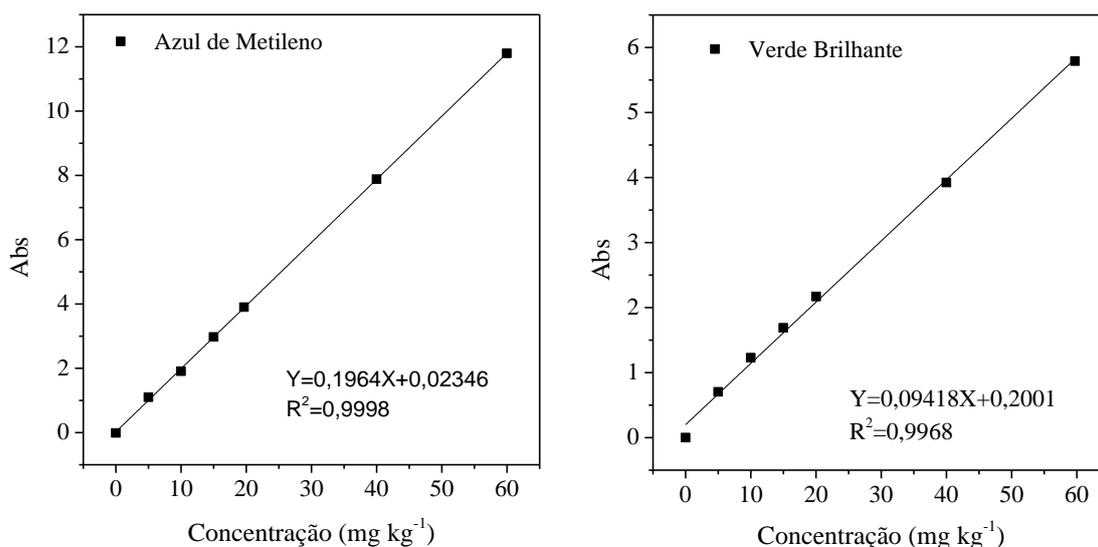


Figura 29. Curvas analíticas para determinação dos corantes AM e VB na solução após a sorção com PCLBIX8010 no estudo da isoterma de adsorção.

Através das curvas analíticas de cada corante foram calculadas as concentrações de equilíbrio para cada analito pós-sorção e então foram construídas isotermas experimentais (Figura 30), as quais são apresentadas em gráficos de quantidade adsorvida (q_e) em (mg cm^{-2}) versus concentração do corante em equilíbrio (C_e) em (mg kg^{-1}).

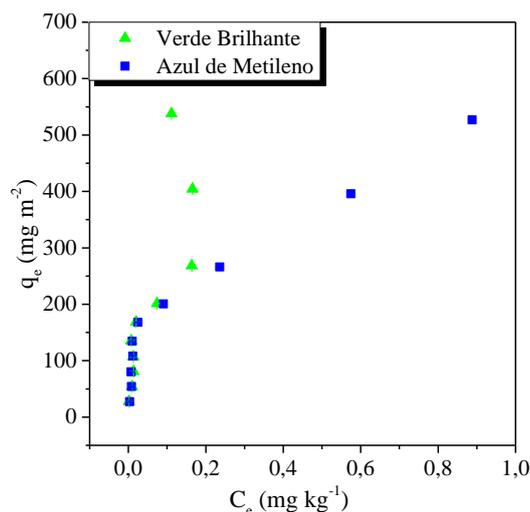


Figura 30. Isotermas de adsorção dos corantes VB e AM no material PCLBIX8010.

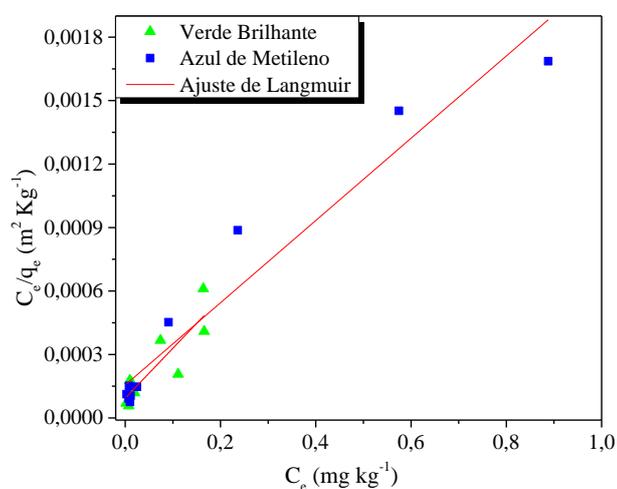
Pode-se perceber que a curva de isoterma de adsorção obtida para os corantes AM e VB possui formato côncavo para baixo, o que é típico para processos favoráveis, ocorrendo em isoterma do tipo I e II.

Além disso, nota-se que as concentrações aplicadas para cada corante neste estudo não foram suficientes para alcançar o patamar da isoterma de ambos corantes de modo a conhecer o processo por completo. Com isso, tentou-se adicionar níveis de concentrações maiores para complementar o estudo, entretanto, não se teve êxito devido a diferenças significativas nos resultados obtidos, os quais apresentaram variações significativas das quantidades sorvidas de cada analito pelas nanofibras utilizadas em uma mesma condição experimental e de análise. Esta diferença ocorreu em consequência da falta de

reprodutibilidade do material PCLBIX8010 fabricados pela técnica de eletrofição em diferentes dias.

Através do resultado experimental, as quantidades adsorvidas de AM e VB, considerando a maior concentração utilizada (último ponto da isoterma) após 24 horas a 25,0 °C são conhecidas e foram iguais a 526,6 mg m⁻² e 538,1 mg m⁻², respectivamente. Assim, como a tendência já observada nos estudos de efeito de pH e cinética, nota-se que o adsorvente PCLBIX8010 apresentou maior capacidade de adsorção para VB em relação a AM.

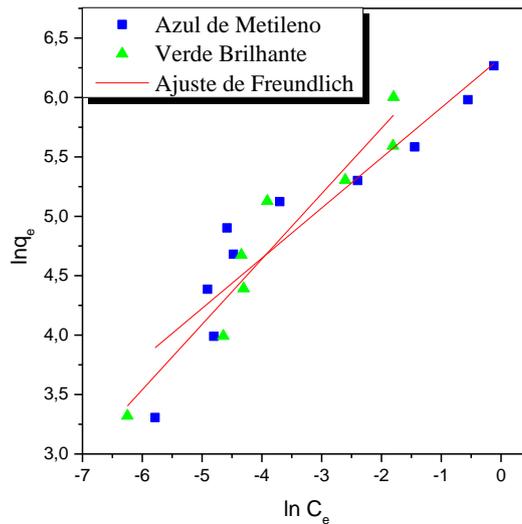
A partir das isotermas de adsorção obtidas experimentalmente foram testados os ajustes aos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich, os quais estão representados, na sua forma linearizada, nas Figuras 31 e 32.



$$Y_{AM} = 0,00194X + 0,000155; R^2 = 0,9376$$

$$Y_{VB} = 0,00236X + 0,0000937; R^2 = 0,7442$$

Figura 31. Ajuste do modelo de Langmuir para VB e AM em pH 6,00 e 25,0 °C na adsorção com o material PCLBIX8010.



$$Y_{AM} = 0,4222X + 6,336; R^2 = 0,8588$$

$$Y_{VB} = 0,5499X + 6,840; R^2 = 0,9066$$

Figura 32. Ajuste do modelo de Freundlich para VB e AM em pH 6,00 e 25,0 °C na adsorção com o material PCLBIX8010.

Comparando os valores de coeficiente de correlação linear (R^2) obtidos para o corante AM na aplicação dos modelos de Langmuir (0,9376) e Freundlich (0,8588), observa-se que o processo de adsorção estudado foi melhor descrito pelo modelo de Langmuir, indicando a ocorrência da saturação da superfície do material com formação de monocamada de adsorvato.

