

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

JULIANA ZANOL MERCK

**DESENVOLVIMENTO DE UM ADSORVENTE À BASE DE ENGAÇO DE UVA E
POLI(VINIL ÁLCOOL) PARA REMOÇÃO DE SAFRANINA DE
MATRIZES AQUOSAS**

Caxias do Sul

2026

JULIANA ZANOL MERCK

**DESENVOLVIMENTO DE UM ADSORVENTE À BASE DE ENGAÇO DE UVA E
POLI(VINIL ÁLCOOL) PARA REMOÇÃO DE SAFRANINA DE
MATRIZES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Coorientadora: Dr^a. Camila Suliani Raota

Caxias do Sul, maio de 2026.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

M555d Merck, Juliana Zanol

Desenvolvimento de um adsorvente à base de engaço de uva e poli (vinil álcool) para remoção de safranina de matrizes aquosas [recurso eletrônico] / Juliana Zanol Merck. – 2026.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2026.

Orientação: Marcelo Giovanela.

Coorientação: Camila Suliani Raota.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Adsorção. 2. Recursos hídricos. 3. Corantes. 4. Polímeros. 5. Vitivinicultura. I. Giovanela, Marcelo, orient. II. Raota, Camila Suliani, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 544.723.2

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

JULIANA ZANOL MERCK

**DESENVOLVIMENTO DE UM ADSORVENTE À BASE DE ENGAÇO DE UVA E
POLI(VINIL ÁLCOOL) PARA REMOÇÃO DE SAFRANINA DE
MATRIZES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 22 de maio de 2026.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Giovanela (orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Dr^a. Camila Suliani Raota (coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Larissa Nardini Carli
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Celita Izabel Zanol e Jocelito da Costa Merck, pelo apoio (desde sempre e especialmente durante os últimos três anos que envolveram a execução desse trabalho). É um grande privilégio poder escolher fazer pós-graduação (ou qualquer outra coisa) sem o peso da preocupação com o próprio sustento.

Ao meu irmão, Gustavo Zanol Merck, por manter as coisas interessantes em casa.

Também ao meu namorado, Arthur Menegon Spohr, que eu recrutei como meu auxiliar nas etapas mais manuais da produção de adsorvente, que ouviu muito sobre engaçó de uva, adsorção e safranina, e que me auxiliou na elaboração da figura do mecanismo.

À empresa Sucos Don Celesto, pela doação do engaçó de uva, visita guiada às instalações e degustação do (ótimo) suco. E à Laura Sandri Scain, que me auxiliou no contato com eles.

Também ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Giovanela, pelo acompanhamento sempre solícito e pelas valiosas contribuições para o êxito do trabalho.

À minha coorientadora, Camila Suliani Raota, que me aceitou como bolsista de iniciação científica em 2019 e segue trabalhando comigo desde então. Pelo aprendizado que me proporciona, pelo incentivo e pela compreensão.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

Aos egressos do programa que também estudaram adsorção de corantes, cujos trabalhos me ensinaram muito: Márjore Antunes, que eu nunca conheci, mas cujo trabalho tem sido grande fonte de aprendizado e inspiração desde a época do TCC; Jordana Bortoluz, que também me acolheu no laboratório e em algumas angústias; e ao professor Luis Rafael Bonetto, que me

auxiliou com a bibliografia da área de corantes e sempre teve algo de incentivo (e solidariedade) a oferecer nos nossos breves encontros na universidade.

À Joclei Duarte, do Laboratório de Membranas e Materiais, pela paciência, assistência, amizade e café.

A todos que eu incomodei com chaves, campainhas e batidas na porta. Especialmente as funcionárias da recepção e limpeza do bloco G.

Por fim, à Juliana de 17 anos, que entrou na universidade querendo ser pesquisadora. Que desde então fez algumas coisas para andar nessa direção (talvez até estejamos conseguindo). Que chegou até aqui, apesar de tudo, e que sabe melhor do que ninguém o que é o “tudo”.

Muito obrigada!

*Surely a love like mine and a hope like mine must
in time make some form of beauty spring to life!*

(Bram Stoker)

RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos pelos corantes altera a penetração da luz na água e apresenta riscos ao meio ambiente, relacionados à toxicidade e a potenciais efeitos cancerígenos para animais e seres humanos. Portanto, é imperativo desenvolver processos eficazes para a remoção desses contaminantes. Assim, este trabalho propôs o reaproveitamento do engaço de uva, um resíduo da indústria vitivinícola, na produção de um adsorvente compósito para remoção do corante catiônico safranina (SA) de matrizes aquosas. O resíduo foi associado ao poli(vinil álcool) (PVA), produzindo-se um material com proporção entre engaço de uva e PVA de 5:1, além de 6% m/m_{PVA} 10% de glicerol e 2% m/m_{PVA} de ácido cítrico, na forma de uma barra de 0,183 cm de espessura, cortada em quadrados de 1 cm². A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier evidenciou a contribuição do engaço de uva para a diversidade de grupos funcionais disponíveis na superfície do adsorvente, incluindo anéis aromáticos, grupos metóxi, hidroxilas e carbonilas. Por sua vez, a presença do PVA foi associada a um discreto aumento da estabilidade térmica do compósito em relação à biomassa, conforme indicado pelos resultados da análise termogravimétrica, bem como à maior suavidade da superfície e à possível obstrução de poros em comparação às partículas de engaço isoladas, de acordo com as micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo. O pH no ponto de carga zero determinado para o compósito foi de 4,02; portanto, a atração eletrostática entre as moléculas de SA e os grupos negativamente carregados presentes na superfície do adsorvente é favorecida em valores de pH > 4,02. O processo adsorptivo foi otimizado para um tempo de contato de 240 min, pH inicial natural da solução de corante (~5,9), massa de adsorvente de 600 mg, velocidade de agitação de 180 rpm e concentração inicial de SA de 195 mg L⁻¹, a 25 °C. Nessas condições, obteve-se capacidade de adsorção de 10,56 mg g⁻¹ e percentual de remoção de 65,03%. O estudo da cinética revelou melhor ajuste ao modelo reacional de Elovich, além de indicar a participação conjunta da difusão intrapartícula e da difusão externa no controle da cinética de adsorção. Quanto ao equilíbrio, obteve-se uma isoterma favorável, melhor representada pelo modelo de Sips. O estudo da termodinâmica classifica a adsorção como endotérmica, espontânea e física. O adsorvente também apresentou potencial para reutilização por pelo menos cinco ciclos, sendo regenerado com ácido acético 0,1 mol L⁻¹. O mecanismo de adsorção da SA pelo compósito foi atribuído à atuação conjunta da atração eletrostática e de diferentes interações intermoleculares, incluindo ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e interações π - π entre os sistemas aromáticos do adsorvente e da molécula de SA. Dessa forma, o compósito apresentou capacidade de adsorção de SA e reusabilidade, com maior facilidade de recuperação e reutilização (comparado à biomassa livre) e menor consumo de PVA (em relação ao uso de filmes adsorventes), além de promover o reaproveitamento de um resíduo agroindustrial.

Palavras-chave: adsorção, corantes, compósito, polímero, indústria vitivinícola.

