



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDOS SOBRE APLICAÇÃO DO PÓ DA CASCA DE
PINHÃO PARA REMOÇÃO DE VIOLETA GENCIANA EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

BRUNNO CISCATO ANDRADE

Florianópolis
Julho/2022

Brunno Ciscato Andrade

**ESTUDOS SOBRE APLICAÇÃO DO PÓ DA CASCA DE PINHÃO
PARA REMOÇÃO DE VIOLETA GENCIANA EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
(Orientador)

Florianópolis
Julho/2022

Porque dele, e por meio dele, e para ele
são todas as coisas.
A ele seja a glória para sempre.
Amém!

Romanos 11:36

Agradecimentos

Aos meus pais, José e Bete, que me suportaram diante das minhas falhas e desânimos da vida; que mesmo de longe, nunca deixaram de estar perto, celebrando mais essa etapa concluída.

Aos meus sogros, Karla e Junior, que sempre me ensinam que dar é melhor que receber.

Ao professor Luiz Madureira, por ter aceitado me orientar e por contribuir para o meu interesse em química analítica e ambiental; ao professor Eduardo, sempre pronto a trazer soluções nesta etapa, por muitas vezes, foi desesperadora; e ao professor Luciano, por ajudar a enriquecer o meu trabalho.

Aos bons amigos que tornam mais fácil a caminhada da vida. Mateus e Laís, o fleumático e a sanguínea mais leais e insistentes para um colérico irritadiço. Pedro e Isis que, assim como Sam carregou Frodo em suas costas, continuavam a me carregar por todos esses longos anos.

Ao meu amigo Antonio, de perrengues de faculdade e lanches no EFI, entendendo bem todo o longo caminho tortuoso que cada um trilhou até o fim da faculdade. Que bom que uma nova etapa já se iniciou para você.

Ao pessoal do PG Barreiros, que nesses últimos meses me deram ouvidos para os dramas do TCC, me mostrando como Deus cuida dos seus.

A todos do CQ Active Pharmaceutica, obrigado pelo apoio e companheirismo; em especial a Aline, chefe preocupada, que entendeu minhas dificuldades, pensou junto comigo e permitiu que eu fizesse toda a parte prática no laboratório do CQ.

Rafael, meu pastor, e Jac, minha “coaching” pessoal. Me adotaram em sua família, me viram crescer, me casaram e me conhecem melhor que eu mesmo. Obrigado por tanto carinho. A “garra” fez diferença nessa etapa.

Ao meu amor, Ester Fregapani, toda a minha gratidão. Começamos a namorar em um fim de semestre da UFSC e em meio à loucura de tentar me formar, se tornou minha esposa, a melhor companhia; a pessoa mais atenciosa que conheço e pude ter ao meu lado. Priorizar você no meio disso tudo valeu a pena!

À Deus, gratidão e devoção, não apenas deste trabalho, mas de mim como formando, de mim como químico, de mim e do meu coração.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	8
2.1. A Indústria Têxtil e Seus Efluentes.....	8
2.2. Corantes e Suas Características.....	8
2.2.1. Violeta Genciana.....	9
2.3. Adsorção.....	11
2.3.1. Cinética de Adsorção.....	12
2.3.2. Isotermas de Adsorção.....	13
2.4. Biossorventes.....	14
2.4.1. Pinhão.....	15
3. OBJETIVOS.....	16
3.1. Objetivo Geral.....	16
3.2. Objetivos Específicos.....	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1. Preparo do Biossorvente.....	17
4.2. Preparo da Solução Padrão de Violeta Genciana.....	17
4.3. Espectro de Varredura.....	17
4.4. Preparo da Curva Analítica.....	17
4.5. Estudos do Efeito do pH na Adsorção.....	18
4.6. Cinética de Adsorção.....	18
4.7. Isotermas de Adsorção.....	18
4.8. Segurança no Laboratório e Descarte de Resíduos.....	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
5.1. Espectro de Varredura do Violeta Genciana.....	20
5.2. Curva Analítica.....	21
5.3. Efeito do pH na Adsorção.....	21
5.4. Cinética de Adsorção.....	23
5.5. Isotermas de Adsorção.....	27
6. CONCLUSÃO.....	30
7. REFERÊNCIAS.....	31

RESUMO

Devido a crescente problemática de contaminação ambiental por efluentes da indústria têxtil contendo altos níveis de concentração de corantes, encontrar meios eficazes e sustentáveis de tratamentos para esses resíduos se torna cada vez mais necessário. A adsorção é um método muito empregado na remoção de substâncias e adsorventes naturais são estudados com o objetivo de verificar as suas capacidades de adsorção e, assim, encontrar alternativas versáteis e de baixo custo para a remoção de corantes em resíduos aquosos. O pinhão, semente da *Araucaria angustifolia*, é muito popular na região sul do Brasil no período do inverno, principalmente no estado de Santa Catarina. Seu consumo gera as cascas como resíduos, que são descartados. Referências na literatura apontam que o emprego da casca do pinhão como adsorvente se mostra eficaz na remoção de corantes de efluentes. Este trabalho tem como objetivo verificar a aplicabilidade desse biossorvente, em forma de pó, na remoção do corante violeta genciana de soluções aquosas. O estudo do efeito do pH na adsorção revelou que pH entre 3 e 7 são as melhores faixas para remoção do corante. Estudos cinéticos evidenciaram que o processo de adsorção acontece por meio do modelo de pseudo-segunda ordem. Os dados obtidos pelas isotermas de adsorção foram tratados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, determinando-se a capacidade máxima de adsorção em 11,20 mg g⁻¹. O estudo completo de adsorção revelou que o pó da casca do pinhão tem eficácia na tratativa de remoção do corante violeta genciana de soluções aquosas.

Palavras-chave: violeta genciana; pinhão; adsorção; corantes; indústria têxtil.

1. INTRODUÇÃO

Com os avanços tecnológicos, a indústria têxtil é um segmento que segue firme no mercado, mantendo constância no seu crescimento ao fazer parte dos hábitos de consumo das pessoas. Possui um significado enorme em dimensões sociais, culturais, de expressões de identidade, econômicas e até mesmo políticas, gerando milhares de empregos anualmente. Em contrapartida, pode gerar, também, impactos ambientais em uma mesma proporção.

Nas últimas décadas, os problemas ambientais causados por efluentes têxteis têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes. A presença de corantes em águas residuais tornou-se uma das principais causas de sérios problemas de poluição devido à crescente demanda por produtos têxteis e ao aumento na sua produção.

A violeta genciana é um desses corantes, que mesmo tendo altos níveis de toxicidade comprovados, é usado em larga escala na coloração têxtil, em tintas para impressoras e cabelos e até mesmo em antissépticos contra feridas. Técnicas de remoção de impurezas e corantes são utilizadas para diminuir os efeitos dessas substâncias no ecossistema.

A adsorção é um método alternativo para o tratamento de efluentes. Embora tenha sido amplamente estudado com uma base adsorvente constituída de carvão ativado, adsorventes naturais, conhecidos como biossorventes, provenientes de cascas e sementes de frutas, tem apresentado resultados promissores na remoção de corantes dos efluentes. Muitos desses biossorventes estudados são resíduos de alimentos amplamente cultivados e consumidos aqui no Brasil.