Contudo, para VB é possível verificar um melhor ajuste do modelo de Freundlich ($R^2=0,9066$) em relação ao de Langmuir ($R^2=0,7442$), comprovado pelo maior coeficiente de correlação linear apresentado. Diante deste resultado e sabendo que o material utilizado como adsorvente não foi alterado, a proposição de que a adsorção ocorre em multicamadas se deve ao adsorbato, que é o único parâmetro que se altera.

Para fins de exemplificação, a Figura 33 apresenta os espectros obtidos com um ensaio de adsorção dos corantes VB e AM depois do contato com o material PCLBIX8010. Assim, foi possível notar a alta eficiência deste adsorvente no processo de

descoloração de soluções aquosas contendo VB e AM quando as soluções são analisadas no espectrômetro UV-Vis pós-sorção. Essa eficácia de adsorção de corantes na metodologia proposta evidencia a potencialidade para a sua aplicação na remoção de corantes a partir de efluentes têxteis e efluentes de aquicultura ou outras matrizes que os contenham.

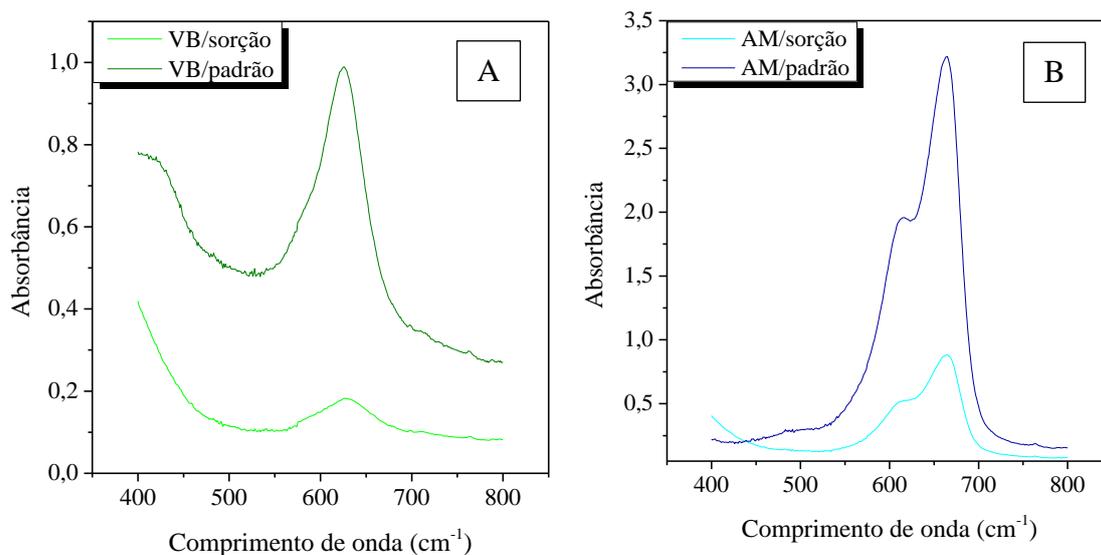


Figura 33. Espectro de UV/Vis dos corantes (A) VB e (B) AM antes e depois da adsorção aplicando o material PCLBIX8010.

A partir de todas as isotermas obtidas e de seus respectivos ajustes, foi possível a determinação de parâmetros termodinâmicos importantes. O modelo de Langmuir fornece os parâmetros de constante de Langmuir (K_L) e a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio ($Q_{máx}$). Com a maior concentração inicial dos corantes C_o ($40,0 \text{ mg kg}^{-1}$) foi calculado o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L). O modelo de Freundlich permite o conhecimento de parâmetros como a constante de Freundlich (K_F) e a reatividade dos sítios de ligação (n).

Na Tabela 7, são descritos os parâmetros calculados pelos modelos de Langmuir e Freundlich das isotermas de adsorção dos corantes AM e VB empregando o material adsorvente.

Tabela 7. Parâmetros da isoterma de adsorção dos corantes AM e VB em PCLBIX8010.

Parâmetros	Corantes	
	AM	VB
Isoterma Experimental		
$Q_{\text{nível } 40 \text{ mg kg}^{-1}} \text{ (mg m}^{-2}\text{)}$	526,6	538,1
Langmuir		
$Q_{\text{máx}} \text{ (mg m}^{-2}\text{)}$	515,5	423,7
$K_L \text{ (m}^3 \text{ mg}^{-1}\text{)}$	12,52	25,19
R^2	0,9376	0,7442
R_L	$1,550 \times 10^{-4}$	$9,369 \times 10^{-5}$
Freundlich		
$K_F \text{ (mg m}^{-2}\text{)}$	564,5	934,4
N	2,368	1,818
R^2	0,8588	0,9066

A equação linearizada de Langmuir, é representada graficamente por (C_e/Q_e) em função de C_e , onde $1/(K_L Q_{\text{máx}})$ corresponde ao coeficiente linear e inclinação ($1/Q_{\text{máx}}$) corresponde ao coeficiente angular. Já, a linearização do modelo de Freundlich é interpretada graficamente por $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$, de modo que a inclinação ($1/n$) equivale ao coeficiente angular e $\ln K_F$ ao coeficiente angular linear da reta.

De acordo com a Tabela 7, o $Q_{\text{máx}}$ de AM experimental foi próximo ao valor máximo idealizado pelo modelo de Langmuir, apresentando um erro relativo menor que 2,2%. Esta similaridade dos resultados obtidos para AM, mostra que o equilíbrio de adsorção estava próximo de ser alcançado.

Na mesma perspectiva e sabendo que K_F é um parâmetro que se relaciona diretamente com a capacidade de adsorção do material aplicado, houve a evidência de que outras camadas de adsorção seriam necessárias para que o equilíbrio de adsorção de VB fosse alcançado, concordando com as premissas do modelo de Freundlich, no qual a adsorção melhor se ajustou. Esta verificação é perfeitamente explicada pelo maior valor de K_F ($934,4 \text{ mg m}^{-2}$), obtido teoricamente, em relação ao $Q_{\text{máx}}$ ($538,1 \text{ mg m}^{-2}$), encontrado experimentalmente. Além disso, os valores de R_L entre 0 e 1 encontrados para ambos indicam a natureza favorável da adsorção, assim como o valor calculado de n entre 1 e 10. As quantidades adsorvidas experimentalmente e teoricamente de AM e VB pelo material PCLBIX8010 se mostraram superiores às obtidas com a aplicação de outros materiais adsorventes, como carbono ativado ($370,3 \text{ mg g}^{-1}$) ou nanotubos de carbono funcionalizados ($90,52 \text{ mg g}^{-1}$).¹²³ Este resultado potencializa as vantagens da aplicação do material proposto neste trabalho como adsorvente dos corantes AM e VB.

Portanto, o ajuste do modelo de Freundlich para a adsorção de VB pressupõe que uma distribuição exponencial caracteriza os sítios de adsorção, diferente do que ocorre na adsorção de AM pelo mesmo material. Sendo assim, é verificada uma diferença na forma como ocorre a adsorção pelo material PCLBIX8010 dos diferentes corantes estudados.

Um aspecto relevante ao modelo de Freundlich não ser facilmente ajustado na adsorção do corante AM, está relacionado à faixa restrita de concentração na qual se tem um bom ajuste.⁷⁸ Este modelo teórico de isoterma, somente é executável abaixo da concentração de saturação.¹²⁴

4.10. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Por termogravimetria (TG) foi possível determinar a estabilidade térmica do material a partir da variação de massa em função da temperatura. Esse dado é de fundamental importância para entender as condições de aplicabilidade e funcionalização do material diante da análise da sua estabilidade térmica.^{125; 126} Na literatura foi reportada que em curvas de DTA da bixina pura é observado a presença de eventos endotérmicos em aproximadamente 197 °C e 360 °C, os quais correspondem ao ponto de fusão e à decomposição térmica da bixina, respectivamente. Porém, no material composto de nanofibras de PCL incorporadas com bixina o pico em 197 °C não é detectado.¹⁰⁴

No presente estudo avalia-se a influência da presença dos corantes adsorvidos no material em sua estabilidade térmica e em sua porosidade, e as curvas de TG e DTA são mostradas na Figura 34A e 34B, respectivamente.