ABSTRACT

The contamination of water resources with dyes alters light penetration and poses risks to the environment, due to toxicity and potential carcinogenic effects towards animals and humans. Thus, it is imperative to develop effective processes for removing these contaminants. Hence, this work proposes the reuse of grape stalks, a wine industry byproduct, in producing a composite adsorbent for removing safranin cationic dye (SA) from aqueous media. The stalks were blended with poly(vinyl alcohol) (PVA), producing a material with a 5:1 grape stalk-to-PVA ratio, 6% m/m_{PVA} 10% of glycerol, and 2% m/m_{PVA} of citric acid, as a 0.183 cm thickness bar, which was cut into 1 cm² squares. Fourier transform infrared spectroscopy demonstrated grape stalk contribution to functional group diversity on adsorbent surface, such as aromatic rings, methoxy groups, hydroxyls and carbonyls. In turn, the presence of PVA was associated with a slight improvement in the thermal stability of the composite relative to the raw biomass, as indicated by thermogravimetric analysis, as well as with a smoother surface and possible pore obstruction compared with isolated grape stalk particles, as observed in field-emission scanning electron microscopy micrographs. The point of zero charge (pH_{PCZ}) of the composite was determined to be 4.02. Accordingly, electrostatic attraction between SA molecules and negatively charged functional groups on the adsorbent surface is favored at pH values above 4.02. The adsorption process was optimized at a contact time of 240 min, the natural initial pH of the dye solution (~5.9), an adsorbent mass of 600 mg, an agitation speed of 180 rpm, and an initial SA concentration of 195 mg L⁻¹ at 25 °C. Under these conditions, an adsorption capacity of 10.56 mg g⁻¹ and a removal efficiency of 65.03% were achieved. Kinetic analysis showed that the adsorption process was best described by the Elovich model and suggested the combined contribution of intraparticle and external diffusion to the overall adsorption kinetics. The equilibrium isotherm was favorable and best represented by the Sips equation. Thermodynamic analysis revealed that the adsorption process was endothermic, spontaneous, and predominantly governed by physisorption. The adsorbent also demonstrated reusability potential for at least five cycles, regenerated with acetic acid 0.1 mol L⁻¹. The adsorption mechanism was attributed to the combined action of electrostatic attraction and multiple intermolecular interactions, including hydrogen bonding, van der Waals forces, and π - π interactions between the aromatic structures of the adsorbent and the SA molecules. Overall, the proposed composite exhibited adsorption capacity for SA and reusability, while offering easier recovery and reuse than the raw biomass, requiring substantially less PVA than adsorptive films, and promoting the valorization of an abundant agro-industrial byproduct.

Keywords: adsorption, dyes, composite, polymer, wine industry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Contaminação por corantes no Rio Capibaribe em Toritama (PE).....	32
Figura 2. Média da quantidade produzida de uvas no período de 2020-2022 (A) entre os estados brasileiros e (B) entre os municípios do Rio Grande do Sul.....	50
Figura 3. Estruturas das unidades siringila (A) e guaiacila (B) constituintes da lignina	55
Figura 4. Unidade de repetição do PVA.....	56
Figura 5. Fluxograma representativo da metodologia adotada neste trabalho	62
Figura 6. Molde utilizado na produção do adsorvente compósito	67
Figura 7. Representação esquemática da secagem do adsorvente compósito.....	67
Figura 8. Adsorvente compósito antes (A) e após o corte (B).	68
Figura 9. Fluxograma do processo de avaliação dos efeitos de condições experimentais na adsorção.....	74
Figura 10. Fluxograma do estudo de regeneração e reutilização do adsorvente compósito ...	83
Figura 11. Engaço de uva: (A) após a lavagem em água corrente, (B) após a secagem a 110 °C, (C) após a secagem a 50 °C, (D) seco a 110 °C e moído, e (E) seco a 50 °C e moído.....	86
Figura 12. Distribuição granulométrica do engaço de uva nas duas condições de secagem ..	88
Figura 13. Espectros de FTIR do engaço de uva seco a 50 °C e 110 °C após moagem	89
Figura 14. Curvas de TGA e DTG do engaço de uva seco a 50 °C e 110 °C após moagem ..	91
Figura 15. Imagens de MEV-FEG do engaço de uva seco a 50 °C (A e C) e 110 °C (B e D) após moagem, com magnificação de 1000× (A e B) e 20000× (C e D)	95
Figura 16. Espectros de FTIR do adsorvente compósito, engaço de uva e filme de PVA	97
Figura 17. Curvas de TGA e DTG do adsorvente compósito, engaço de uva e filme de PVA	100
Figura 18. Micrografias de MEV-FEG do compósito de PVA e engaço de uva, em vistas de superfície (A, D), secção transversal (B, E) e lateral (C, F).....	103

Figura 19. Imagens de MEV-FEG das partículas de engaço de uva (A) e da superfície do compósito (B).....	104
Figura 20. Determinação do pH _{pcz} do adsorvente compósito.....	106
Figura 21. Capacidade de adsorção de SA pelo adsorvente compósito em função do tempo	110
Figura 22. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA pelo adsorvente compósito em função do pH inicial do meio	115
Figura 23. pH final da solução de SA após o contato com o compósito, em função do pH inicial	117
Figura 24. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA pelo adsorvente compósito em função da massa de adsorvente.....	119
Figura 25. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA pelo adsorvente compósito em função da velocidade de agitação.....	122
Figura 26. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA pelo adsorvente compósito em função da concentração inicial de SA.....	124
Figura 27. Capacidade de adsorção de SA pelo adsorvente compósito em função do tempo nas diferentes concentrações iniciais de corante: (A) 65 a 110 mg L ⁻¹ e (B) 140 a 195 mg L ⁻¹ ...	127
Figura 28. Modelos cinéticos reacionais ajustados aos dados experimentais da adsorção de SA pelo compósito em função do tempo, sob diferentes concentrações iniciais do corante	130
Figura 29. Ajustes para o modelo de difusão intrapartícula na adsorção de SA pelo compósito	133
Figura 30. Isoterma de adsorção de SA pelo compósito e ajustes aos modelos de equilíbrio	135
Figura 31. Capacidade de adsorção de SA pelo adsorvente compósito em função do tempo nas diferentes temperaturas avaliadas.....	142

Figura 32. Gráfico de van't Hoff para a adsorção de SA pelo compósito	143
Figura 33. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA para o engaço de uva em pó em função do tempo	147
Figura 34. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA pelo filme de PVA em função do tempo	151
Figura 35. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA para o compósito, engaço de uva e filme de PVA em 360 min, considerando a mesma massa de adsorvente (600 mg)	154
Figura 36. Engaço de uva e filme de PVA antes e após a adsorção de SA	155
Figura 37. Espectros de FTIR dos adsorventes antes e após a adsorção de SA	156
Figura 38. Capacidade de adsorção de SA pelo adsorvente compósito e eficiência de dessorção de SA pelos solventes etanol e ácido acético glacial.....	159
Figura 39. Solventes etanol (à direita) e ácido acético glacial (à esquerda) após etapa de dessorção de SA do adsorvente compósito.....	160
Figura 40. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA pelo adsorvente compósito e eficiência de dessorção de SA pela solução de ácido acético glacial ao longo dos ciclos de adsorção e dessorção	163
Figura 41. Registros fotográficos do adsorvente compósito antes da adsorção (A-C), após a adsorção (D-F) e após os cinco ciclos de adsorção e dessorção de SA (G-I).....	166
Figura 42. Espectros de FTIR do adsorvente compósito antes da adsorção, após a adsorção e após cinco ciclos de adsorção e dessorção de SA	168
Figura 43. Representação esquemática do mecanismo de adsorção de SA pelo compósito.	169

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Classificação dos corantes quando ao meio de aplicação, além de suas principais propriedades e as classes químicas correspondentes.....	28
Quadro 2. Propriedades físico-químicas da SA	31
Quadro 3. Ocorrências de contaminação por corantes em amostras ambientais	35
Quadro 4. Desempenho de adsorventes à base de resíduos agroindustriais na remoção do corante SA de matrizes aquosas	46
Quadro 5. Exemplos encontrados na literatura de aplicação do engaço de uva na adsorção de corantes em matrizes aquosas.....	53
Quadro 6. Ensaios de caracterização utilizados para cada material analisado.....	69
Quadro 7. Equações dos modelos cinéticos reacionais de adsorção utilizados	76
Quadro 8. Equações de isothermas de adsorção utilizadas	79
Quadro 9. Comportamento de $q(t)$ conforme o tempo para diferentes adsorventes disponíveis na literatura.....	112
Quadro 10. Capacidade máxima de adsorção de SA, conforme isoterma de Langmuir, do adsorvente composto desenvolvido e de materiais similares	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Série de peneiras empregadas na análise granulométrica do engaço de uva	64
Tabela 2. Eventos de perda de massa para as amostras moídas de engaço de uva secas a 50 °C e 110 °C.	91
Tabela 3. Constantes cinéticas dos modelos reacionais da adsorção de SA pelo compósito nas diferentes concentrações iniciais de corante.....	129
Tabela 4. Constantes calculadas para os ajustes aos modelos de isoterma na adsorção de SA pelo compósito	136
Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos da adsorção da SA pelo compósito nas diferentes temperaturas avaliadas	144
Tabela 6. Massa e dimensões dos CPs de filme de PVA, e quantidades de adsorvente calculadas para os comparativos	150