O pinhão, semente da *Araucaria angustifolia*, é um alimento amplamente comercializado no sul do Brasil através das vastas plantações de araucária. Saboroso, nutritivo e acessível, o pinhão já faz parte da culinária catarinense entre os meses de abril e agosto. A casca do pinhão é descartada, virando resíduo orgânico que leva alguns anos para se decompor e estudos apontam a sua eficácia de adsorção, sendo aplicada como possível adsorvente removedor de resíduos de corantes.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo o estudo de aplicabilidade da remoção do corante violeta genciana, em soluções aquosas, através do uso do pó da casca do pinhão. Os efeitos de pH, cinética e isoterma de adsorção foram estudados para avaliar a capacidade máxima de adsorção do pinhão e sua eficácia com o corante em questão, podendo ser uma via interessante para o tratamento de efluentes têxteis.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS EFLUENTES

A indústria têxtil é uma grande área de produção de peças de vestuário, roupas de cama, mesa e banho, entre outros produtos de larga escala através do manuseio da fibra têxtil.¹ Esta matéria-prima pode ser de origem natural, como a lã, seda, linho e algodão, ou de origem sintética, quimicamente tratada, oriundas da celulose e do petróleo, como o poliéster e o elastano. É um importante ramo, de escala global, que, segundo a Organização das Nações Unidas para o Meio Ambiente, é avaliado em US\$2,4 trilhões e gera cerca de 75 milhões de empregos.²

No Brasil, a Indústria Têxtil nasce na era colonial, floresce no início do século XX e atinge a maturidade em meados dos anos 40. Em detrimento das necessidades da Segunda Guerra Mundial, o país se tornaria o segundo maior em fabricação e exportação de produtos têxtil.³ Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (Abit), a indústria têxtil brasileira emprega mais de 1,3 milhão trabalhadores e gera um faturamento anual de R\$ 161,4 bilhões. É uma das maiores entidades dentre os setores econômicos do país, que consegue fabricar cerca de 9,4 bilhões de peças anualmente, com matéria-prima natural produzida aqui mesmo no Brasil.^{4,5}

Mesmo tendo uma enorme relevância no mercado mundial, este é um setor que também se destaca por ser um dos mais poluentes. As operações têxteis industriais consomem muita água em seus processos, gerando quantidades enormes de efluentes e contribuindo para o aumento dos níveis de poluição de mares e rios.⁶

Efluentes de tingimento têxtil não tratados, em sua grande parte contendo corantes provindos das fábricas, podem levar a desequilíbrios em ecossistemas aquáticos impedindo a penetração dos raios solares, diminuindo o teor de oxigênio dissolvido e por consequência, alterando as atividades de fotossíntese, sendo prejudicial tanto aos animais aquáticos como para a flora desse meio. Estima-se que 10-15% total da carga orgânica de corantes entram no meio ambiente através dos efluentes industriais, facilmente visíveis a olho nu mesmo em baixas concentrações.⁷

2.2. CORANTES E SUAS CARACTERÍSTICAS

Corantes são compostos orgânicos complexos, apresentando em sua estrutura uma região com algum grupo funcional, que permite a fixação às fibras do tecido, e

um grupo cromóforo, o que faz tal substância absorver luz visível, com comprimentos de onda entre 350 e 700 nm.⁸ A finalidade desses compostos é justamente dar coloração à essas fibras têxteis.

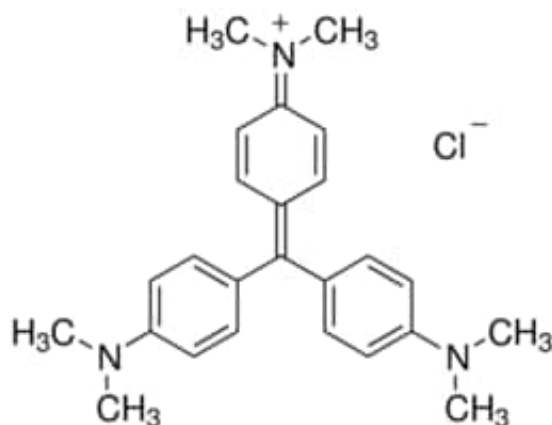
Os corantes são classificados, segundo o *Colour Index* (CI), pelas suas formas de aplicação, estruturas químicas e solubilidade em determinados solventes.^{9,10}

TABELA 1: Classificação de corantes^{9,10}

TIPOS DE CORANTES	CARACTERÍSTICAS
Corantes Ácidos	grupo de corantes aniônicos, solúveis em água, que se fixam nas fibras através de ligações iônicas.
Corantes Básicos	grupo de corantes catiônicos, extremamente solúveis em água.
Corantes Dispersos	grupo de corantes não-iônicos, usado para fibras hidrofóbicas por serem insolúveis em água.
Corantes Reativos	possuem um grupo eletrofilico que se fixam às fibras através da formação de ligações covalentes.
Corantes Diretos	corantes aniônicos, solúveis em água e com poder fixador em fibras de celulose através de força de Wan der Waals.
Corantes de Enxofre	contém enxofre em sua estrutura, sendo insolúveis em água, mas solúveis em solução de sulfito de sódio (Na ₂ SO ₃).
Corantes Solventes	grupos de corantes apolares, por isso, insolúveis em água.

2.2.1 Violeta Genciana

O cloreto de hexametilpararosanilina, mais conhecido como violeta genciana (Figura 1), ou ainda violeta cristal, é um pó cristalino de coloração verde escuro, que em solução aquosa, adquire intensa coloração roxa. Segundo o *Colour Index*, é um corante classificado como básico, extremamente solúvel em água e que desde meados de 1890, é usado para tingimento de peças e de forma ampla na medicina.¹¹ Há registros de médicos que desde o século XX utilizam violeta geniana em misturas para tratamento de queimaduras e infecções nas articulações.¹²

FIGURA 1: Estrutura molecular da violeta genciana

FONTE: Sigma-Aldrich, 2021

Algumas características físico-químicas importantes sobre a violeta genciana estão abaixo, na Tabela 2.

TABELA 2: Informações físico-químicas sobre a violeta genciana^{11,13,14,15,44}

Fórmula Química	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl
Massa Molar	407,9788 g mol ⁻¹
Solubilidade em H ₂ O ¹¹	50 g L ⁻¹
λ_{\max} (nm) ^{13,15}	Entre 583 e 589
Dose letal (LD ₅₀) ¹⁴	1,2 g/kg (via oral)
pK _{a1} ⁴⁴	8,64
pK _{a2} ⁴⁴	1,80

A violeta genciana é comercializado em soluções aquosas na concentração de 2% (m/v), sendo um agente antisséptico indicado contra infecções e utilizado na detecção e inibição de bactérias de gram-positivas. Existem outras aplicações do corante que também estão presentes no nosso dia a dia como corantes para tintas de impressão e para canetas esferográficas de coloração azul.¹³

Mesmo com diversas aplicações úteis e de grande valia, há registros de confirmação de toxicidade da violeta cristal.¹⁶ Fabricantes e fornecedores de produtos químicos reportam que a violeta genciana é nociva se houver ingestão, podendo causar lesões intestinais e insuficiência renal, lesões oculares graves e tem efeitos tóxicos para organismos aquáticos.^{14,16}

Devido aos grandes problemas ambientais e à saúde, há diversos estudos sobre novas tecnologias e utilização de produtos para o tratamento de efluentes da indústria têxtil, com o objetivo de diminuir os efeitos das toxicidades provindas de corantes.¹⁷ Diversos dos estudos referenciados tem aplicações diretas na tratativa de remoção da violeta genciana de efluentes industriais utilizando técnicas como biodescoloração com fungos¹⁸ e bactérias¹⁹, tratamentos eletroquímicos²⁰, adsorção com nanopartículas de metais²¹ e alternativas sustentáveis aplicando adsorventes naturais como sementes²² e cascas^{10,23} de alimentos.