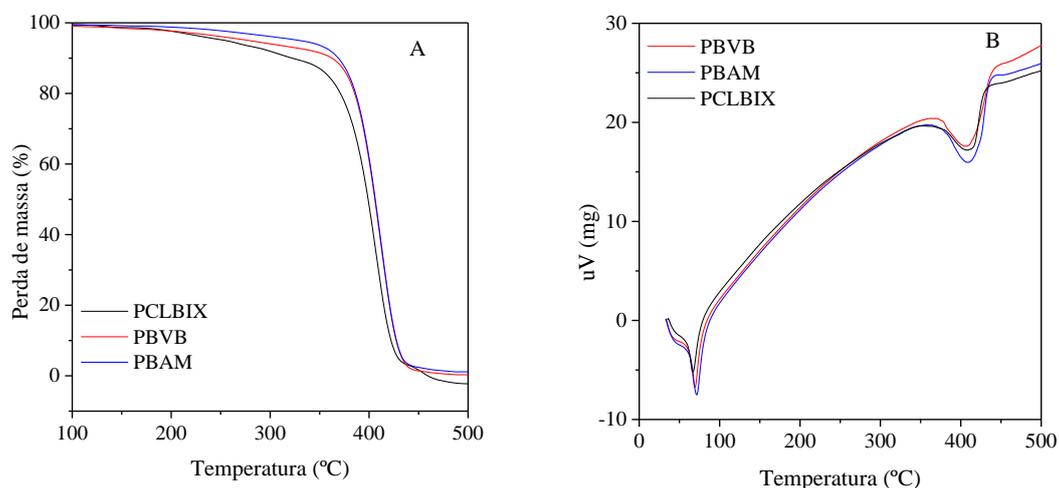


Figura 34. A) Curvas de termogravimetria (TG) e B) Curvas de análise térmica diferencial (DTA) do material adsorvente PCLBIX8010 antes (PCLBIX) e depois da adsorção dos corantes VB (PBVB) e AM (PBAM).

Parâmetros relacionados à caracterização do material quanto à presença de bixina e do polímero policaprolactona já foram analisados por Pizón-Garcia et. al (2016), e foi concluído que a presença da bixina nas nanofibras influencia na cristalinidade do polímero PCL e na estabilidade térmica da bixina, a qual é inferior ao do PCL, porém, quando combinados, a estabilidade térmica permanece semelhante à matriz do PCL.¹⁰⁴

Baseando nas análises termogravimétricas (TG) do material adsorvente puro e com os corantes (Figura 34A), propõe-se que após a sorção dos corantes, o material pode ter se tornado mais estável termicamente em relação à sua decomposição térmica. Nas curvas de análises térmicas diferenciais (Figura 34B), ocorreram dois eventos endotérmicos em aproximadamente 60,0 e 400 °C. O primeiro corresponde ao ponto de fusão do material (60,0 °C) e o segundo à sua termodecomposição.¹⁰⁴

4.11. Infravermelho de Reflectância Atenuada Total (IV-ATR)

A espectroscopia de absorção na região do Infravermelho foi utilizada para averiguar o tipo de sorção predominante quando o material adsorvente é colocado em contato com os corantes AM e VB. Os espectros do material antes e após a sorção dos analitos é mostrado na Figura 35 e, para fim de comparação, também é apresentado os espectros dos constituintes do material (bixina e PCL), conforme feito por Pizón-Garcia et. Al. (2016).

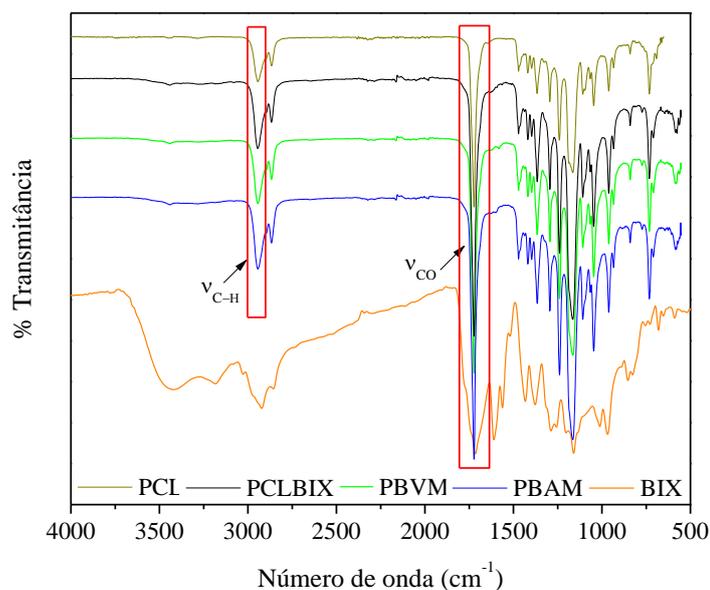


Figura 35. Espectros IV da bixina, PCL e do material antes (PCLBIX) e após a sorção dos corantes VB (PBVB) e AM (PBAM).

O material de nanofibras PCLBIX apresenta um espectro equivalente ao do PCL como apresentado na Figura 35. Essa equivalência ocorre, provavelmente, devido à predominância de PCL na composição do material, levando em consideração que 8,00% (m/v) do material é de PCL e 0,00800% (m/v) de bixina.

Além disso, foram verificadas diferenças na intensidade dos picos nos espectros dos materiais pós sorção quando comparados ao do material sem modificações. Essa alteração foi observada através da comparação das razões entre a porcentagem de transmitância da banda de número de onda igual a 2948 (referente ao estiramento da ligação C-H) com a 1725 cm^{-1} (referente ao estiramento da carbonila) do espectro do material PCLBIX (1,535) com a razão calculada dos espectros dos materiais PBAM (1,696) e PBVB (1,867). Com isso, foi notado um aumento na intensidade dessas bandas no material pós sorção demonstrado pelos maiores valores das relações entre a razão dos

picos obtidas para esses materiais. Esta mudança pode sugerir que os corantes foram sorvidos pelo processo de adsorção.

O Figura AI-1-anexo I mostra, através da aproximação do pico de número de onda igual a 2948 cm^{-1} , as mudanças nas intensidades ocorridas entre o material precursor e o mesmo material pós sorção.

4.12. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A aplicação da técnica de MEV consistiu da projeção de um feixe de elétrons sobre as nanofibras PCLBIX, PBAM e PBVB produzindo imagens bidimensionais através da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. Dessa forma, nas micrografias obtidas para as nanofibras por MEV, apenas o feixe transmitido foi escolhido para a formação das imagens (modo campo claro).

Nas microscopias obtidas por MEV foi observado que as nanofibras sintetizadas foram depositadas de forma aleatória e sem uniformidade (Figura 36).