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AD	Aranovich-Donohue
AgNP	Nanopartícula de prata
AM	Azul de metileno
ATR	Refletância total atenuada
b_1	Constante de equilíbrio da isoterma de BET
b_2	Constante de equilíbrio da isoterma de BET
$b_{2,AD}$	Constante de equilíbrio da isoterma de Aranovich-Donohue
BET	Brunauer, Emmett e Teller
C	Interseção da equação de difusão intrapartícula de Weber e Morris
c_0	Concentração de corante no tempo zero
c_d	Concentração de corante após a dessorção
c_e	Concentração de corante no equilíbrio
$c(t)$	Concentração de corante no instante t
CP	Corpo de prova
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DTG	Primeira derivada da curva termogravimétrica
E	Eficiência de dessorção

ETA	Estação de tratamento de água
$f(c_e)$	Equação de isoterma do tipo I não identificada
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
k_1	Constante cinética de pseudoprimeira ordem
k_2	Constante cinética de pseudossegunda ordem
k_c	Constante de equilíbrio
k_F	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich
k_{int}	Constante de velocidade de difusão intrapartícula
k_L	Constante de adsorção de Langmuir
k_S	Constante de equilíbrio de Sips
LAMAT	Laboratório de Materiais
LCMic	Laboratório Central de Microscopia
LEBIO	Laboratório de Engenharia e Bioprocessos
m_{ads}	Massa de adsorvente
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
n_2	Expoente da isoterma de Aranovich-Donohue
$1/n$	Parâmetro adimensional de intensidade de adsorção de Freundlich
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OF	Função objetivo

ONU	Organização das Nações Unidas
pH	Potencial hidrogeniônico
pH _{pcz}	pH no ponto de carga zero
PTFE	Politetrafluoretileno
PVA	Poli(vinil álcool)
q	Capacidade de adsorção
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
$q_{i, calc}$	Valores calculados de $q(t)$ e q_e
$q_{i, exp}$	Valores experimentais de $q(t)$ e q_e
q_m	Capacidade de adsorção de monocamada
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção calculada pela isoterma de Langmuir
q_{medio}	Média aritmética dos valores experimentais de $q(t)$ e q_e
q_{ms}	Capacidade máxima de adsorção calculada pela isoterma de Sips
q_{ref}	Capacidade de adsorção no mais longo tempo de contato
$q(t)$	Capacidade de adsorção no instante t
R	Constante universal dos gases
R^2	Coeficiente de determinação
%R	Percentual de remoção
R_E	Parâmetro adimensional de proximidade com o equilíbrio
R_L	Fator de separação

SA	Safranina
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta
v	Velocidade de agitação
V	Volume
VC	Vermelho Congo
Vis	Visível
α	Taxa inicial de adsorção
β	Constante relacionada ao grau de cobertura da superfície e energia de ativação
β_s	Expoente da isoterma de Sips
ΔG_{ads}°	Variação da energia livre de Gibbs de adsorção padrão
ΔH_{ads}°	Variação de entalpia de adsorção padrão
ΔpH	Variação de pH
ΔS_{ads}°	Variação de entropia de adsorção padrão
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	OBJETIVOS.....	25
1.1.1	Objetivo geral	25
1.1.2	Objetivos específicos.....	25
2	REFERENCIAL TEÓRICO	26
2.1	CORANTES	26
2.1.1	Safranina	30
2.1.2	Contaminação dos recursos hídricos por corantes.....	32
2.2	REMOÇÃO DE CORANTES EM MATRIZES AQUOSAS	37
2.2.1	Métodos biológicos	37
2.2.2	Métodos químicos	39
2.2.3	Métodos físicos.....	41
2.3	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA ADSORÇÃO DE CORANTES	43
2.3.1	Engaço de uva como adsorvente para corantes	49
2.4	O POLI(VINIL ÁLCOOL) NA ADSORÇÃO DE CORANTES	55
3	METODOLOGIA	61
3.1	MATERIAIS	62
3.2	OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DO ENGAÇO DE UVA	63
3.3	PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE COMPÓSITO	64
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE COMPÓSITO E PRECURSORES.....	68

3.4.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	69
3.4.2	Análise termogravimétrica	70
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo.....	70
3.4.4	Área superficial específica e tamanho de poros.....	70
3.4.5	pH no ponto de carga zero.....	71
3.5	ESTUDO DA ADSORÇÃO DE SAFRANINA PELO COMPÓSITO	72
3.5.1	Efeitos das condições experimentais sobre o desempenho adsorativo do compósito	73
3.5.2	Cinética de adsorção	75
3.5.3	Equilíbrio de adsorção	78
3.5.4	Termodinâmica de adsorção	80
3.5.5	Comparação do desempenho adsorativo com os precursores.....	81
3.5.6	Regeneração e reutilização do adsorvente	82
3.5.6.1	Escolha do solvente para extração da SA.....	84
3.5.6.2	Ciclos de adsorção e dessorção	85
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
4.1	PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO ENGAÇO DE UVA	86
4.1.1	Caracterização química	89
4.1.2	Caracterização térmica.....	90
4.1.3	Caracterização morfológica.....	94

4.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE COMPÓSITO E SEUS PRECURSORES	96
4.2.1	Avaliação química	96
4.2.2	Avaliação térmica.....	99
4.2.3	Avaliação morfológica.....	102
4.2.5	Avaliação física	105
4.3	ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO PARA A DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS INICIAIS	107
4.4	EFEITOS DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SOBRE O DESEMPENHO ADSORTIVO DO COMPÓSITO	109
4.4.1	Tempo de contato	110
4.4.2	pH inicial do meio.....	114
4.4.3	Massa de adsorvente	118
4.4.4	Velocidade de agitação.....	121
4.4.5	Concentração inicial de safranina.....	123
4.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	126
4.6	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	134
4.7	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	141
4.8	COMPARAÇÃO COM O DESEMPENHO ADSORTIVO DOS PRECURSORES .	146
4.8.1	Adsorção de safranina pelo engaço de uva	146
4.8.2	Adsorção de safranina pelo filme de PVA.....	150
4.8.3	Caracterização dos adsorventes após adsorção de safranina.....	155

4.9	REGENERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DO ADSORVENTE	158
4.9.1	Determinação do solvente para extração de safranina	159
4.9.2	Experimentos de adsorção e dessorção	162
4.9.3	Caracterização do adsorvente compósito após a dessorção	165
4.10	MECANISMO PROPOSTO PARA A ADSORÇÃO DE SAFRANINA PELO COMPÓSITO.....	169
5	CONCLUSÃO	171
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	174
	REFERÊNCIAS	176
	APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DA FORMULAÇÃO DO COMPÓSITO	203
	APÊNDICE B – ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO	204
	APÊNDICE C – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS NA QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES	206
	APÊNDICE D – ESPECTROS DE FTIR DOS COMPONENTES ISOLADOS DO COMPÓSITO	208

1 INTRODUÇÃO

A garantia de acesso à água potável é uma preocupação global, compartilhada por cientistas e autoridades, e está inserida nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU). Nesse contexto, o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de efluentes e a mitigação da liberação de produtos químicos perigosos nos corpos hídricos são ações fundamentais para alcançar o *ODS nº 6 – Água potável e saneamento* (ONU Brasil, s. d.).

O uso da água pelas indústrias corresponde a aproximadamente 20% do consumo global, superado apenas pela agricultura (UNESCO, 2024), de modo que o tratamento dos efluentes industriais é essencial para preservar a integridade dos recursos hídricos. Contudo, muitos contaminantes apresentam elevada persistência, sendo difíceis de remover e causando efeitos adversos mesmo em concentrações muito baixas (Sharma; Sharma; Soni, 2021). Dentre estes, destacam-se os corantes que, devido às suas estruturas químicas complexas e baixa biodegradabilidade (Kishor *et al.*, 2021), podem ser detectados até mesmo em efluentes já tratados. Em alguns casos, esses compostos são descartados diretamente nos corpos d'água receptores, agravando a poluição ambiental (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020).