2.3. ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de transferência de massa, onde o soluto presente em uma fase líquida ou gasosa, denominado adsorvato, é atraído à superfície de um adsorvente, componente em estado sólido, insolúvel na solução e de característica porosa.²⁴

Existem, basicamente, dois tipos de adsorção: a física e a química. Na adsorção física, chamada de fisissorção, a interação do adsorvato com o adsorvente acontece de forma em que as interações intermoleculares são do tipo Van der Waals, mais fracas do que as interações que acontece na quimissorção, onde ocorre a formação de ligações químicas covalentes.²⁵

Quando se faz um estudo sobre adsorção, é necessário levar em consideração alguns parâmetros para analisar a eficácia desse adsorvente. Um estudo cinético descreve a taxa de adsorção enquanto as isotermas de adsorção nos permitem avaliar o equilíbrio de adsorção no processo.²⁵

Os estudos de equilíbrio de adsorção nos fornecem dados sobre a capacidade de um adsorvente remover uma unidade de massa de soluto em solução. O sistema chega a um estado de equilíbrio quando, após a adsorção acontecer, a quantidade de adsorvato em solução continua constante. Com isso, é possível encontrar experimentalmente e expressar matematicamente, a capacidade máxima de adsorção de uma substância adsorvente (Equação 1) e estabelecer parâmetros de dosagem necessária para se utilizar como adsorvente.²⁶

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

q_e : capacidade de adsorção (mg g^{-1})

C_0 : concentração inicial (mg L^{-1});

C_f : concentração final (mg L^{-1}) do adsorvato em solução;

V : volume de solução empregada (L);

m : massa do adsorvente (g).

2.3.1. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa de adsorção, levando em consideração diferentes características do adsorvato e do adsorvente, tais como: pH da solução, natureza das substâncias, porosidade do adsorvente, temperatura da solução e/ou concentração da solução.²⁵

Existem modelos cinéticos para expressar, matematicamente, o andamento do processo de adsorção. Para examinar o mecanismo de controle dos processos de adsorção, como a transferência de massa e a reação química, esses modelos cinéticos são empregados para testar os dados experimentais, sendo os mais usados: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, conhecido como o Modelo de Lagergren, é baseada na capacidade de adsorção do sólido, onde a velocidade de remoção do adsorvato é diretamente proporcional à diferença nas concentrações iniciais e de equilíbrio.²⁷ (Equação 2)

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t : capacidade de adsorção em um tempo t (mg L^{-1});

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t : tempo (min).

No modelo cinético de pseudo-segunda ordem, a velocidade da reação depende da quantidade de soluto adsorvido, informando o comportamento de adsorção durante todo o processo. Esse modelo assume que a força motriz para

ocorrer a adsorção é proporcional à fração de sítios ativos disponíveis no adsorvente (Equação 3).²⁸

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t : capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g^{-1});

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

t : tempo (min).

No modelo de Weber e Morris, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, então o processo de adsorção varia com a raiz quadrada do tempo. A velocidade da reação depende da quantidade de soluto adsorvido, informando o comportamento de adsorção durante todo o processo.²⁹

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t : capacidade de adsorção em um tempo t (mg L^{-1});

k_{dif} : constante de difusão ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$);

C : constante relacionada com a resistência de difusão (mg g^{-1}).

2.3.2. Isotermas de Adsorção

O parâmetro de isoterma de adsorção representa a relação da quantidade de adsorvato na fase sólida e na fase líquida na situação de equilíbrio, fornecendo informação da eficácia do adsorvente em remover os contaminantes da solução.²⁵ As isotermas de adsorção podem ser obtidas experimentalmente e são representadas na forma de um gráfico, podendo ser estudadas através de diversos modelos. Os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção de poluentes presentes em águas residuais.³⁰

O modelo de Langmuir é utilizado para representar o processo de adsorção que ocorre em uma monocamada e cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida. Essas moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.³¹ A equação linearizada abaixo (Equação 5) representa, matematicamente, a isoterma de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_{ads} \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

C_e : concentração do analito na concentração de equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} : quantidade máxima de adsorção (mg L^{-1});

q : quantidade adsorvida (mg g^{-1});

K_{ads} : constante de equilíbrio de adsorção.

O modelo de Freundlich propõe que a quantidade de adsorvente e a concentração do adsorvato sejam considerados empiricamente, já que considera que existam interações entre as moléculas adsorvidas.³¹ É representada pela equação linear abaixo (Equação 6):

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

C_e : concentração do analito na concentração de equilíbrio (mg L^{-1});

q_e : quantidade de soluto adsorvida (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada com a intensidade de adsorção;

K_f : constante de capacidade de adsorção.

2.4. BIOSORVENTES

A procura de alternativas mais baratas e sustentáveis no tratamento de efluentes tem alimentado pesquisas de novas substâncias que tenham boas capacidades de adsorção para atuarem como adsorventes de impurezas em sistemas aquosos. Esses biossorventes, oriundos de alguma forma orgânica vegetal que

seriam descartados em aterros sanitários, tem um preparo mais simples para serem utilizados, passando por processo de secagem, trituração e peneiração.³²

Azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), preto de remazol ($C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$) e o próprio violeta genciana já foram objetos de estudos para as suas respectivas remoções de efluentes e soluções aquosas utilizando diversos biossorventes, com exemplos de fibra de sisal¹¹, talo de açaí e casca de cupuaçu²⁷, bagaço de cana de açúcar³³, mesocarpo de coco verde³⁴, casca de banana^{23,35} e pinhão^{10,36}.

2.4.1. Pinhão

O pinhão é a semente da árvore *Araucaria angustifolia*, espécie vegetal abundante na região sul do Brasil. Sua florada produz cachos recobertos por escamas, chamadas de pinhas. É considerado um pseudofruto, sendo muito nutritivo e rico em carboidratos, proteínas, fibras, cálcio, fósforo e ferro.³⁷ O consumo do pinhão faz parte da cultura do sulista, seja com diversos tipos de receitas ou, como é mais tradicionalmente consumido, cozido na pressão com água e sal.

O estado de Santa Catarina se destaca por ser o maior produtor de pinhão no Brasil, sendo sede de uma das festas tradicionalistas mais populares do país: A Festa Nacional do Pinhão, na cidade de Lages.³⁸

O peso das sementes de pinhão varia entre 7 e 9 gramas, mas apenas a polpa é consumida. Sendo assim, estima-se que, a cada ano, são descartadas cerca de 10 toneladas de resíduos de pinhão, na forma de casca.³⁹ Este resíduo está sendo mais explorado em estudos científicos de remoção de resíduos e corantes por adsorção, já que leva alguns anos para a decomposição e acaba se tornando um método mais barato e sustentável.⁴⁰

A casca do pinhão é um material rico em polifenóis e taninos⁴⁵, espécies fenólicas na natureza encontrados na forma de ésteres ou glicosídeos, capazes de produzir ligações de hidrogênio entre as moléculas.⁴⁶ Essas características são capazes de tornar a casca do pinhão um bom adsorvente e com isso, diversos estudos, com resultados satisfatórios, têm sido publicados com aplicações na remoção de corantes de soluções e efluentes aquosos.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção do corante violeta genciana de solução aquosa através de estudos de adsorção com a utilização do pó da casca do pinhão como adsorvente.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar, através de espectro de varredura em UV-Vis, o comprimento de onda onde há absorção máxima para construção de curva analítica e demais estudos;
- Construir curva analítica em solvente aquoso do violeta genciana;
- Avaliar o efeito do pH na adsorção do violeta genciana pelo adsorvente e determinar o pH ideal para a remoção;
- Avaliar as interações da violeta genciana com o pó da casca do pinhão através de estudos de cinética de adsorção;
- Avaliar os tipos de interação da violeta genciana por meio de isotermas de adsorção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PREPARO DO BIOSSORVENTE

O pinhão foi adquirido em um mercado local da cidade de Florianópolis e cozido em uma panela de pressão por 1h. As cascas foram separadas das sementes, manualmente, lavadas com água deionizada para a retirada da sujeira depositada na superfície e, após a lavagem, essas cascas foram secas a 100 °C em estufa durante 2h. Depois de secas, as cascas foram moídas em moinho de bolas, com esferas de aço inox, por 10 minutos.

4.2. PREPARO DE SOLUÇÃO PADRÃO DE VIOLETA GENCIANA

Uma solução padrão de violeta genciana, na concentração de 200 mg L⁻¹ foi preparada da seguinte forma: 50 mg de Violeta Genciana, da marca Dinâmica, foram pesados, transferidos para um balão volumétrico de 250 mL e dissolvidos com água deionizada. A solução foi armazenada em frasco âmbar.