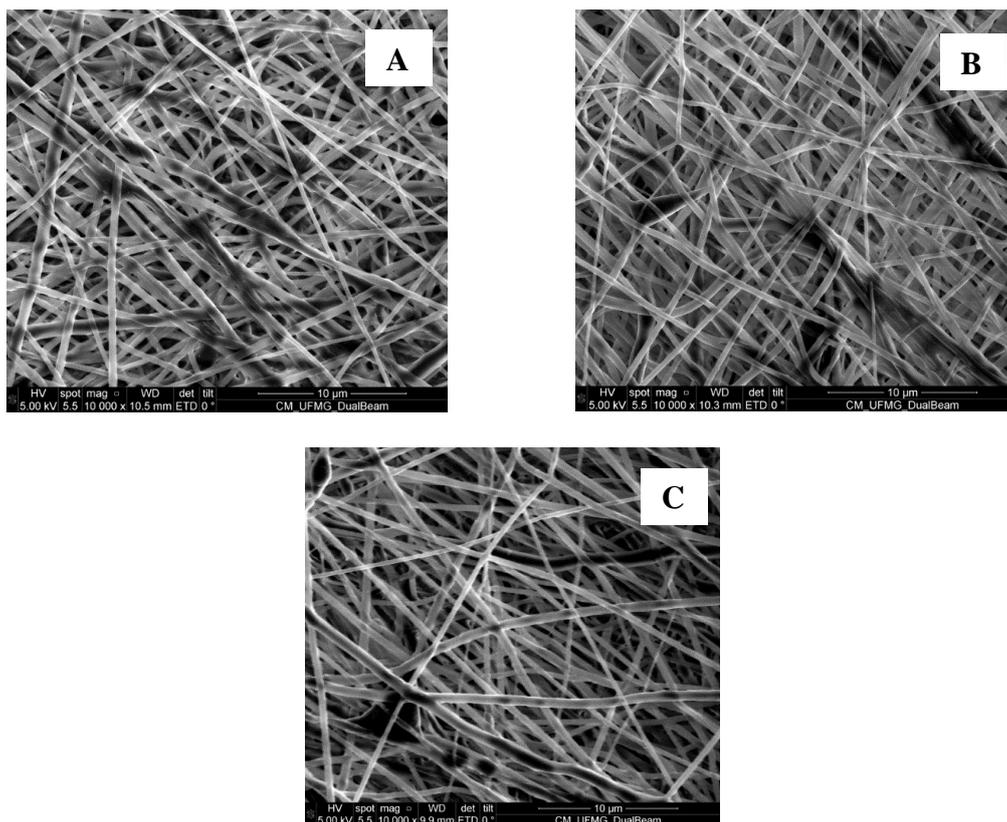


Figura 36. Micrografias obtidas por MEV para PBAM (A), PBVB (B) e PCLBIX (C).

As nanofibras sem a presença dos corantes (PCLBIX) e o material depois da sorção de VB e AM são comparados nas Figuras 36 (A, B e C), respectivamente. Relacionando as imagens coletados por MEV, não é observada nenhuma mudança aparente na morfologia das nanofibras após a sorção dos corantes verde brilhante e azul de metileno.

A espessura das nanofibras antes e depois do processo de sorção foi calculada aplicando uma distribuição gaussiana aos valores coletados em diferentes pontos. Foram obtidos os seguintes valores: (A) (429 ± 91) nm, (B) (403 ± 12) nm e (C) (421 ± 157) nm. A média de espessura foi mantida, considerando o erro vinculado a cada um dos resultados, indicando a não modificação das estruturas das nanofibras com a presença dos corantes.

4.13. Avaliação dos parâmetros da adsorção em amostras de efluentes

4.13.1. Efluente têxtil

Para avaliar a eficiência do material PCLBIX8010 na remoção de corantes, a metodologia foi, primeiramente, aplicada a uma amostra de efluente têxtil que continha corante azul de metileno em sua composição, como observado através da análise cromatográfica realizada. Nos estudos que se seguem, o parâmetro experimental utilizado para avaliar esta eficiência foi a porcentagem de descoloração, a qual é comumente determinada para este propósito.

Os espectros de absorção molecular UV-Vis do efluente, ajustado às condições do estudo a ser realizado, foram registrados na faixa de 400-800 nm, com a banda de absorção máxima em torno de 614 nm, como mostrado na figura 37.

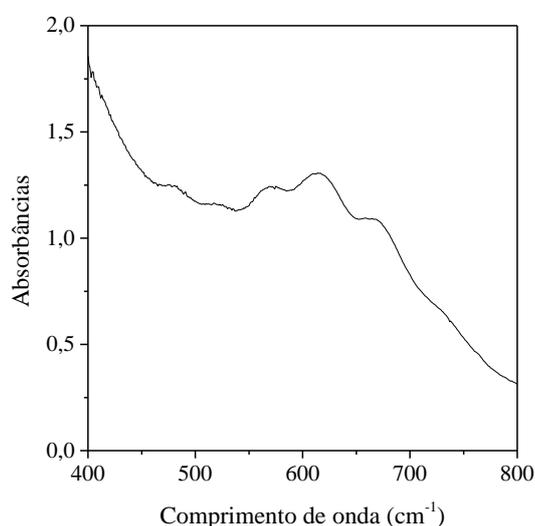


Figura 37. Espectro de UV/Vis do efluente têxtil bruto.

No estudo de descoloração do efluente, como não se tem conhecimento da composição completa da matriz, foram realizadas diferentes diluições da amostra. Dessa

forma, foi possível determinar taxa de descoloração dos ensaios. Os resultados estão apresentados na Figura 38.

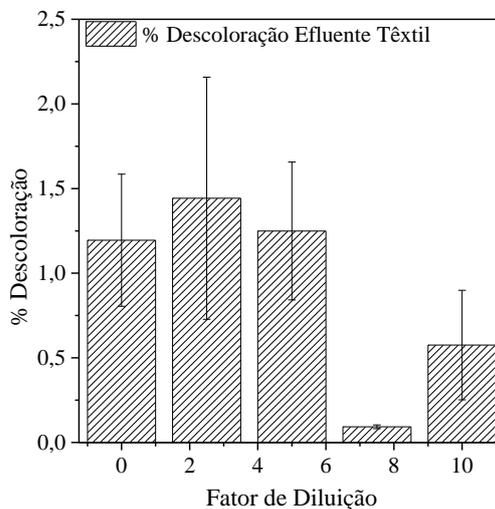


Figura 38. Estudo da influência da concentração do efluente têxtil na sua descoloração pelo material adsorvente PCLBIX8010.

Analisando a Figura 38, não é observada uma eficiência significativa do material adsorvente na descoloração do efluente têxtil, mesmo em diferentes concentrações, visto que apresentou uma porcentagem de descoloração inferior a 3,0%.

A baixa quantidade de corantes removidos da amostra de efluente têxtil pelo material adsorvente que, anteriormente apresentou alta eficiência na remoção de VB e AM, pode ter ocorrido devido à complexidade da matriz, a qual é composta por alta carga de sais, agentes que, como já constatado, influenciam na capacidade de adsorção de corantes pelo material adsorvente.

A fim de obter uma descoloração mais significativa, diferentes valores de pH foram estudados utilizando a amostra 5 vezes diluída com o objetivo de compreender a influência desse parâmetro na aplicação da metodologia proposta para descoloração do efluente têxtil. Os resultados são mostrados na Figura 39.

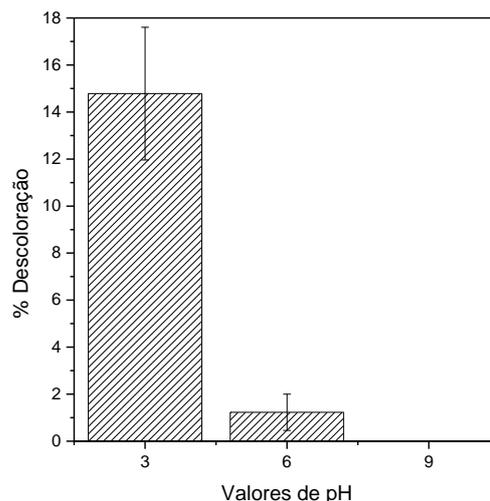


Figura 39. Estudo do efeito pH na descoloração do efluente têxtil aplicando o material PCLBIX8010.

Foi observado um aumento na taxa de descoloração da amostra quando ajustado o pH para 3,00, porém essa melhoria não foi significativa pois permaneceu inferior a 18,0%, o que não é satisfatório para descoloração desta matriz, porém a aplicação da metodologia proposta pode ser vantajosa como uma forma de polimento da amostra, que também é um processo essencial como um pré-tratamento para este efluente. Além disso, outros tipos de matrizes podem também ser alvos da aplicação da metodologia proposta uma vez que podem ser receptores diretos ou indiretos destes efluentes.