Os corantes formam uma categoria diversificada de compostos, com mais de 100.000 variedades disponíveis comercialmente (Arora, 2014). Quando presentes nos ecossistemas aquáticos, esses compostos afetam a penetração da luz na água, comprometendo processos como a fotossíntese (Moorthy *et al.*, 2021). Além disso, muitos corantes apresentam toxicidade para os organismos aquáticos e podem se acumular ao longo da cadeia alimentar, aumentando os riscos ecológicos e à saúde (Belpaire *et al.*, 2015). Os efeitos adversos variam de acordo com os organismos expostos e as características específicas dos corantes, sendo que a toxicidade pode ser intensificada pela interação entre diferentes corantes no ambiente (Tkaczyk;

Mitrowska; Posyniak, 2020). Além disso, estudos realizados com animais indicam, ainda, que o consumo de água contaminada por corantes pode estar associado a efeitos carcinogênicos em seres humanos (Lima *et al.*, 2007).

Dessa forma, torna-se evidente a necessidade de desenvolver técnicas eficientes para a remoção de corantes e outros contaminantes. Entre os métodos disponíveis para essa aplicação, destacam-se os processos oxidativos avançados, os métodos eletroquímicos, a degradação assistida por enzimas, o uso de algas, fungos e bactérias, os processos de separação por membranas e a adsorção (Al-Tohamy *et al.*, 2022). A adsorção, em particular, apresenta vantagens como simplicidade operacional, baixo custo (Periyasamy, 2024) e robustez frente à presença de substâncias tóxicas no meio, especialmente quando comparada aos métodos biológicos (Al-Tohamy *et al.*, 2022). Além disso, o uso de biomassa proveniente de resíduos domésticos e agrícolas como adsorventes tem demonstrado eficácia na remoção de diversos contaminantes, devido à sua alta disponibilidade e biodegradabilidade (Periyasamy, 2024). Essa abordagem constitui uma alternativa sustentável, ao reduzir os custos do processo de adsorção e possibilitar a geração de produtos de valor agregado a partir de resíduos.

O engaço de uva é um resíduo agroindustrial amplamente disponível no estado do Rio Grande do Sul em virtude da expressiva produção de uvas, sucos, vinhos e espumantes (Protas; Lazzarotto; Machado, 2024). Esse resíduo, que corresponde ao esqueleto lenhoso do cacho de uva, é gerado em grandes quantidades durante o período da vindima, sendo frequentemente descartado sob os parreirais (Cancelli *et al.*, 2020). No entanto, o reaproveitamento do engaço tem sido explorado para diversas aplicações, incluindo processos de fermentação (Atatoprak *et al.*, 2022), reforço mecânico em compósitos (Nanni *et al.*, 2021) e adsorção de íons metálicos (Miralles *et al.*, 2008), fármacos e corantes (Nurchi *et al.*, 2019).

Uma abordagem promissora para viabilizar a aplicação da biomassa é sua incorporação em uma matriz polimérica (Zhang; Li; Li, 2015), como exemplo o poli(vinil álcool) (PVA). Essa estratégia não apenas aumenta a eficiência do polímero puro, mas também oferece vantagens operacionais significativas, como maior facilidade na separação, recuperação e reutilização do material adsorvente (Safa; Bhatti, 2011).

O PVA é um polímero atóxico, biodegradável e altamente hidrofílico (Nagarkar; Patel, 2019), amplamente estudado para aplicações no tratamento de águas. Suas principais utilizações incluem processos de separação por membranas (Raota *et al.*, 2024) e adsorção (Radoor *et al.*, 2022). Embora o PVA puro já demonstre capacidade adsortiva para corantes (Umoren; Etim; Israel, 2013), grande parte dos estudos recentes busca aprimorar essa propriedade por meio de modificações ou pela incorporação de aditivos, como biomassas de origem agroindustrial, aumentando sua eficiência e ampliando suas aplicações.

Dentro desse contexto, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver um adsorvente compósito à base de engaço de uva e PVA, destinado à remoção de corantes de matrizes aquosas, e avaliar seu desempenho adsortivo utilizando o corante catiônico safranina (SA) como contaminante modelo. A proposta visa não apenas contribuir para a mitigação da poluição hídrica causada por corantes industriais, mas também promover o reaproveitamento de resíduos agroindustriais em uma abordagem sustentável, alinhada aos princípios da economia circular e aos ODS relacionados à gestão de recursos hídricos e à redução de resíduos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar um adsorvente compósito à base de engaço de uva e PVA, e avaliar seu desempenho na remoção do corante SA de matrizes aquosas.

1.1.2 Objetivos específicos

Para que o objetivo geral desse trabalho fosse alcançado, delinearão-se os seguintes objetivos específicos:

- a) otimizar a formulação e o processo produtivo do adsorvente, buscando maximizar o desempenho, a facilidade de operação e a economia de recursos;
- b) avaliar a composição química, estabilidade térmica e morfologia do adsorvente compósito por meio da sua caracterização em comparação com os precursores isolados (engaço de uva e filme de PVA);
- c) avaliar a influência de parâmetros experimentais (massa de adsorvente, velocidade de agitação, tempo de contato, pH do meio e concentração inicial de SA) sobre o processo de adsorção;
- d) investigar o equilíbrio de adsorção por meio da construção e interpretação de isotermas, bem como da avaliação do ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, BET e Aranovich-Donohue;
- e) avaliar a cinética de adsorção com base nos modelos reacionais de Elovich, de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, e no modelo de difusão intrapartícula;
- f) investigar o comportamento da adsorção em função da temperatura, bem como sua espontaneidade e natureza das interações entre adsorvente e adsorvato, por meio do cálculo das principais constantes termodinâmicas: variação de entalpia padrão de adsorção (ΔH_{ads}°),

variação de entropia padrão de adsorção (ΔS_{ads}°) e variação da energia livre de Gibbs padrão de adsorção (ΔG_{ads}°);

g) estudar a contribuição dos precursores para o processo de adsorção da SA pelo compósito, bem como o impacto da operação sobre a estrutura dos materiais, por meio de experimentos de adsorção e posterior caracterização;

h) avaliar a viabilidade de regeneração e reutilização do material adsorvente, por meio do estudo de adsorção e dessorção;

i) propor um mecanismo de adsorção da SA pelo compósito desenvolvido.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O referencial teórico abordará a temática dos corantes, com ênfase no corante SA, contemplando suas definições, classificações e os impactos adversos associados à sua presença em diferentes compartimentos ambientais. Na sequência, serão discutidos os principais métodos de tratamento de efluentes voltados à remoção desses compostos. Adicionalmente, será explorado o uso de resíduos agroindustriais como adsorventes, com destaque para o engaço de uva. Por fim, será demonstrado o potencial do PVA como material adsorvente no tratamento de matrizes aquosas contendo corantes.

2.1 CORANTES

Os corantes são compostos caracterizados por uma cor definida, que resulta de sua estrutura química, sendo amplamente utilizados para colorir substratos com os quais possuem afinidade (Gürses *et al.*, 2016). Sua aplicação ocorre por meio de soluções líquidas, nas quais o corante deve ser, no mínimo, parcialmente solúvel, além de apresentar afinidade específica

com o substrato a ser colorido (Zollinger, 1991). A classificação desses compostos pode ser feita com base na sua estrutura química (cromógenos) ou nos métodos de aplicação (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020).

Os cromógenos correspondem ao conjunto formado pelos cromóforos, auxocromos e antiauxocromos. O cromóforo é a estrutura responsável pela absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), o que ocorre especialmente devido às transições eletrônicas em sistemas conjugados de ligações duplas. Essas estruturas são responsáveis pela coloração apresentada pelo corante. Os auxocromos e antiauxocromos, por sua vez, atuam como doadores e receptores de elétrons, contribuindo para o deslocamento da absorção do corante dentro do espectro visível (Zollinger, 1991).

Desse modo, ao utilizar os cromógenos como critério de classificação, destacam-se os seguintes grupos principais: acridina, antraquinona, azo, azina, difenilmetano, indigoide, metina, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, tiazina, trifenilmetano e xanteno (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020). Por outro lado, com base nos meios de aplicação, os corantes podem ser classificados como ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos e à cuba (Gürses *et al.*, 2016; Periyasamy, 2024). O **Quadro 1** apresenta essas categorias de aplicação, juntamente com suas respectivas classes químicas.