4.3. ESPECTRO DE VARREDURA

Foi realizado um espectro de varredura com um espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu, modelo UV-1900i, para determinar os comprimentos de onda máximos de absorção e comparar com os descritos na literatura. A varredura foi realizada para detectar bandas de absorção entre 800 e 200 nm e soluções de violeta genciana em diversas concentrações foram transferidas para cubetas de polipropileno, com caminho ótico de 10mm, para leitura no espectrofotômetro de UV-Vis.

4.4. PREPARO DA CURVA ANALÍTICA

A partir da solução padrão de 200 mg L⁻¹, foram preparadas as soluções para a curva analítica, nas concentrações de: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 15 e 20 mg L⁻¹. Os resultados foram usados para a construção de um gráfico de absorbância vs. concentração a fim de se obter uma equação linear para os cálculos de concentração nos testes de adsorção. A curva analítica foi preparada com base na resposta instrumental de leituras de absorbância das soluções no comprimento de onda máximo encontrado do espectro de varredura ($\lambda_{\text{máx}} = 583 \text{ nm}$).

4.5. ESTUDO DO EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO

Para os experimentos de efeito de pH na adsorção, alíquotas 20 mL de solução de violeta genciana 20 mg L^{-1} , preparada a partir da solução padrão de 200 mg L^{-1} , em diferentes valores de pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10), foram colocadas em um béquer com 50mg de adsorvente, sob agitação de 200 rpm. Após 10 minutos, alíquotas de 10 mL foram transferidas para tubos de ensaio e centrifugadas por 2 minutos a 2500 rpm, em uma Centrífuga Digital PRP-PRF. Após esse período, o líquido sobrenadante foi retirado e transferidas para as cubetas para as leituras de absorbância. A partir dos dados de capacidade de adsorção sob o efeito de pH, foi verificado a melhor faixa para se trabalhar. Soluções de NaOH $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizados para os ajustes de pH da água deionizada para o preparo das soluções.

4.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para os estudos cinéticos de adsorção, onde se descreve a taxa de remoção do adsorvato em solução, foram adicionados 100 mL em um béquer de uma solução 20 mg L^{-1} de violeta genciana, em temperatura de 23°C e com pH de 6,60, e 200 mg de material adsorvente. A solução ficou em agitação constante com agitador magnético a 100 rpm. Alíquotas de 5 mL foram retiradas, nos tempos de adsorção 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 minutos, colocadas em tubos de ensaio e centrifugadas por 2 minutos a 2500 rpm em uma centrífuga. Após esse processo, o líquido sobrenadante foi retirado e suas absorbâncias lidas no espectrofotômetro de UV-Vis a 583 nm.

4.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de equilíbrio de adsorção, para se visualizar as isotermas, foram realizados em tubos contendo 100 mg do adsorvente e adicionando soluções de violeta genciana, em temperatura de 23°C e pH de 6,60, com concentrações de: 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 e 120 mg L^{-1} . Os tubos foram mantidos sob agitação constante de 100 rpm a uma temperatura de 25°C . Após o tempo de equilíbrio (10 minutos), foram retiradas alíquotas, as quais foram devidamente tratadas conforme descrito na seção 4.5. e suas absorbâncias lidas em espectrofotômetro de UV-Vis, a 583 nm.

4.8. SEGURANÇA NO LABORATÓRIO E DESCARTE DE RESÍDUOS

Para a realização das análises no laboratório, os devidos cuidados foram tomados. Uso de equipamento de proteção pessoal - EPI, como jaleco de algodão com mangas longas, luvas nitrílicas, óculos e máscara de proteção, além do uso de calça e sapato fechado. Todos os devidos cuidados para o manuseio da violeta genciana também foram tomados. As soluções foram descartadas em recipiente adequado enquanto as soluções com adsorvente foram filtradas para o descarte correto do resíduo sólido.

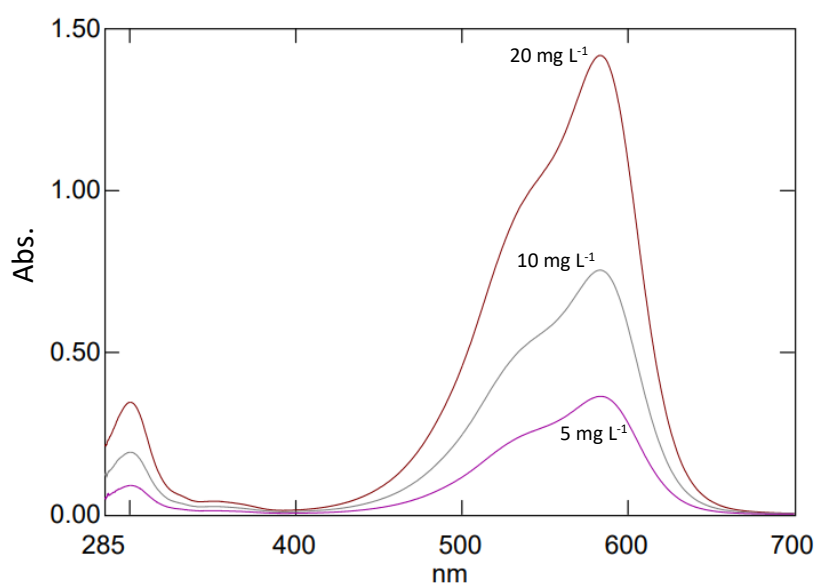
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ESPECTRO DE VARREDURA DO VIOLETA GENCIANA

Foi obtido um espectro de varredura no espectrofotômetro de UV-Vis a partir das soluções da curva analítica da violeta genciana, para comparação dos resultados instrumentais apontados pelas referências bibliográficas encontradas e os adquiridos experimentalmente.^{13,15,41,42}

A Figura 2 mostra que todas as leituras da varredura mostraram uma banda intensa, com $\lambda_{\text{máx}}$ de 583 nm (Figura 2), atribuída a conjugação das duplas ligações dos anéis aromáticos⁴¹. A banda menos intensa, em cerca de 291 nm, é atribuída aos grupos $-\text{NR}_2$, ligados as funções aromáticas do corante.⁴¹ A resposta instrumental, observada da Figura 2, não difere de espectros em UV-Vis da violeta genciana encontradas na literatura.⁴²

FIGURA 2: Espectro de varredura da violeta genciana em UV-Vis



FONTE: AUTOR, via software LabSolution Shimadzu, 2022

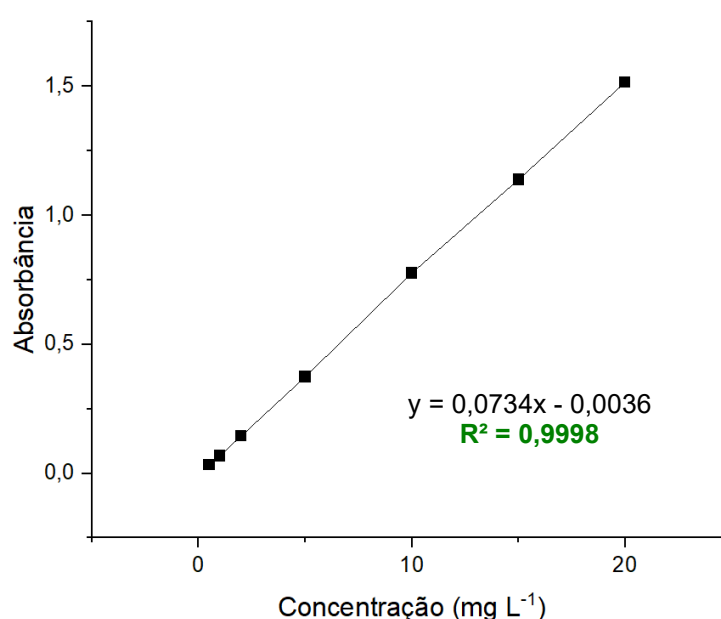
A partir desses resultados, o comprimento de onda escolhido para as leituras das absorbâncias dos outros testes foi a de banda mais intensa, 583 nm, já que não mostrou diferenças significativas aos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ encontrados na literatura (entre 584 nm e 590nm)^{13,15}.