4.13.2. Matrizes aquosas receptoras de efluente

É conhecido que o efluente têxtil muitas vezes é descartado pelas indústrias em diferentes receptores, como águas de rios ou lagoas. Pensando nisso, foram também estudadas a adsorção dos corantes VB e AM nesse tipo de matriz. Para isso, soluções dos corantes ($20,0 \text{ mg kg}^{-1}$) foram preparadas utilizando como solvente a água da torneira e da lagoa da Pampulha, simulando uma possível contaminação, e a metodologia de adsorção foi aplicada e o resultado é mostrado na Figura 40.

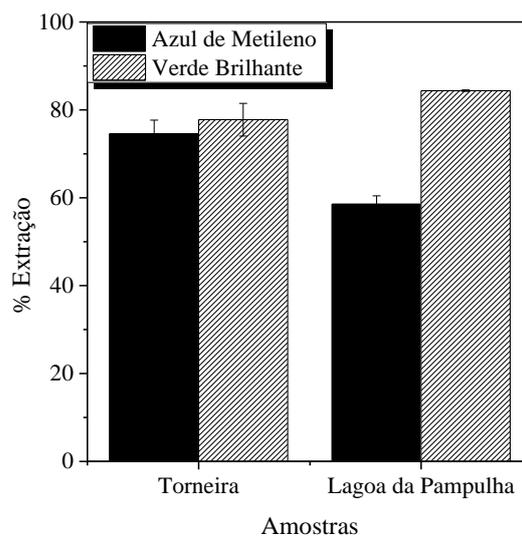


Figura 40. Aplicação do material adsorvente PCLBIX8010 para remoção dos corantes VB e AM em matrizes como água de lagoa e de torneira.

Em presença de uma matriz com menores teores de sais inorgânicos e mais compostos orgânicos em comparação a um efluente têxtil bruto, foi observada uma alta capacidade de adsorção dos corantes pelo material proposto, apresentando uma %E de AM e VB de (74 ± 3) e (78 ± 4) para a água da torneira e (58 ± 2) e $(84,4 \pm 0,2)$ para a água da lagoa, respectivamente.

Portanto, além de poder ser aplicado para um polimento do efluente têxtil bruto, o material apresentou alta eficiência na remediação de águas contaminadas do tipo I. Este fato agrega alto potencial adsorvente ao material na aplicação para remoção de corantes em matrizes aquosas.

4.13.3. Efluentes de aquicultura

Visando caracterizar as amostras colhidas de tanques de criação de peixes e camarão, o pH de cada solução foi medido e o valor encontrado foi de 9,08; 8,87; 5,87 e 7,45 para as amostras P1, P2, P3 e CM, respectivamente. A Figura 41 mostra os resultados obtidos

quando se aplicou a metodologia proposta para remoção de AM e VB em matrizes aquosas da indústria de aquicultura.

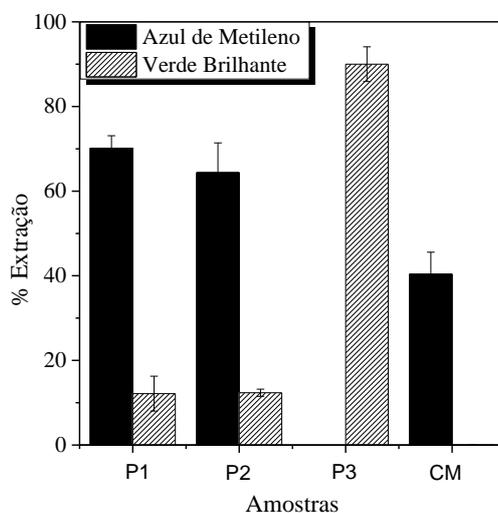


Figura 41. Aplicação do material adsorvente PCLBIX8010 para remoção dos corantes VB e AM em águas de criação de peixes retiradas de tanques localizados na UNESP (P1 e P2) e na UFMG (P3) e de camarões obtidos apenas de tanques da UFMG (CM).

Através da análise dos resultados, nota-se que as matrizes aquosas originadas dos tanques de criação de peixes localizados na UNESP (P1 e P2) e da criação de camarões da UFMG (CM) influenciaram negativamente na remoção de VB. Ao contrário, em relação a AM, a sorção foi reduzida consideravelmente na presença da matriz aquosa de criação de peixes (P3) e de camarões (CM) obtidas de tanques localizados na UFMG.

A fim de entender este comportamento, medidas da condutividade das diferentes amostras foram realizadas e foram obtidos os valores de $0,1403 \text{ mS cm}^{-1}$, $0,1406 \text{ mS cm}^{-1}$, $22,10 \text{ mS cm}^{-1}$ e $18,79 \text{ mS cm}^{-1}$ para P1, P2, P3 e CM, respectivamente. Com isso, é verificado que P1 e P2 têm mínima carga iônica. Em contrapartida, P3 e CM apresentaram alta condutividade iônica, demonstrando ter maior quantidade de sais em sua composição.

Assim sendo, a inibição da sorção de AM nas matrizes P3 e CM, pode ter ocorrido devido à alta carga de íons dissolvidos, que, como já discutido, influencia diretamente no

processo de sorção desse analito pelo material adsorvente proposto. Por outro lado, a menor sorção de VB nas amostras P1, P2 e CM observada ocorreu provavelmente por interferências dos componentes da amostra, nas quais pode estar presente maior quantidade de compostos orgânicos.

Desse modo, a composição da amostra mostra ser um parâmetro significativo para a sorção e, de acordo com os resultados obtidos, é provável que a inibição da sorção de VB, em especial em algumas amostras, tenha ocorrido em consequência de uma competição entre os componentes da matriz e o corante pelos sítios de adsorção do material adsorvente PCLBIX8010. Com isso, analisando os resultados obtidos, conclui-se que o material adsorvente mostrou ter maior afinidade com alguns compostos presentes na matriz aquosa do que com o corante, e por isso, a sorção do mesmo foi reduzido ou mesmo cessada.

Mesmo que a aplicação da metodologia dependa da composição da amostra, quando se compara a metodologia proposta com outros métodos da literatura que vem sendo aplicado para remoção de corantes, como a aplicação de microesferas de quitosana como adsorvente²⁵ ou o uso de materiais para degradação dos corantes¹²⁷. As principais vantagens na aplicação das nanofibras de PCLBIX em relação aos demais adsorventes são a composição do material que é formado de bixina, uma substância natural e amplamente disponível no Brasil e sua baixíssima toxicidade. Além do mais, a fabricação das nanofibras é pouco laboriosa por basear principalmente na aplicação de uma alta diferença de potencial e de uma bomba de injeção, agregando ao material um baixo custo, o que beneficia sua aplicação em larga escala.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido um novo nanomaterial adsorvente composto somente de policaprolactona (PCL) incorporada com um apocarotenoide (bixina), composição que atribui a ele simplicidade e propriedades não tóxicas, sendo ambientalmente seguro para extração de verde brilhante (VB) e azul de metileno (AM). Além disso, a metodologia proposta possibilita a aplicação de diversos polímeros, diferentes carotenoides, nanopartículas, agentes auxiliares e outros compostos de interesse e a aplicação de materiais alternativos como suporte para as nanofibras.

As melhores condições de adsorção para os corantes VB e AM foram obtidas quando utilizada uma porção de 2,6 cm x 2,6 cm do material composto de 10,0% (m/v) de bixina e mantido sobre deposição das nanofibras por 80 minutos cada face do suporte (PCLBIX8010), que mostrou ser estável dentro do tempo avaliado, em matrizes aquosas com pH 6,00. Nestas condições, a cinética de adsorção se mostrou rápida, simples, contínua e eficiente, de forma a alcançar o equilíbrio em 2 horas com uma remoção de 90,0% de VB e 80,0% de AM.

Para conhecer as propriedades da sorção, estudos de isoterma foram feitos e os melhores ajustes aos resultados experimentais foram conseguidos pelos modelos de Langmuir para AM e Freundlich para VB. As capacidades máximas de adsorção teóricas encontradas foram de 934,4 mg m⁻² para VB e 515,5 mg m⁻² para AM. Desta forma, foi constatado que a adsorção de AM ocorreu com a formação de uma monocamada, ao contrário da adsorção de VB, que ocorreu em multicamadas e essa diferença no modo como cada adsorvato é sorvido ocorre devido à natureza de cada corante.