Os corantes são utilizados no tingimento de produtos como tecidos, couro e papel (Malekbala *et al.*, 2012). A indústria têxtil é a principal geradora de efluentes contaminados por corantes, sendo responsável por 55% dos lançamentos desse tipo. Além disso, estima-se que cerca de 200.000 toneladas de corantes sejam desperdiçadas anualmente devido à ineficiência dos processos de coloração têxtil (Islam *et al.*, 2023).

Quadro 1. Classificação dos corantes quando ao meio de aplicação, além de suas principais propriedades e as classes químicas correspondentes
(continua)

Categoria	Propriedades	Classes químicas	Exemplos	Referências
Ácidos	• Usualmente disponíveis como sais de sódio, os quais apresentam boa solubilidade; • Apresentam grupos ácidos na molécula, como o sulfônico e o carboxílico; • Cores geralmente brilhantes; • Resistência à luz e à lavagem variam conforme estrutura química.	Azo	Laranja ácido 7	Muthukumar; Sargunamani; Selvakumar, 2005
		Antraquinona	Azul ácido 260	Farzana <i>et al.</i> , 2025
		Trifenilmetano	Violeta ácido 17	Sharma <i>et al.</i> , 2004
		Nitro	Amarelo ácido 24	Gürses <i>et al.</i> , 2016
		Nitroso	Verde de naftol B	Bartošová <i>et al.</i> , 2017
Básicos	• Carga positiva resulta geralmente da presença do cátion amônio na estrutura; • Catiônicos: quando dissociados em água, o cátion corresponde à porção colorida; • Solúveis em água; • Apresentam baixa resistência da cor na maioria das fibras.	Hemicianina	DHEASPBBr-C2	Zhang <i>et al.</i> , 2015
		Cianina	Pseudoisocianina	Miyamoto <i>et al.</i> , 2000
		Difenilmetano	Amarelo básico 2	Souza <i>et al.</i> , 2018
		Azo	Vermelho básico 46	Deniz; Saygideger, 2011
		Antraquinona	Azul básico 47	Maleš <i>et al.</i> , 2020
		Azina	Safranina	Ogugbue; Sawidis; Oranusi, 2012
Diretos	• Maior grupo de corantes; • Solúveis em água; • O processo de tingimento é simples e não requer o uso de mordente^a; • Possuem elevada massa molar, quando comparados às outras classes;	Mais de um grupo azo (diazo, triazo)	Amarelo direto 4	Garcia-Segura <i>et al.</i> , 2012
		Estilbeno	Laranja direto 15	Kwok <i>et al.</i> , 2017
		Ftalocianina	Azul direto 86	Cardoso; Bessegato; Zanoni, 2016

(conclusão)

	• Possibilitam elevada substantividade^b e grau de exaustão^c.	Oxazina	Azul direto 106	Lesjak <i>et al.</i> , 2014
Dispersos	• Insolúveis em água; • Não iônicos; • Aplicados na forma de dispersão aquosa; • Utilizados no tingimento de fibras hidrofóbicas.	Azo	Vermelho disperso 354	Neamtu <i>et al.</i> , 2004
		Antraquinona	Azul disperso 3	Harrington-Brock <i>et al.</i> , 1991
		Nitro	Amarelo disperso 1	Gürses <i>et al.</i> , 2016
Reativos	• Contêm na estrutura grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com os substratos; • Solúveis em água, geralmente devido à presença de grupos ácido sulfônico na molécula; • Possuem alta resistência à umidade, cores brilhantes e grande variedade de tons.	Azo	Laranja 16	Chittal <i>et al.</i> , 2019
		Antraquinona	Azul reativo 19	Arshad <i>et al.</i> , 2020
		Ftalocianina	Azul reativo 21	Gürses <i>et al.</i> , 2016
		Formazana	Azul reativo 220	Atav <i>et al.</i> , 2025
À cuba	• Insolúveis em água; • São reduzidos em meio alcalino à forma leuco, que é solúvel em água, e uma vez difundida na fibra é novamente oxidada à forma insolúvel; • Apresentam boa resistência à lavagem e à luz.	Oxazina	Azul reativo 198	Panswad; Luangdilok, 2000
		Indigoide	<i>Vat blue 35</i>	Burkinshaw; Jeong; Chun, 2013
		Antraquinona	<i>Vat green 1</i>	Li <i>et al.</i> , 2019

Fonte: adaptado de Gürses *et al.* (2016) e Periyasamy, 2024

Nota: ^a o mordente é uma substância aplicada às fibras para aumentar sua afinidade com o corante (Gürses *et al.*, 2016); ^b a substantividade refere-se à medida da atração entre o corante e o substrato (Alves, 2021); ^c o grau de exaustão indica a porcentagem do corante que pode ser transferida do banho de tingimento para o substrato (Manea; Berteia; Berteia, 2019).

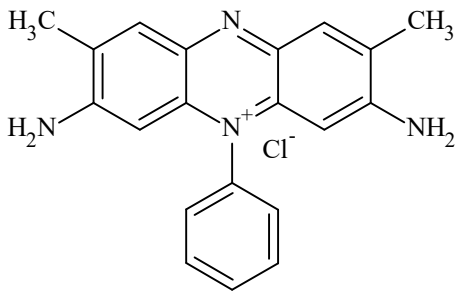
Outras áreas de aplicação incluem a indústria farmacêutica (Šuleková *et al.*, 2017), cosmética (Guerra; Llompart; Garcia-Jares, 2018) e de alimentos (Oplatowska-Stachowiak; Elliott, 2017), visando tornar os produtos mais atraentes aos consumidores. No setor biomédico, esses compostos também desempenham um papel crucial, sendo empregados no diagnóstico de infecções (como por exemplo na identificação de bactérias Gram-positivas), além de atuarem como fármacos e antissépticos (Wainwright, 2008; Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020).

2.1.1 Safranina

A SA (também conhecida como safranina-T, safranina-O ou vermelho básico 2) é um corante azina catiônico sintético, solúvel em água. Em sua forma sólida, apresenta-se como um pó de coloração marrom-escuro (PUBCHEM, 2024), adquirindo um tom avermelhado quando em solução aquosa. Há também fornecedores do corante que reportam a apresentação do produto como um pó de coloração verde-escuro (ChemSupply Australia, 2023; Glentham, s.d.; Bioshop, 2024).

Esse corante apresenta várias aplicações, sendo utilizado no tingimento de papel, lã, algodão, seda e couro. Além disso, desempenha um papel importante em áreas como citologia, histologia e bacteriologia (Hussain; Halboos, 2020; Gupta *et al.*, 2011; Malekbala *et al.*, 2012). No **Quadro 2** são mostradas algumas das propriedades físico-químicas da SA.

Quadro 2. Propriedades físico-químicas da SA

Estrutura química	
Aparência do sólido (Hangzhou Emperor Chemical Co., Ltd., s. d.)	
Fórmula molecular	$C_{20}H_{19}N_4 \cdot Cl$
Massa molecular	350,84 g mol ⁻¹
Solubilidade em água a 20 °C	50,0 g L ⁻¹

Fonte: adaptado de Januário *et al.* (2022)

A contaminação de águas por corantes, como a SA, está associada a potenciais impactos diversos ao meio ambiente e à saúde humana, discutidos com maior profundidade na Seção 2.1.2. Entretanto, estudos que abordam especificamente os efeitos decorrentes da contaminação por SA ainda são escassos. Um exemplo é o trabalho de Rejniak e Piotrowska (1966), que investigaram os efeitos da exposição de raízes de cebola a soluções aquosas de SA em diferentes concentrações. Após cinco dias de exposição, os autores observaram um número superior de divisões celulares anormais em comparação ao grupo controle (mantido em água destilada), comportamento semelhante ao demonstrado por compostos cancerígenos. Além disso, o contato direto com esse corante pode causar irritações na pele e nos olhos, com risco de danos oculares permanentes (PUBCHEM, 2024).

2.1.2 Contaminação dos recursos hídricos por corantes

A contaminação por corantes ocorre principalmente pelo lançamento de efluentes não tratados diretamente nos corpos hídricos receptores (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020). Um exemplo é o caso ilustrado pela **Figura 1**, que mostra um trecho do Rio Capibaribe, localizado no município de Toritama (PE), contaminado por corantes. A alteração na cor da água foi provocada pelo lançamento de efluentes contaminados por fábricas de *jeans* da região (G1, 2017).