5.2. CURVA ANALÍTICA

A partir dos dados do espectro de varredura, a construção da curva e as leituras das absorbâncias das amostras para os testes de cinética e de isotermas foram feitas no comprimento de onda de 583 nm.

A curva de calibração foi feita contendo 7 pontos de concentração: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg L⁻¹. A partir das leituras no UV-Vis, realizadas em duplicata, foi feito o gráfico de Concentração vs. Absorbância, utilizando as médias das leituras, como pode ser observado na Figura 3.

FIGURA 3: Curva analítica da violeta genciana

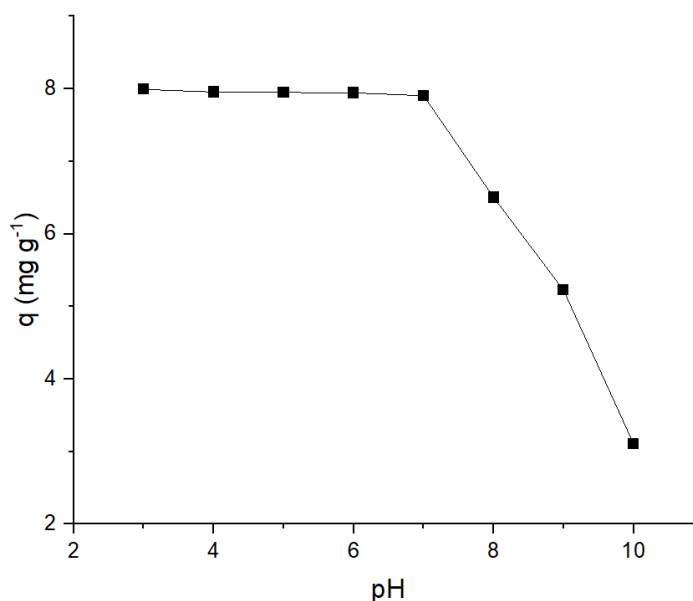


FONTE: AUTOR, via OriginPro, 2022

Com um R^2 de 0,9998, a curva gerada mostrou-se satisfatória para ser utilizada nas leituras das amostras posteriores.

5.3. EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO

O efeito do pH na adsorção de violeta genciana foi realizado a fim de definir a melhor faixa de pH para uma maior capacidade de adsorção. Com as informações de concentração inicial e os cálculos de concentração final, após 10 minutos, através das leituras de absorbância, foi calculado, para cada pH estudado, a quantidade adsorvida de corante pelo adsorvente através da Equação 1, e plotadas em um gráfico de capacidade de adsorção (q) vs. pH. (Figura 4)

FIGURA 4: Gráfico de capacidade de adsorção em função do pH

FONTE: AUTOR, via OriginPro, 2022

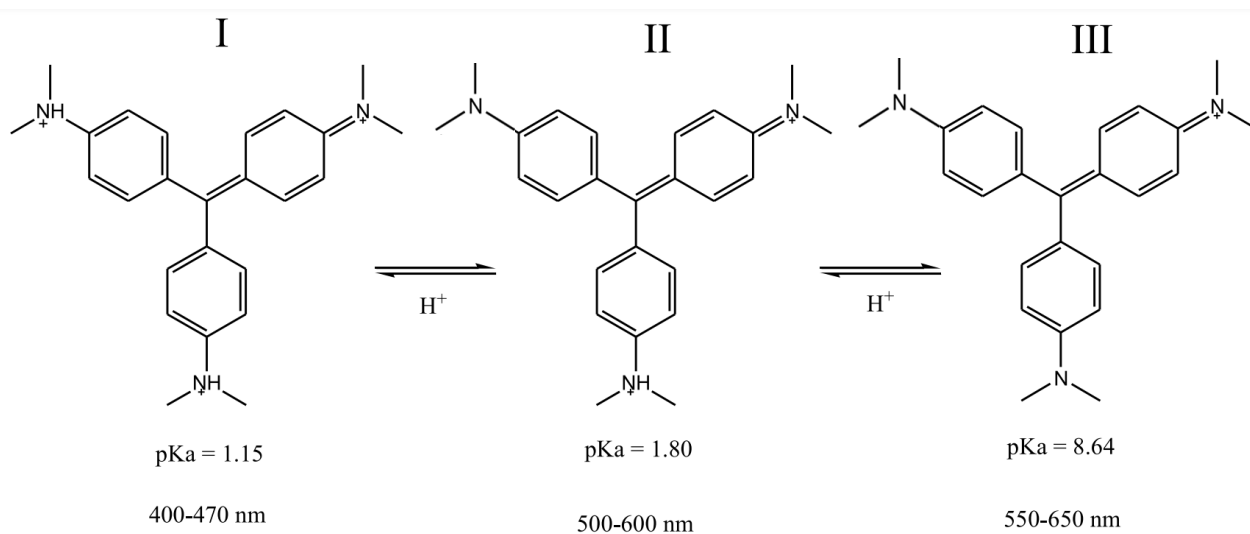
Observa-se que, com o aumento do pH da solução, ocorreu uma queda acentuada na capacidade de adsorção do pó da casca de pinhão em relação ao violeta genciana, visto que o corante em questão apresenta equilíbrios de protonação.⁴³

Em valores de pH mais básicos, os nitrogênios saturados presentes na molécula do violeta genciana estão todos desprotonados. Quando o pH está próximo de 7, um dos átomos de nitrogênio está protonado e com carga positiva (Figura 5), facilitando o aumento das interações com os sítios ativos do adsorvente. A medida em que o pH da solução diminui, aumenta-se o número de nitrogênio protonados e, conseqüentemente, a carga positiva da estrutura do corante.

A violeta genciana apresenta uma mudança de coloração em valores de pH menores do que 2, passando de um roxo intenso para amarelo.⁴⁴ Com isso, não foram atribuídos testes e de efeito do pH nessa faixa, visto que algumas características, como os valores de $\lambda_{\text{máx}}$, são diferentes do que foram aplicados para os testes deste trabalho.

A Figura 5 apresenta as estruturas, os valores de pK_a e os comprimentos de onda máximo respectivos de cada forma protonada do violeta genciana.

FIGURA 5: Formas protonadas do violeta genciana e seus respectivos pK_a , estruturas e comprimentos de onda de absorção



FONTE: Adams and Rosenstein, 1914

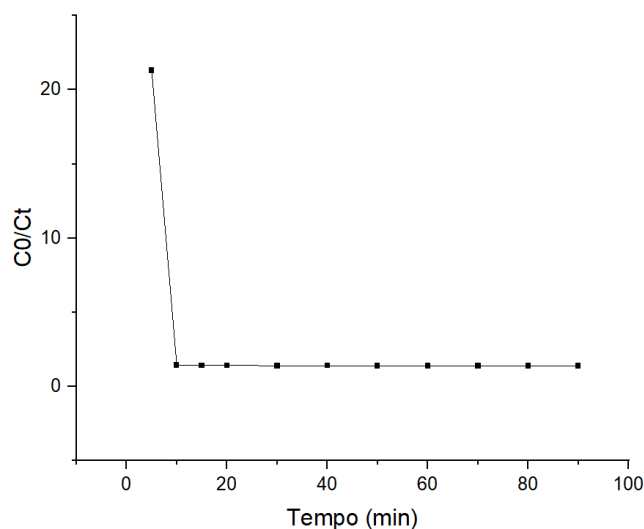
Partindo para os estudos de aplicação, não houve ajustes de pH nas soluções de violeta genciana para os testes subsequentes, entendendo que haveria uma boa capacidade de adsorção utilizando a própria água deionizada do laboratório com o mesmo pH ao qual ela foi coletada (6,60).