No emprego da metodologia à amostra de efluente têxtil bruto houve a possibilidade de aplicação para polimento da amostra. Além disso, quando se aplicou em possíveis matrizes receptoras deste efluente, como águas de lagoa ou rio, a metodologia se mostrou

muito eficiente, apresentando extração superior a 70,0% para VB e 58,0% para AM. Este resultado demonstra que a aplicação desta metodologia pode ser uma alternativa promissora para o pré-tratamento ou tratamento de efluentes têxteis, o que é muito importante tendo em vista o caráter tóxico dos corantes.

A metodologia também foi aplicada a amostras de aquicultura e foi verificado que algumas características da mesma diminuem a sorção de VB e AM, porém esse efeito ainda pode ser trabalhado em estudos futuros para minimizá-lo ou mesmo eliminá-lo.

Portando, de maneira geral, os resultados apontam para uma perspectiva de emprego do nanomaterial de policaprolactona incorporada com bixina como adsorvente para extração de corantes em escala industrial.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Para complementar, ainda podem ser feitos alguns estudos para obter os parâmetros termodinâmicos relacionados à sorção dos corantes AM e VB e ensaios de reutilização do material.

Em relação a falta de reprodutibilidade na fabricação das nanofibras pode ser suprida com estudos futuros, através das variações de alguns parâmetros, como voltagem ou fluxo, que podem ser essenciais para que o processo seja reprodutível.

Além disso, sabe-se que é interessante a realização de ensaios futuros de remoção dos corantes aplicando o material com o objetivo de reduzir a dependência do método à composição da matriz. Sob estas condições, o procedimento apresentaria maior robustez e eficiência superior aos métodos tradicionais utilizados.

Depois de realizados os ajustes já mencionados, estudos posteriores de construção/escalonamento deste sistema também serão realizados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, v. 182, 2016, p. 351-366.
- 2 STEVENS, C. H. et al. Stress and welfare in ornamental fishes: what can be learned from aquaculture? *Journal of Fish Biology*, v. 91, 2017, p. 409-428.
- 3 STEVANT, P. et al. Seaweed aquaculture in Norway: recent industrial developments and future perspectives. *Aquaculture International*, v. 25, 2017, p. 1373-1390.
- 4 PIMENTEL F. "Setor Têxtil e de Confecção - Momento Atual e Agenda de Trabalho 2016". Disponível em: < <http://www.abit.org.br> >. Acesso em: 20 de junho.
- 5 MITTER, E. K. et al. Analysis of Acid Alizarin Violet N Dye Removal Using Sugarcane Bagasse as Adsorbent. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 223, 2012, p. 765-770.
- 6 ASGHAR, A. et al. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production*, v. 87, 2015, p. 826-838.
- 7 YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, v. 209, 2014, p. 172-184.
- 8 KHANDEGAR, V. et al. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent–A review. *Journal of environmental management*, v. 128, 2013, p. 949-963.
- 9 AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, v. 40, 2005, p. 997-1026.

- ¹⁰ PESSÔA, L. F. Remoção de corantes têxteis via adsorção em nanotubos de carbono de paredes múltiplas quimicamente modificados. Dissertação de Mestrado. Departamento de química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016, p. 125.
- ¹¹ DE CASTRO, K. C. et al. Biosorption of anionic textile dyes from aqueous solution by yeast slurry from brewery. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 60, 2017, p. 13.
- ¹² MULDER, M. Basics principles of membrane technology. 1 ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1991.
- ¹³ BELTRAME, L. T. C. Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento. Dissertação de Mestrado. Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000, p. 179.
- ¹⁴ SILVA, M. et al. Aquicultura: manejo e aproveitamento de efluentes. Embrapa Meio Ambiente-Documents (INFOTECA-E), 2013, p. 39.
- ¹⁵ ROCHA, C. M. C. D. et al. Avanços na pesquisa e no desenvolvimento da aquicultura brasileira. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 48, 2013, p. IV-VI.
- ¹⁶ BURRIDGE, L. et al. Chemical use in salmon aquaculture: a review of current practices and possible environmental effects. *Aquaculture*, v. 306, 2010, p. 7-23.
- ¹⁷ RANI, D. N. et al. A potential tissue culture approach for the phytoremediation of dyes in aquaculture industry. *Biochemical Engineering Journal*, v. 115, 2016, p. 23-29.
- ¹⁸ CHEN, R.-C. et al. Simultaneous quantification of antibiotic dyes in aquatic products and feeds by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of food and drug analysis*, v. 21, 2013, p. 339-346.

- ¹⁹ FERREIRA, M. D. M. E. A. Astaxantina: seu uso como corante natural alimentício. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 73, 2014, p. 1-8.
- ²⁰ CHEN, X. W. et al. Use of Standing Gold Nanorods for Detection of Malachite Green and Crystal Violet in Fish by SERS. *Journal of Food Science*, v. 82, 2017, p. 1640-1646.
- ²¹ PENNINKS, A. et al. Dyes used in aquaculture. *EFSA Journal*, v. 15, 2017, p. 4920.
- ²² RESTA, B. et al. Enhancing environmental management in the textile sector: An Organisational-Life Cycle Assessment approach. *Journal of Cleaner Production*, v. 135, 2016, p. 620-632.
- ²³ WAWRZKIEWICZ, M. et al. Mixed silica-alumina oxide as sorbent for dyes and metal ions removal from aqueous solutions and wastewaters. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 250, 2017, p. 128-147.
- ²⁴ CHATHA, S. A. S. et al. Enzyme-based solutions for textile processing and dye contaminant biodegradation-a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, 2017, p. 14005-14018.
- ²⁵ KIMURA, I. Y. et al. Efeito do ph e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros*, v. 9, 1999, p. 51-57.
- ²⁶ MARTÍNEZ-HUITLE C. A. et al. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 87, 2009, p. 105–145.
- ²⁷ GUARATINI, C. C. et al. Corantes têxteis. *Química nova*, v. 23, 2000, p. 71-78.
- ²⁸ BORGES G. A. Desenvolvimento de um método de extração ambientalmente seguro para a remoção de corantes têxteis empregando sistemas aquosos bifásicos.

- Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014, p. 92.
- ²⁹ HUNGER, C. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Klaus Hunger, 2003.
- ³⁰ AMELIN, V. G. et al. Simultaneous determination of dyes of different classes in aquaculture products and spices using HPLC-high-resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 72, 2017, p. 183-190.
- ³¹ NANDI, B. K. et al. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, 2009, p. 387-395.
- ³² GURR, E. *Synthetic dyes in biology, medicine and chemistry*. London and New York: Academic Press, 1971.
- ³³ MANE, V. S. et al. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination*, v. 273, 2011, p. 321-329.
- ³⁴ KUMAR, C. G. et al. Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dye, brilliant green, by *Aspergillus* sp isolated from Ladakh, India. *Process Biochemistry*, v. 47, 2012, p. 1388-1394.
- ³⁵ KIMURA, I. Y. *Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana*. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001, p. 200.
- ³⁶ HURTAUD-PESSEL, D. et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of dye residues in aquaculture products: Development and validation. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, 2011, p. 1632-1645.

- 37 SHIRSATH, S. R. et al. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly(acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, 2013, p. 914-923.
- 38 QADA E. N. E. et al. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, 2006, p. 103-110.
- 39 UPENDAR, G. et al. Bioremediation of methylene blue dye using *Bacillus subtilis* MTCC 441. *Water Science and Technology*, v. 75, 2017, p. 1572-1583.
- 40 MANNA, S. et al. Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 107, 2017, p. 346-356.
- 41 PANIZZA, M. et al. Electrochemical degradation of methylene blue. *Separation and purification technology*, v. 54, 2007, p. 382-387.
- 42 YANG, S.-T. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of colloid and interface science*, v. 359, 2011, p. 24-29.
- 43 AZZAZ, A. A. et al. Alkaline-treated sawdust as an effective material for cationic dye removal from textile effluents under dynamic conditions: breakthrough curve prediction and mechanism exploration. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, 2017, p. 18240-18256.
- 44 BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.
- 45 STEWART, N. T. et al. Treatment of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) raceway effluent using baffled sedimentation and artificial substrates. *Aquacultural Engineering*, v. 35, 2006, p. 166-178.