Figura 1. Contaminação por corantes no Rio Capibaribe em Toritama (PE)



Fonte: G1 (2017)

Além disso, em virtude das estruturas complexas e da baixa biodegradabilidade (Kishor *et al.*, 2021), mesmo após o tratamento dos efluentes, a contaminação pode persistir. Além das indústrias que utilizam corantes em seus processos, outras fontes de poluição incluem o esgoto doméstico e hospitalar, devido ao descarte de produtos como tintas para cabelo, medicamentos,

cosméticos e produtos químicos de uso doméstico. A aquicultura também representa uma fonte significativa de contaminação: certos corantes são empregados como medicamentos veterinários e desinfetantes nos sistemas de criação dos peixes, e com frequência são descartados ilegalmente nos corpos hídricos (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020).

Os efluentes contendo corantes causam inúmeros efeitos adversos, tanto ao meio ambiente quanto à saúde humana. Além do impacto estético causado pela poluição visual (Gupta *et al.*, 2011), esses compostos prejudicam a penetração da luz nos corpos hídricos, comprometendo a fotossíntese e inibindo o crescimento de macro e microalgas (Adomas *et al.*, 2020; Moorthy *et al.*, 2021). A presença de corantes também pode alterar parâmetros fundamentais da qualidade da água, tais como o pH, a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO) e o teor de sólidos suspensos. Como matéria orgânica, os corantes são consumidos pelas bactérias, o que interfere nos processos de reprodução desses micro-organismos e no consumo de gás oxigênio, reduzindo sua disponibilidade nos ambientes aquáticos (Berradi *et al.*, 2019).

Quando ingeridos pelos peixes, os corantes podem ser convertidos a metabólitos tóxicos que se acumulam nos tecidos, podendo prejudicar também seus predadores (Gharavinaikhjavani *et al.*, 2023). Além disso, a poluição por corantes pode afetar o crescimento desses animais, uma vez que o aumento na concentração de sólidos suspensos interfere na passagem de água pelas guelras, prejudicando as trocas gasosas (Al-Tohamy *et al.*, 2022).

O solo também pode ser contaminado, principalmente por meio da lixiviação, derramamentos acidentais e pelo uso de água contaminada na irrigação (Markandeya; Mohan; Shukla, 2022). Os efeitos dessa contaminação incidem sobre a fertilidade do solo, uma vez que podem ocorrer distúrbios no equilíbrio de sua microbiota. Como consequência, as plantas

podem ser prejudicadas por impactos na germinação e crescimento (Arshad; Imran; Ashraf, 2020; Al-Tohamy *et al.*, 2022).

A toxicidade dos corantes varia, mesmo dentro de uma mesma classe, dependendo da espécie de animal avaliada. Além disso, muitas vezes os corantes são aplicados como uma mistura de diferentes classes químicas, que podem apresentar efeitos tóxicos distintos dos observados na utilização de corantes isolados (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020). Estudos indicam uma correlação entre o consumo de água contaminada por corantes azo e o desenvolvimento de câncer de colón em ratos, o que levanta preocupações acerca dos potenciais riscos à saúde humana decorrentes da exposição crônica a esses contaminantes (Lima *et al.*, 2007). Em outro exemplo, o consumo do corante alimentício tartrazina por peixes provocou mudanças patológicas no intestino e fígado destes animais, além de afetar negativamente sua microbiota intestinal e alterar o estado de estresse oxidativo. Os resultados encontrados nos peixes são similares aos reportados em outros trabalhos desenvolvidos com roedores, sugerindo potenciais efeitos sobre a saúde humana (Wu *et al.*, 2021).

Estudos já identificaram a presença de corantes em amostras ambientais, como água de rios e lagos, água destinada ao consumo humano, solos e peixes. No **Quadro 3** são apresentados exemplos dessas ocorrências, dentre os quais destacam-se os trabalhos de Carneiro *et al.* (2010) e Vacchi *et al.* (2017), que quantificaram corantes no estado de São Paulo, um dos maiores polos têxteis do Brasil. Carneiro e colaboradores identificaram corantes azo em amostras de água do Ribeirão dos Cristais (um receptor de efluentes têxteis), bem como na água do mesmo rio após tratamento realizado pela estação de tratamento de água (ETA), que se localiza a 6 km do ponto de lançamento do efluente e fornece água à população local. Os corantes estavam presentes na água tanto antes quanto após o tratamento, apontando para a ineficiência da remoção durante o tratamento da água.

Quadro 3. Ocorrências de contaminação por corantes em amostras ambientais

Matriz	Local	Classe	Corante	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
Águas superficiais	Água do Ribeirão dos Cristais (São Paulo, Brasil)	Azo	Azul disperso 373	0,06490	Carneiro <i>et al.</i> , 2010
			Laranja disperso 37	0,39700	
			Violeta disperso 93	0,01180	
Águas para consumo humano	Estação de tratamento de água (São Paulo, Brasil)		Azul disperso 373	0,00165	
			Laranja disperso 37	0,00886	
			Violeta disperso 93	0,00305	
Sedimentos	Ribeirão dos Cristais (São Paulo, Brasil)		Azul disperso 373	0,04100	Chiang; Wang; Ding, 2012
			Laranja disperso 37	0,02740	
			Violeta disperso 93	0,00338	
Águas superficiais	Condado de Taichung (Taiwan)	Xanteno	Rodamina B	0,0048	Zhang <i>et al.</i> , 2012
			Rodamina 6G	0,0013	
Águas superficiais	Dong Lin (província de Zhejiang, China)	Trifenilmetano	Verde malaquita	0,200	Vacchi <i>et al.</i> , 2017
			Violeta cristal	0,049	
Águas superficiais	Rio Piracicaba (São Paulo, Brasil)	Azo	Azul disperso 373	3,13	
			Vermelho disperso 1	0,11	
			Violeta disperso 93	6,81	
			Amarelo disperso 3	0,03	
	Ribeirão Quilombo (São Paulo, Brasil)		Azul disperso 373	1,38	
			Laranja disperso 30	0,14	
			Vermelho disperso 1	0,09	Reyns <i>et al.</i> , 2014
			Violeta disperso 93	2,81	
			Amarelo disperso 3	0,01	
Peixes (enguia)	Rios, lagos e canais (região de Flandres, Bélgica)	Trifenilmetano	Verde malaquita	0,0095 ($\mu\text{g g}^{-1}$)*	

Fonte: adaptado de Tkaczyk, Mitrowska e Posyniak (2020)

Nota: * a concentração reportada refere-se à maior concentração determinada no estudo, que corresponde à soma do verde malaquita e de seu principal metabólito, o leu co-verde malaquita.

O trabalho de Vacchi *et al.* (2017), por outro lado, investigou a presença de corantes em águas superficiais na cidade de Americana, em São Paulo. Foram coletadas amostras do Rio Piracicaba, à jusante da saída de uma estação de tratamento de efluentes têxteis, e no ponto de afluência com o Ribeirão Quilombo, além de amostras deste último, que também recebe lançamentos de efluentes têxteis. A avaliação foi conduzida com quatro amostragens no período entre abril e outubro de 2013. Seis dos nove corantes selecionados foram identificados nas amostras de água pelo menos uma vez durante o estudo. Além disso, foi observado que a contaminação se intensificou durante o período de seca. Os resultados com maior variedade e concentração de corantes ocorreram na coleta de agosto, cujos dados são reportados no **Quadro 3**.

De forma análoga aos trabalhos anteriormente citados, o estudo de Chiang, Wang e Ding (2012) também aponta para a ineficiência do tratamento de efluentes contendo corantes, resultando na contaminação dos corpos hídricos receptores. A presença dos corantes rodamina B e rodamina 6G foi detectada em amostras da água de um rio, coletadas a 500 m do ponto de lançamento de efluentes de uma indústria de detergentes em Taiwan.

O verde malaquita e o violeta cristal são utilizados como antifúngicos e antiparasitários de baixo custo na aquicultura, embora seu uso já tenha sido proibido em vários países, devido aos efeitos carcinogênicos e mutagênicos. O trabalho de Zhang *et al.* (2012) avaliou a presença desses dois corantes em água de tanques para criação de tartarugas, bem como na corrente de saída de uma estação de tratamento. Em ambos os casos, os contaminantes permaneceram na água após o tratamento. Reyns *et al.* (2014) também detectaram a presença de verde malaquita no tecido muscular de enguias selvagens provenientes da região de Flandres, na Bélgica. A concentração reportada no

Quadro 3 refere-se à maior concentração determinada no estudo, correspondendo à soma de verde malaquita e leuco-verde malaquita (seu principal metabólito).