5.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Cinética de adsorção da violeta genciana pelo adsorvente foi realizada para determinar o tempo necessário para o sistema alcançar um equilíbrio de adsorção. Observou-se, logo no início do processo de adsorção, que a solução aquosa do corante diminuiu sua intensidade de cor significativamente.

A partir do décimo minuto, todas as leituras de absorbância se mantiveram constantes, gerando um gráfico, com característica exponencial, para visualizar a queda de concentração do adsorvato em solução. (Figura 6)

FIGURA 6: Gráfico de concentração de adsorvato em solução (mg L^{-1}) vs. Tempo (t)



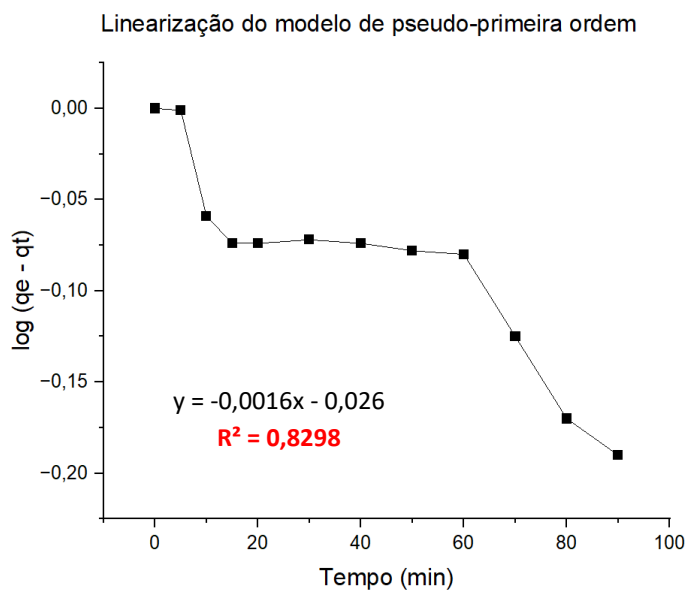
FONTE: AUTOR, via OriginPro, 2022

Esses dados experimentais também foram tratados empregando equações lineares dos três modelos cinéticos citados neste trabalho para determinar por qual mecanismo cinético melhor descreve o processo de adsorção entre a violeta genciana e o pó da casca do pinhão. Para isso, são verificados os coeficientes de correlação das equações lineares.²⁴

Primeiramente, foi calculada a capacidade de adsorção na situação de equilíbrio através da Equação 1.

$$q_e = \frac{(21,139 - 1,656) \text{mg} \times 0,1 \text{L}}{0,2 \text{g}} = \mathbf{9,742 \text{ mg g}^{-1}}$$

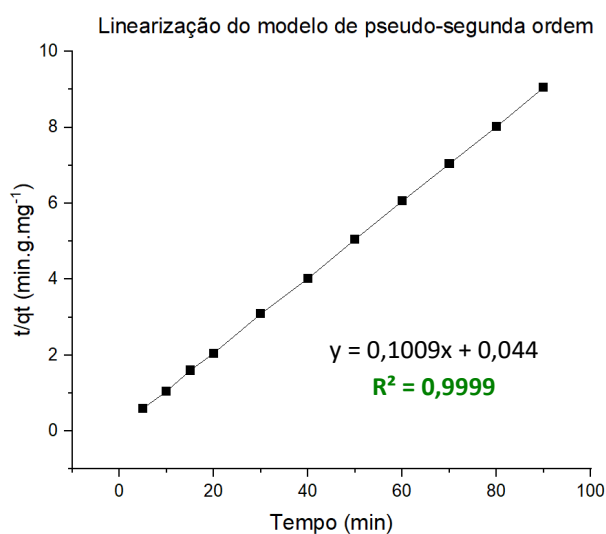
Para o primeiro modelo, o de pseudo-primeira ordem, que assume que a adsorção ocorre devido a uma diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente, foi feito um gráfico da equação linearizada (Equação 2) de $\log(q_e - q_t)$ vs. tempo (min). (Figura 7)

FIGURA 7: Gráfico de pseudo-primeira ordem

FONTE: AUTOR, via OriginPro, 2022

Através da equação da reta e do coeficiente de correlação, o modelo de pseudo-primeira ordem foi descartado na avaliação por não mostrar valores de R^2 satisfatórios.

Para o modelo de pseudo-segunda ordem, que assume que a força motriz para ocorrer a adsorção é proporcional à fração de sítios ativos disponíveis no adsorvente, foi gerado um gráfico, da equação linearizada para o modelo (Equação 3), de tempo (min) vs. t/q_t (min.g.mg^{-1}). (Figura 8)

FIGURA 8: Gráfico de pseudo-segunda ordem

FONTE: AUTOR, via Microsoft Excel, 2022

Os resultados de equação de reta e um R^2 de 0,9999, o modelo de pseudo-segunda ordem se mostrou o adequado, experimentalmente, para o tratamento dos dados cinéticos.

O tratamento dos dados cinéticos utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção violeta genciana com o pó da casca de pinhão, de acordo com a Equação 3, se torna possível calcular a constante k_2 , que seria a velocidade de adsorção inicial do adsorvente. Esse parâmetro ajuda a definir em quanto tempo o processo de adsorção se inicia. Observando a Tabela 3 e o tempo em que se estabeleceu a concentração de equilíbrio (10 minutos), podemos aferir que o adsorvente tem uma rápida capacidade de adsorção.

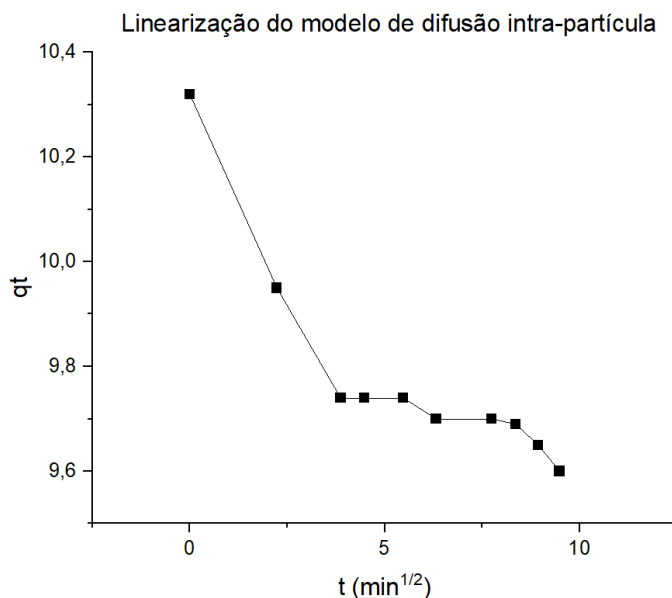
É possível calcular também a capacidade de adsorção do pinhão (q_e). Esses parâmetros são determinantes para determinar a eficácia do adsorvente em questão.

A equação de reta, apresentado na Figura 6, gerou os parâmetros apresentados na Tabela 3, sabendo que coeficiente angular é igual a $1/q_e$, e o coeficiente linear é igual a $1/(K_2 \cdot q_e^2)$.

TABELA 3: Parâmetros obtidos do tratamento de dados cinéticos utilizando o modelo pseudo-segunda ordem

PARÂMETRO	RESULTADO
k_2 (taxa de adsorção)	1,009 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹
q_e (capacidade de adsorção no equilíbrio)	9,742 mg g ⁻¹
q_e (através da pseudo-segunda ordem)	9,765 mg g ⁻¹
% de erro experimental	1,71%

O terceiro modelo, de difusão de intrapartícula, onde o processo de adsorção varia com a raiz quadrada do tempo. Foi plotado um gráfico de q_t vs. $t^{1/2}$ (Figura 9) da equação linearizada do modelo (Equação 4), para visualizar como a reta se comporta e se possível determinar a constante de difusão com maior precisão. Baseado no coeficiente de correlação da reta ($R^2 = 0,7032$), esse modelo se mostrou o pior dentre os três estudados.