- 46 YANG, J. et al. Laccase-Catalyzed Decolorization of Malachite Green: Performance Optimization and Degradation Mechanism. *Plos One*, v. 10, 2015, p. 14.
- 47 JOSEPH, F. et al. Behavior of malachite green with different adsorption matrices. *Frontiers in Life Science*, v. 7, 2013, p. 99-111.
- 48 HENRY-SILVA, G. G. et al. Impacto das atividades de aquíicultura e sistemas de tratamento de efluentes com macrófitas aquáticas-relato de caso. *Boletim do Instituto de Pesca*, v. 34, 2008, p. 163-173.
- 49 XIE, P. C. et al. Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, v. 314, 2017, p. 240-248.
- 50 KONICKI, W. et al. Removal of anionic dyes using magnetic Fe@graphite core-shell nanocomposite as an adsorbent from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 497, 2017, p. 155-164.
- 51 P COOPER P. Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. *Journal of Society Dyes and Colour*, v. 100, 1993, p. 98.
- 52 INCE, N. et al. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. *Water Science and Technology*, v. 40, 1999, p. 183-190.
- 53 GUARATINI, C. C. et al. Textile dyes. *Química Nova*, v. 23, 2000, p. 71-78.
- 54 HAO, O. J. et al. Decolorization of wastewater. *Critical reviews in environmental science and technology*, v. 30, 2000, p. 449-505.
- 55 PEIXOTO, F. P. et al. Corantes têxteis: uma revisão. *HOLOS*, v. 5, 2013, p. 98-106.

- 56 GUPTA, V. Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. *Journal of environmental management*, v. 90, 2009, p. 2313-2342.
- 57 MANSOUR, H. B. et al. Alteration of in vitro and acute in vivo toxicity of textile dyeing wastewater after chemical and biological remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 19, 2012, p. 2634-2643.
- 58 NGUYEN, T. A. et al. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 219, 2013, p. 109-117.
- 59 FURLAN, F. R. Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química e engenharia de alimentos, Universidade Federal de santa Catarina, Florianópolis, 2008, p. 151.
- 60 ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v. 27, 2004, p. 818-824.
- 61 RIBEIRO, M. C. M. Avaliação da possibilidade de reúso de efluentes têxteis após tratamento complementar por processos oxidativos avançados. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009, p. 93.
- 62 TYRE, B. W. et al. Treatment of Four Biorefractory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Journal of Environmental Quality*, v. 20, 1991, p. 832-838.
- 63 CHAUDHURI, S. K. et al. Oxidative decolorization of reactive dye solution using fly ash as catalyst. *Journal of Environmental Engineering*, v. 126, 2000, p. 583-594.
- 64 BABU, B. R. et al. Textile Technology - An overview of wastes produced during cotton textile processing and effluent treatment methods. *The Journal of Cotton Science*, v. 11, 1995, p.110.

- ⁶⁵ CARREIRA M. F. Sistemas de tratamento de efluentes têxteis - Análise comparativa entre tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006, p. 640.
- ⁶⁶ KURNIAWAN, T. A. et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, v. 118, 2006, p. 83-98.
- ⁶⁷ DOS SANTOS, R. M. M. et al. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. *Applied Clay Science*, v. 140, 2017, p. 132-139.
- ⁶⁸ MIRANDA L. D. L. Hidrotalcita-óxido de ferro e hidrotalcita-TiO₂-óxido de ferro magnético intercalados com surfactantes aniônicos: estudos de adsorção e fotodegradação do corante catiônico azul de metileno. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014, p. 99.
- ⁶⁹ NGULUBE, T. et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, v. 191, 2017, p. 35-57.
- ⁷⁰ MACHADO F. M. Nanotubos de carbono como nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas: um estudo experimental e teórico. Tese de Doutorado. Escola de engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012, p. 154.
- ⁷¹ ARICA, T. A. et al. Magnetic MCM-41 silica particles grafted with poly(glycidylmethacrylate) brush: Modification and application for removal of direct dyes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 243, 2017, p. 164-175.
- ⁷² FARHADI, S. et al. Synthesis and characterization of a series of novel perovskite-type LaMnO₃/Keggin-type polyoxo-metalate hybrid nanomaterials for fast and

- selective removal of cationic dyes from aqueous solutions. Dalton Transactions, v. 46, 2017, p. 13.
- ⁷³ TAFTI, A. G. et al. Comparison of different kinetic models for adsorption of acid blue 62 as an environmental pollutant from aqueous solution onto mesoporous Silicate SBA-15 modified by Tannic acid. International Journal of Nano Dimension, v. 9, 2018, p. 79-88.
- ⁷⁴ MONTEIRO, M. S. et al. Wood (*Bagassa guianensis* Aubl) and green coconut mesocarp (*cocos nucifera*) residues as textile dye removers (Remazol Red and Remazol Brilliant Violet). Journal of Environmental Management, v. 204, 2017, p. 23-30.
- ⁷⁵ MALWAL, D. et al. Efficient adsorption and antibacterial properties of electrospun CuO-ZnO composite nanofibers for water remediation. Journal of Hazardous Materials, v. 321, 2017, p. 611-621.
- ⁷⁶ ANNADURAI, G. et al. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. Journal of hazardous materials, v. 92, 2002, p. 263-274.
- ⁷⁷ DAI, H. J. et al. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue. Carbohydrate Polymers, v. 185, 2018, p. 1-11.
- ⁷⁸ NUNES, D. L. Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções. Dissertação de Mestrado. Faculdade de farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009, p. 117.
- ⁷⁹ NUNES, D. L. E. A. Use of *Raphanus sativus* L. press cake, a solid residue from biodiesel processing, in the production of adsorbents by microwave activation. Environmental technology, v. 32, 2011, p. 1073-1083.

- 80 MURANAKA, C. T. Combinação de Adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010, p. 141.
- 81 DOS SANTOS D. F. Tratamento de efluente têxtil utilizando a técnica de adsorção em casca de café. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica do Paraná, Apucarana, 2013, p. 43.
- 82 ALONSO, A. et al. Critical review of existing nanomaterial adsorbents to capture carbon dioxide and methane. *Science of The Total Environment*, v. 595, 2017, p. 51-62.
- 83 FARIA-TISCHER, P. C. et al. Nanobiotechnology: platform technology for biomaterials and biological applications the nanostructures. *Biochemistry Biotechnology Reports*, v. 1, 2012, p. 32-53.
- 84 SADEGH, H. et al. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, v. 7, p. 1-14, 2017.
- 85 SANTHOSH, C. et al. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 306, 2016, p. 1116-1137.
- 86 KUMAR, P. S. et al. Hierarchical electrospun nanofibers for energy harvesting, production and environmental remediation. *Energy & Environmental Science*, v. 7, 2014, p. 3192-3222.
- 87 BETHI, B. et al. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering and Processing*, v. 109, 2016, p. 178-189.
- 88 GOPAKUMAR, D. A. et al. Meldrum's acid modified cellulose nanofiber-based polyvinylidene fluoride microfiltration membrane for dye water treatment and

- nanoparticle removal. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 5, 2017, p. 2026-2033.
- ⁸⁹ WANG, S.-X. et al. Electrospinning: a facile technique for fabricating functional nanofibers for environmental applications. *Nanotechnology Reviews*, v. 5, 2016, p. 51-73.
- ⁹⁰ BHARDWAJ, N. et al. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, v. 28, 2010, p. 325-347.
- ⁹¹ HUANG, Z.-M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites science and technology*, v. 63, 2003, p. 2223-2253.
- ⁹² MAOQIANG C. et al. Strongly coupled CeO₂/Co₃O₄/poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nanofibers with enhanced nanozyme activity for highly sensitive colorimetric detection. *Nanotechnology*, v. 28, 2017, p. 295704-295715.
- ⁹³ THAVASI, V. et al. Electrospun nanofibers in energy and environmental applications. *Energy & Environmental Science*, v. 1, 2008, p. 205-221.
- ⁹⁴ RÜHLE, S. et al. Quantum-dot-sensitized solar cells. *ChemPhysChem*, v. 11, 2010, p. 2290-2304.
- ⁹⁵ ANTUNES, M. D. Produção de fibras ultrafinas de zeína incorporadas com complexo de inclusão de β -ciclodextrina e óleo essencial de eucalipto (*Eucalyptus citriodora*) com atividade antimicrobiana, pela técnica de Electrospinning. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel", Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016, p.63.
- ⁹⁶ AGARWAL, S. et al. Progress in the field of electrospinning for tissue engineering applications. *Advanced Materials*, v. 21, 2009, p. 3343-3351.