Diante da comprovada presença desses contaminantes em diversos compartimentos ambientais, bem como seus potenciais efeitos adversos sobre ecossistemas aquáticos e terrestres e sobre a saúde humana, torna-se fundamental o desenvolvimento e aplicação de métodos eficazes para sua remoção.

2.2 REMOÇÃO DE CORANTES EM MATRIZES AQUOSAS

O tratamento de efluentes contendo corantes por métodos tradicionais é desafiador, devido à alta solubilidade em água e resistência à degradação (Periyasamy, 2024). Como resultado, tais tratamentos muitas vezes não são eficazes, o que é evidenciado pela presença desses compostos em amostras de efluentes tratados (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020). Os métodos avançados de tratamento de efluentes são comumente classificados em três categorias: biológicos, químicos e físicos. Em algumas situações, a associação entre esses métodos é recomendada para maximizar a eficiência do processo e atender às particularidades de diferentes tipos de efluentes. A seguir, serão detalhadas as principais características de cada um desses métodos.

2.2.1 Métodos biológicos

Os métodos biológicos destacam-se como alternativas ambientalmente amigáveis e de baixo custo, baseando-se na decomposição de contaminantes mediada por micro-organismos (Srivastava *et al.*, 2022). Em comparação aos métodos físicos e químicos, esses processos geram menores volumes de lodo, requerem menos reagentes e demandam menos energia, contribuindo para maior sustentabilidade. Ademais, são capazes de

promover a completa mineralização de corantes, transformando-os em dióxido de carbono e água (Periyasamy, 2024).

Apesar dessas vantagens, os métodos biológicos apresentam algumas limitações, como a necessidade de longos períodos de tratamento, grandes áreas para instalação, e susceptibilidade a compostos químicos tóxicos (Srivastava *et al.*, 2022). A remoção de contaminantes pode ser conduzida em condições aeróbias, resultando na produção de biomassa, água e dióxido de carbono, ou em condições anaeróbias, que geram metano como subproduto (Al-Tohamy *et al.*, 2022).

As enzimas, especialmente as azorredutases, têm sido amplamente empregadas em condições aeróbias devido à sua capacidade de reduzir corantes azo, gerando intermediários que podem ser degradados por micro-organismos no mesmo ambiente (Srivastava *et al.*, 2022). Enzimas oxidativas, como peroxidases e lacases, também desempenham um papel importante nesse contexto, convertendo contaminantes em compostos insolúveis que podem ser posteriormente separados por floculação (Al-Tohamy *et al.*, 2022; Periyasamy, 2024).

No entanto, um desafio associado ao uso de enzimas é a formação de intermediários mais tóxicos do que os contaminantes originais, como aminas aromáticas e fenóis, que pode ser mitigado pela combinação de duas ou mais enzimas oxidorredutases que atuam de forma complementar para convertê-los em produtos insolúveis e menos nocivos (Mishra; Maiti, 2019). As enzimas também podem ser imobilizadas, o que promove maior estabilidade frente às condições ambientais, facilita sua recuperação e reutilização, e possibilita uma maior variedade em projetos de biorreatores (Homaie *et al.*, 2013).

As bactérias apresentam a vantagem de promover a degradação mais rápida dos contaminantes (Srivastava *et al.*, 2022), além de exibirem maiores taxas de crescimento em comparação a outros micro-organismos (Periyasamy, 2024). Por outro lado, os fungos são especialmente eficazes na descoloração de uma ampla variedade de corantes. Em particular, as leveduras destacam-se por sua maior resistência a condições ambientais adversas, sendo capazes de tolerar ambientes altamente impactados (Al-Tohamy *et al.*, 2022).

Os micélios fúngicos também desempenham um papel importante, pois possuem a capacidade de solubilizar substratos insolúveis e produzir catalisadores enzimáticos extracelulares que promovem a degradação dos contaminantes (Periyasamy, 2024). As algas, por sua vez, apresentam um grande potencial para bio sorção, devido à sua elevada área superficial. Além disso, elas podem atuar como coagulantes naturais na remoção de corantes em soluções aquosas (Sivalingam; Gopal, 2023). Essa diversidade de micro-organismos amplia as possibilidades de aplicação dos métodos biológicos no tratamento de efluentes, adaptando-os às diferentes necessidades e condições de operação.

2.2.2 Métodos químicos

Os métodos químicos, embora altamente eficazes, geralmente apresentam os custos mais elevados devido às despesas com consumo de energia, equipamentos e reagentes químicos. Dentre eles, os processos oxidativos avançados se destacam como os mais utilizados para a descoloração de efluentes, sendo amplamente reconhecidos pela eficiência na remoção de corantes (Cardoso; Bessegato; Zanoni, 2016).

Esses processos baseiam-se na formação de espécies oxidativas, como radicais hidroxila, que atuam como oxidantes de alta reatividade, permitindo a rápida remoção

dos corantes sem geração significativa de lodo (Al-Tohamy *et al.*, 2022). Além disso, outros métodos incluem o uso de radicais sulfato, processos baseados em radiação UV, reações de Fenton e tratamentos com ozônio, ampliando as opções disponíveis para o tratamento de efluentes (Periyasamy, 2024). Apesar da versatilidade e ótimo desempenho, esses métodos possuem limitações importantes, como o elevado custo de energia e o potencial de gerar subprodutos tóxicos durante o processo de oxidação, exigindo um controle rigoroso e medidas complementares para minimizar os impactos ambientais (Araújo *et al.*, 2016).

As técnicas de degradação eletroquímica, assim como os métodos químicos mencionados anteriormente, apresentam a vantagem de não gerar lodo. Além disso, seu consumo de reagentes químicos é reduzido, ou completamente inexistente (Cardoso; Bessegato; Zanoni, 2016; Periyasamy, 2024). Em contrapartida, demandam elevadas quantidades de energia e possuem a desvantagem da limitada vida útil dos eletrodos, frequentemente comprometida pela adsorção de matéria orgânica à sua superfície (Titchou *et al.*, 2021).

Entre as principais técnicas eletroquímicas, destacam-se a eletrocoagulação, a oxidação anódica e o processo eletro-Fenton (Al-Tohamy *et al.*, 2022). A eletrocoagulação baseia-se na formação de coagulantes químicos *in situ* a partir da oxidação eletrolítica do ânodo de sacrifício, enquanto o cátodo simultaneamente produz gás hidrogênio (Grecco; Souza; Zanoni, 2022). A oxidação anódica, por sua vez, ocorre diretamente na superfície do ânodo, onde o contaminante é oxidado (Titchou *et al.*, 2021).

O processo eletro-Fenton, uma variação do processo Fenton tradicional, é amplamente utilizado entre os processos oxidativos avançados. Ele se destaca por promover a geração eletroquímica de peróxido de hidrogênio *in situ* em meio ácido, intensificando a eficiência do tratamento (Titchou *et al.*, 2021; Al-Tohamy *et al.*, 2022).

Essas técnicas representam soluções inovadoras e promissoras para o tratamento de efluentes, embora demandem melhorias tecnológicas para superar suas limitações.

2.2.3 Métodos físicos

Métodos físicos têm por base mecanismos de transferência de massa e apresentam vantagens, como a simplicidade de projeto e operação, além da robustez à presença de substâncias tóxicas (Al-Tohamy *et al.*, 2022). Entre os processos físicos, os métodos de separação por membranas já têm demonstrado bom desempenho na remoção de contaminantes orgânicos. A permeabilidade seletiva das membranas permite uma separação eficiente de contaminantes orgânicos por meio de processos de filtração, tornando-os uma opção eficaz e versátil. No entanto, a ocorrência de *fouling* pode prejudicar o processo, bem como os problemas associados ao descarte da corrente de concentrado. Além disso, o alto custo associado à reposição periódica das membranas representa uma desvantagem importante que pode limitar sua aplicação em larga escala.