FIGURA 9: Gráfico do modelo de difusão intra-partícula

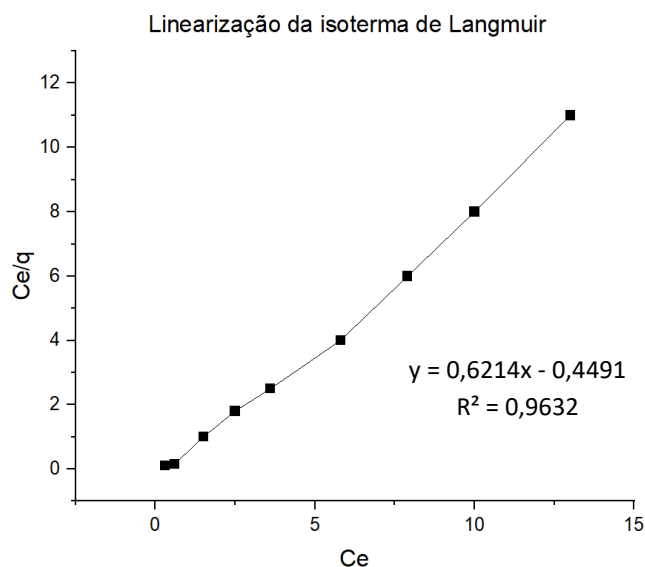
FONTE: AUTOR, via OriginPro, 2022

Os resultados para o estudo de cinética mostraram que o melhor modelo para descrever o processo de adsorção do pó da casca do pinhão com a violeta genciana foi o de pseudo-segunda ordem. Este modelo é o mais utilizado e está de acordo com os resultados encontrados na literatura para esse tipo de interação.²⁸

5.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para a determinação das isotermas de adsorção, os resultados obtidos após os ensaios foram plotados em gráficos para se obter cada equação linear de isoterma. De forma semelhante de como foram tratados os dados para os estudos de cinética, foi comparado os R^2 das equações de Langmuir e Freundlich para atribuir qual isoterma seria a mais adequada para representar o processo de adsorção.

Utilizando a equação da reta obtida pela isoterma de Langmuir (Figura 10), foram calculadas e informadas em uma tabela (Tabela 4), a capacidade máxima de adsorção do material ($q_{máx}$), assumindo uma única camada de recobrimento do adsorvato sobre o adsorvente, e a constante de equilíbrio de Langmuir (K_{ads}). (Equação 5) Através da equação da reta obtida na isoterma, temos que o coeficiente angular é igual a $1/q_{máx}$ e o coeficiente linear $1/q_{máx} \cdot K_{ads}$.

FIGURA 10: Gráfico linearizado da isoterma de Langmuir

FONTE: AUTOR, via OriginPro, 2022

TABELA 4: Parâmetros obtidos do tratamento de dados para a isoterma de Langmuir

PARÂMETRO	RESULTADO
K_{ads} (constante de equilíbrio de Langmuir)	5,30 L mg ⁻¹
$q_{máx}$ (capacidade máxima de adsorção)	11,20 mg g ⁻¹

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir (Tabela 5) podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional chamado de parâmetro de equilíbrio (R_L), obtido pela Equação 7.³⁹

$$R_L = \frac{1}{1 + K_{ads} \cdot C_0} \quad \text{(Equação 7)}$$

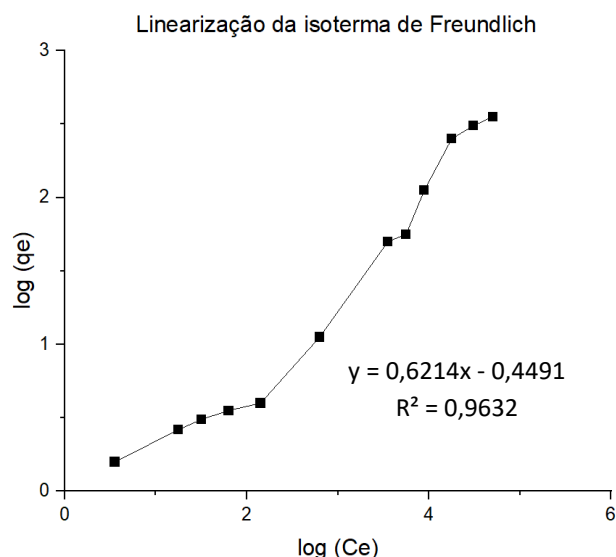
TABELA 5: Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, R_L ³⁹

R_L	TIPOS DE ISOTERMAS
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Para efeitos de classificar a isoterma de Langmuir, o resultado de R_L encontrado, aplicando a Equação 7, foi de 0,274, mostrando características de equilíbrio de adsorção favoráveis para o adsorvente e adsorvato em questão.

Utilizando a equação da reta obtida pela isoterma de Freundlich (Figura 11), foram calculadas, através da Equação 6, a constante de capacidade de adsorção (K_f), através do coeficiente linear, e a constante relacionada a intensidade de adsorção ($1/n$), através do coeficiente angular da reta. (Tabela 6)

FIGURA 10: Gráfico linearizado da isoterma de Freundlich



FONTE: AUTOR, via OriginPro, 2022

TABELA 6: Parâmetros obtidos do tratamento de dados para a isoterma de Freundlich

PARÂMETRO	RESULTADO
K_f (constante de capacidade de adsorção)	0,356
$1/n$ (constante de intensidade de adsorção)	1,609

O parâmetro n , a constante relacionada de intensidade de adsorção, apresentou valores entre 1 e 10, indicando um processo mais favorável para o ensaio de adsorção da violeta genciana ao pó da casca do pinhão.⁴¹

O modelo de adsorção de Langmuir afirma que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos. Cada sítio pode reter somente uma única espécie, não ocorrendo interação entre as espécies adsorvidas.

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada.

6. CONCLUSÃO

Estudos sobre a influência do pH nas capacidades de adsorção do pó da casca do pinhão se mostraram relevantes para observar todos os parâmetros necessários para aferir que o adsorvente tem a sua eficácia. O pH da água deionizada de 6,60 utilizado o preparo das soluções serviu para que os parâmetros cinéticos e as isotermas pudessem ser visualizados e estudados. Outros estudos de aplicabilidade em diferentes valores de pH poderiam ser empregados para a comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem mostrou-se o mais adequado para o estudo de parâmetros cinéticos e obter resultados matemáticos de velocidade e capacidade de adsorção do adsorvente utilizado.

A isoterma de Langmuir mostrou-se aplicável ao adsorvente, concluindo que a adsorção do violeta cristal ao pó da casca de pinhão é um processo favorável e com uma capacidade máxima de adsorção conhecidas experimentalmente.

O tratamento da casca do pinhão e o preparo para se fazer um pó foi relativamente simples, sem a necessidade de tratamentos químicos, térmicos e outros tipos de recursos para o preparo de amostra e melhoramento de eficácia de adsorção. Os resultados presentes nesse trabalho são satisfatórios e claros ao mostrar a capacidade de adsorção da casca em forma de pó ao remover quantidades consideráveis do corante em solução.

Com isso, o biossorvente se mostra como uma alternativa promissora, sustentável e acessível para a remoção da violeta genciana de soluções aquosas, observando que há diversas possibilidades de estudos de aplicação, tanto para a violeta genciana, como para diversos outros tipos de corantes básicos encontrados na natureza através de efluentes industriais e de fábricas têxtil.