- ⁹⁷ COSTA, R. G. F. Preparação e caracterização de nanocompósitos a base de poli(álcool vinílico) carregados com nanopartículas de propriedades bactericidas via eletrofição. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011, p. 117.
- ⁹⁸ RIM, N. G. et al. Current approaches to electrospun nanofibers for tissue engineering. *Biomedical materials*, v. 8, 2013, p. 014102.
- ⁹⁹ LIU, D. et al. Electrochemical properties of natural carotenoids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 488, 2000, p. 140-150.
- ¹⁰⁰ BALASWAMY, K. et al. Stability of bixin in annatto oleoresin and dye powder during storage. *LWT-Food Science and Technology*, v. 39, 2006, p. 952-956.
- ¹⁰¹ CHISTÉ, R. C. et al. Simultaneous extraction and analysis by high performance liquid chromatography coupled to diode array and mass spectrometric detectors of bixin and phenolic compounds from annatto seeds. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, 2011, p. 57-63.
- ¹⁰² TOCCHINI, L. et al. Extração e determinação, por CLAE, de bixina e norbixina em coloríficos. *Food Science and Technology*, v. 21, 2001, p. 310-313.
- ¹⁰³ BARBOSA-FILHO, J. M. et al. Teor de bixina em quatro variedades de *Bixa orellana* L. cultivadas na Paraíba. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 7-8, 1998, p. 41-47.
- ¹⁰⁴ PINZÓN-GARCÍA, A. D. et al. Efficient cutaneous wound healing using bixin-loaded PCL nanofibers in diabetic mice. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 105, 2016, p. 1938-1949.
- ¹⁰⁵ MUTHUKUMAR, T. et al. Preparation, characterization, and in vitro bioactivity of *Bixa orellana* extract-impregnated collagen microspheres. *Journal of Materials Science*, v. 49, 2014, p. 5730-5737.

- 106 BAUGHMAN, G. L. et al. Dye solubility. *Physico-Chemical Principles of Color Chemistry*, 1996, p.145-195.
- 107 PubChem Methylene Blue. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (Acessado 1 de 410 480 abril, 2017).
- 108 SCOTTI, R. et al. Methylene blue immobilized in cellulose/TiO₂ and SiO₂/TiO₂: electrochemical properties and factorial design. *Química nova*, v. 29, 2006, p. 208-212.
- 109 CRINI, G. et al. Sorption processes and pollution: Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. *Presses Univ. Franche-Comté*, 2010, p. 489.
- 110 COSTA, L. P. L. Avaliação de diferentes técnicas de preparo de amostras para determinação de bixina e metformina em plasma de rato por UHPLC-DAD-MS/MS. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017, p. 74.
- 111 GARCIA, C. E. R. et al. Carotenoides bixina e norbixina extraídos do urucum (*Bixa orellana* L.) como antioxidantes em produtos cárneos. *Ciência Rural*, v. 42, 2012, p. 1510-1517.
- 112 JAKUBOV, T. et al. Temperature dependence of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 79, 1981, p. 170-177.
- 113 DUARTE-NETO, J. et al. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, 2014, p. 51-59.
- 114 ALFREDO, A. P. C. Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo. *Revista Virtual da Química*, v. 7, 2013, p. 1909-1920.

- 115 PANDIMURUGAN, R. et al. Synthesis of seaweed-ZnO-PANI hybrid composite for adsorption of methylene blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, 2016, p. 1332-1347.
- 116 AGARWAL, S. et al. *Peganum harmala*-L Seeds adsorbent for the rapid removal of noxious brilliant green dyes from aqueous phase. *Journal of Molecular Liquids*, v. 231, 2017, p. 296-305.
- 117 KONG, L. et al. Removal of brilliant green from aqueous solutions based on polyurethane foam adsorbent modified with coal. *Journal of Cleaner Production*, v. 137, 2016, p. 51-59.
- 118 DE CASTRO, F. S. et al. Integrating chloroethyl phosphate with biopolymer cellulose and assessing their potential for absorbing brilliant green dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, 2016, p. 3348-3356.
- 119 DAHRI, M. K. et al. Cempedak durian as a potential biosorbent for the removal of Brilliant Green dye from aqueous solution: equilibrium, thermodynamics and kinetics studies. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 187, 2015, p. 546.
- 120 SALEM, M. A. et al. Adsorption of brilliant green dye by polyaniline/silver nanocomposite: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *European Polymer Journal*, v. 75, 2016, p. 577-590.
- 121 DOTTO, G. L. et al. Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning® technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, v. 144, 2017, p. 120-129.
- 122 ZEFERINO, L. F. et al. Estudo cinético da adsorção do corante Índigo Blue (2, 2-bis-2, 3-diidro-3-oxoindolilideno) em fibras de casca de coco verde (*Cocos Nucifera* L.). Escola de Engenharia de Mauá, Instituto Mauá de Tecnologia.

- ¹²³ GOSWAMI, M. et al. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, 2017, p. 3508-3517.
- ¹²⁴ CLARK, H. L. M. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010, p. 90.
- ¹²⁵ ALEMDAR, A. et al. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—Wheat straw and soy hulls. *Bioresource technology*, v. 99,, 2008, p. 1664-1671.
- ¹²⁶ ALEMDAR A. et al. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, v. 68, 2008, p. 557-565.
- ¹²⁷ SAUER, T. Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. Dissertação de Mestrado. Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002, p. 80.

ANEXO I

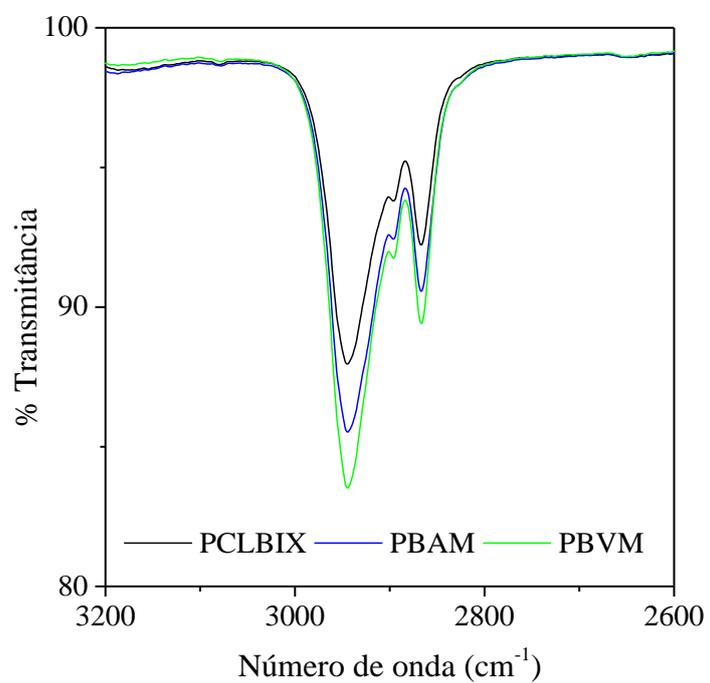


Figura AI-1. Parte do espectro IV do material antes e após a sorção dos corantes VB e AM.