7. REFERÊNCIAS

- ¹LOYOLA, Andréa. Trabalho e modernização na indústria têxtil. **Revista de Administração de Empresas**, v. 14, p. 19-31, 1974.
- ²DANIEL, Maria Helena. **Guia prático dos tecidos**. Novo Século, 2018.
- ³KON, Anita; CALEGARI COAN, Durval. TRANSFORMAÇÕES DA INDÚSTRIA TÊXTIL BRASILEIRA: A TRANSIÇÃO PARA A MODERNIZAÇÃO. **Revista de economia Mackenzie**, v. 3, n. 3, 2005.
- ⁴MUITO MAIS FORÇA PARA O SETOR E PARA O BRASIL. **Abit**, 2021. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/quemsomos>>. Acesso em: 07 jul. 2022.
- ⁵DADOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO REFERENTES A 2020. **PROGRAMA DE INTERNACIONALIZAÇÃO DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE MODA BRASILEIRA**, 2020. Disponível em: <<https://texbrasil.com.br/pt/imprensa/dados-da-industria-textil-e-de-confeccao/>>. Acesso em: 07 jul. 2022.
- ⁶Por que a indústria têxtil é uma das mais poluentes? **PORTOGENTE**, 2020. Disponível em: <<https://portogente.com.br/noticias-corporativas/111101-Por%20que%20a%20ind%C3%BAstria%20t%C3%AAxtil%20%C3%A9%20uma%20>>. Acesso em: 07 jul. 2022.
- ⁷DE ALMEIDA, Érica Janaina Rodrigues; DILARRI, Guilherme; CORSO, Carlos Renato. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. **BOLETIM DAS ÁGUAS**, ¹Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), p. 1-18, 2016.
- ⁸REIFE, Abraham; FREEMAN, Harold S. (Ed.). **Environmental chemistry of dyes and pigments**. John Wiley & Sons, 1996.
- ⁹GUARATINI, Cláudia Cl; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.
- ¹⁰PINTO, Rodrigo Barbosa. Remoção do corante têxtil preto de remazol B de soluções aquosas usando adsorventes a base de casca de pinhão. 2012.
- ¹¹VASCONCELOS, Gabriela Rodrigues de. Utilização da fibra de sisal (agave sisalana) como bioadsorvente do corante têxtil violeta cristal. 2020.
- ¹²DE FREITAS, José Maria. Queimaduras de guerra. **Revista de Medicina**, v. 26, n. 107, p. 33-44, 1942.
- ¹³GÓES, Mauro Cosme de Carvalho et al. Palha da carnaúba (Copernicia cerifera) como removedor dos corantes azul de metileno e cristal violeta. 2013.

- ¹⁴Ficha de Segurança. De acordo com a norma NBR 14725-4/2012. **Sigma Aldrich**, 2022. Disponível em: <https://www.metaquimica.com/amfilerating/file/download/file_id/5789/>. Acesso em: 10 jul. 2022
- ¹⁵SANTOS, Geraldino da Silva et al. Identificação e quantificação do cristal violeta em aguardentes de mandioca (tiquira). **Química Nova**, v. 28, p. 583-586, 2005
- ¹⁶XI, Yue et al. PPAR-mediated toxicology and applied pharmacology. **Cells**, v. 9, n. 2, p. 352, 2020.
- ¹⁷DRUZIAN, Susanne Pedroso et al. **Desenvolvimento de materiais a base de quitina para aplicação na adsorção de corantes**. 2021. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria.
- ¹⁸PIZATO, Everton et al. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, p. 1027-1035, 2017.
- ¹⁹BATISTA, Nayara de Oliveira et al. **Biodescoloração dos corantes azul de metileno e cristal violeta por isolados *Bacillus* e *Pseudomonas* de origem ambiental**. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- ²⁰CATANHO, Marciana; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer; MOTHEO, Artur de Jesus. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, p. 983-989, 2006.
- ²¹SANTANA, Henrique de et al. Preparação e caracterização de substratos SERS ativos: um estudo da adsorção do cristal violeta sobre nanopartículas de prata. **Química Nova**, v. 29, p. 194-199, 2006.
- ²²MAGALHAES, Alan Pereira. Semente de uva como material adsorvente para a remoção de corantes de solução aquosa. 2014.
- ²³DANTAS, Sandra Cristina et al. Adsorção do corante verde de malaquita utilizando casca de banana e sabugo de milho como adsorvente. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 5, n. 2, p. 124-139, 2020.
- ²⁴NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.
- ²⁵TAVARES, Amanda et al. Estudos de equilíbrio de adsorção de níquel e zinco em meio aquoso por dióxido de manganês imobilizado em sílica. 2017.
- ²⁶PHILIP, Kaupa; JACOB, Rebecca; GOPALAKRISHNAN, Janarthanan. Characterization of Cassava Root Husk Powder: Equilibrium, Kinetic and Modeling Studies as Bioadsorbent for Copper (II) and Lead (II). **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 11, n. 2, p. 69-86, 2021.

²⁷CARDOSO, Natali Farias. Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos. 2012.

²⁸OLIVEIRA, FM de et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno. **Tecnologias em pesquisa: Ciências exatas e biológicas**, v. 1, 2017.

²⁹LUIS, Sala; JUAN, González. Thermodynamic and dynamic of chromium biosorption by pectic and lignocellulose biowastes. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 2010, 2010.

³⁰DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. Di B.; Métodos e Técnicas de Tratamento de Água; **RiMa**: São Carlos, 2005.

³¹SOUSA, Rita de Cássia Superbi de et al. Adsorção de alfa-lactalbumina do soro de leite em hidroxiapatita: efeito do pH e da temperatura e análise termodinâmica. **Química Nova**, v. 37, p. 950-955, 2014.

³²VAGHETTI, Júlio César Pacheco. Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos. 2009.

³³JORGE, Isabella R.; TAVARES, Fernanda P.; SANTOS, Kássia G. dos. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana-de-açúcar. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 491-500, 2015.

³⁴OLIVEIRA, Fabiano Mendonça de; COELHO, Luciana Melo; MELO, Edmar Isaías de. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, 2018.

³⁵SALLET, Keli Taís et al. Utilização de casca de banana para adsorção do corante azul de metileno. **CRICTE**, 2017.

³⁶CASTRO, Egon Simão Chiquito de et al. Aplicação do farelo da casca de pinhão na remoção de metais traço e corantes de amostras de água. 2018.

³⁷DANNER, Moeses Andrigo; ZANETTE, Flávio; RIBEIRO, Juliana Zanetti. O cultivo da araucária para produção de pinhões como ferramenta para a conservação. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 32, n. 72, p. 441-441, 2012.

³⁸SANTOS, Matheus Rodrigues et al. Estudo sobre a casca do pinhão como potencial adsorvente para remoção de o-cresol em amostras aquosas. 2021.

³⁹LIMA, Eder C. et al. Adsorption of Cu (II) on Araucaria angustifolia wastes: determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1-2, p. 211-220, 2007.

⁴⁰VASQUES, Andressa Regina et al. Caracterização e aplicação de adsorvente para a remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. 2008.

⁴¹ZHAO, Na et al. Spectrophotometric studies on the interaction of yeast RNA with crystal violet and its analytical application. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 53, n. 3, p. 1594-1598, 2008.

⁴²ARUMUGAM, Karthika; MEENKASHISUNDARAM, Swaminathan; SHARMA, Naresh Kumar. Photocatalysis for Wastewater Treatment with Special Emphasis on Plastic Degradation. **Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications**, p. 1-21, 2020.

⁴³ADAMS, Elliot Q.; ROSENSTEIN, Ludwig. THE COLOR AND IONIZATION OF CRYSTAL-VIOLET. **Journal of the American Chemical Society**, v. 36, n. 7, p. 1452-1473, 1914.

⁴⁴GG, Kaarunya Dhevi; SANYAL, Bhaskar; GHOSH, Sunil K. Radiation response studies of acetonitrile solutions of crystal violet and leuco crystal violet. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 177, p. 109068, 2020.

⁴⁵Conforti, P.A.; Lupano, C.E. Starch characterisation of Araucaria angustifolia and Araucaria araucana Seeds. **Starch/Staerke**, v. 59, n. 6, p. 284–289, 2007.

⁴⁶Lima, E.C.; Royer, B.; et al. Adsorption of Cu(II) on Araucaria angustifolia wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 211–220, 2007.