Dentro dessa categoria, destacam-se as técnicas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (Periyasamy, 2024). A ultrafiltração é considerada uma opção mais economicamente atrativa, devido aos menores valores de pressão transmembrana requeridos. No entanto, apresenta limitações relacionadas ao tamanho dos poros, pois geralmente os corantes possuem massa molar inferior ao limite de corte dessas membranas. Para superar essa desvantagem, podem ser implementadas intervenções, tais como a introdução de uma etapa prévia de complexação (Dasgupta *et al.*, 2015).

A nanofiltração, por sua vez, ocupa uma posição intermediária em relação ao tamanho dos poros, sendo capaz de separar as moléculas de corantes com menor consumo energético quando comparada à osmose inversa, em virtude das menores pressões

transmembranas exigidas. Essa característica torna a nanofiltração uma solução competitiva para o tratamento de efluentes contaminados por corantes. Por fim, as membranas de osmose inversa possuem os menores tamanhos de poro (Cao *et al.*, 2020), permitindo a remoção simultânea de cor, dureza e outros contaminantes. Essa técnica já demonstra eficiência na remoção de corantes (Abid; Zablouk; Abid-Alameer, 2012), mas é frequentemente associada a custos operacionais elevados e alto consumo de energia (Periyasamy, 2024).

A troca iônica é outro exemplo de método físico que se destaca pela possibilidade de reutilização da resina, simplicidade e flexibilidade (Al-Tohamy *et al.*, 2022). Trata-se de um processo reversível, no qual a troca de íons entre a resina e o meio líquido não altera significativamente a estrutura do sólido (Periyasamy, 2024). A separação dos corantes ocorre em decorrência das fortes interações dos grupos funcionais presentes nas resinas com as cargas das moléculas de corantes (Ahmad *et al.*, 2015). Essa técnica é eficaz na remoção de corantes aniônicos e catiônicos, mas sua eficiência é limitada quando se trata de corantes dispersos (não iônicos), o que representa uma desvantagem importante, especialmente em efluentes que contenham esse tipo de contaminante (Cardoso; Bessegato; Zanoni, 2016). Apesar dessa limitação, a troca iônica continua sendo uma opção viável para o tratamento de efluentes, particularmente aqueles contaminados por corantes iônicos.

A adsorção também é um método bastante explorado nesse cenário, dada a sua eficiência, simplicidade de operação e custo-benefício (Periyasamy, 2024). Trata-se de um fenômeno de superfície em que o contaminante é removido da fase líquida por meio da adesão à superfície do sólido adsorvente (Atkins, 2017). A possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente constitui uma das principais vantagens desse processo, tornando-o mais sustentável e econômico. Contudo, ao final da operação, é

necessária uma etapa subsequente de separação das fases sólida e líquida, normalmente realizada por filtração, centrifugação ou sedimentação (Piccin *et al.*, 2017). Embora essa etapa adicional implique em algum custo e complexidade, a adsorção continua sendo uma solução eficaz e amplamente adotada, especialmente em processos que exigem a remoção de substâncias específicas em concentrações relativamente baixas.

O carvão ativado é amplamente utilizado na indústria para a remoção de corantes, sendo especialmente eficaz para corantes ácidos e catiônicos em comparação com corantes dispersos, diretos, reativos e à cuba (Cardoso; Bessegato; Zanoni, 2016). Embora seja altamente eficiente, o seu custo é elevado e a perda de desempenho após regenerações excessivas limitam sua aplicação em larga escala. Como alternativa, o uso de materiais mais acessíveis para adsorção tem sido amplamente estudado (Cardoso; Bessegato; Zanoni, 2016; Srivastava *et al.*, 2022). Como exemplos, podem ser citados cinzas volantes, argila de bentonita e resinas poliméricas, que têm mostrado desempenho promissor na adsorção de corantes (Srivastava *et al.*, 2022). Além disso, uma grande variedade de biomassas também apresenta potencial para reaproveitamento como adsorventes para corantes, incluindo casca de arroz, serragem, cascas de frutas, folhas de chá residuais, dentre outros (Periyasamy, 2024). Esses materiais não apenas oferecem uma alternativa mais econômica, mas também contribuem para a sustentabilidade, aproveitando resíduos orgânicos de forma eficiente.

2.3 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA ADSORÇÃO DE CORANTES

A biodegradabilidade, o baixo custo, a eficiência e a disponibilidade local tornam as biomassas altamente atrativas como materiais adsorventes. Além disso, seu uso na adsorção oferece uma forma de reaproveitar materiais provenientes da agricultura,

florestas e indústria, transformando-os em produtos economicamente viáveis e contribuindo para a sustentabilidade (Nurchi *et al.*, 2019; Periyasamy, 2024).

Sendo assim, vários resíduos e subprodutos agroindustriais já estão sendo explorados como adsorventes, seja em sua forma original ou após modificações adequadas. As biomassas de origem vegetal são ricas em lignina, celulose e hemicelulose, apresentando uma variedade de grupos funcionais, como hidroxilas, carbonilas, aminos, carboxilas, entre outros. Esses grupos podem interagir com as moléculas de corante por meio de complexação, troca iônica e ligações de hidrogênio, atuando como sítios de adsorção (Zhou *et al.*, 2019). Assim, a versatilidade e a abundância desses materiais tornam-nos uma opção interessante para o tratamento de efluentes contendo corantes.

Como recursos renováveis, de baixo custo e com alto teor de carbono, resíduos agroindustriais têm se mostrado precursores ideais para a produção de carvão ativado, sendo extensivamente estudados como alternativa ao uso do adsorvente comercial. Assim, subprodutos como palha de trigo e milho, serragens, casca de arroz, cascas de noz e caules de tabaco já foram utilizados para esta finalidade (Adegoke; Bello, 2015). Além disso, o carvão ativado preparado a partir de biomassa já demonstrou desempenho superior ao de amostras comerciais na remoção de corantes, especialmente em escala laboratorial (Aragaw; Bogale, 2021).

O uso dos resíduos agroindustriais minimamente processados (submetidos apenas à lavagem, secagem e fragmentação) como adsorventes também é uma alternativa interessante, pois reduz os custos de produção e energia (Adegoke; Bello, 2015). Embora alguns materiais já apresentem desempenho satisfatório quando preparados nessas condições (Januário *et al.*, 2022), o beneficiamento desses resíduos por modificação química pode otimizar ainda mais suas propriedades.

A ativação com ácidos (como o clorídrico, fosfórico e sulfúrico) é uma estratégia eficaz para aprimorar os sítios de adsorção, a porosidade e área superficial (Aragaw; Bogale, 2021), além de eliminar impurezas (Acemioğlu; Bilir; Alma, 2018). Outros ativadores comuns incluem bases, como o hidróxido de sódio, que pode aumentar a formação de grupos fenólicos e a acidez na superfície do adsorvente (Malekbala *et al.*, 2012). Essa ativação também contribui para a remoção de impurezas das fibras de celulose, melhorando a rugosidade da superfície e a exposição dos grupos funcionais reativos, o que facilita o processo de adsorção (Fávaro *et al.*, 2010).

No que diz respeito à remoção de SA, o desempenho de alguns adsorventes provenientes de resíduos agroindustriais é apresentado no **Quadro 4**. O parâmetro q_{max} refere-se à máxima capacidade de adsorção, calculada a partir do ajuste à isoterma de Langmuir. Esse quadro destaca exemplos de materiais minimamente processados, modificados quimicamente, além daqueles utilizados como matéria-prima para a produção de adsorventes, como o carvão ativado.

Resíduos sem maiores modificações já demonstram bom desempenho adsorativo na remoção de SA, como evidenciado pelos estudos de Januário *et al.* (2022) e Natal *et al.* (2023), sendo sua capacidade de adsorção comparável e até superior a materiais que requerem maior processamento. No trabalho de Januário *et al.* (2022), observou-se que a morfologia das partículas de casca de tangerina (*Citrus reticulata*) apresentava uma estrutura heterogênea, com poros profundos e bem definidos. Além disso, o desempenho adsorativo se manteve consistente frente a alterações de pH e força iônica, sugerindo que o mecanismo de adsorção envolve não apenas interações eletrostáticas, mas também ligações de hidrogênio e interações π - π .

Quadro 4. Desempenho de adsorventes à base de resíduos agroindustriais na remoção do corante SA de matrizes aquosas

Adsorvente	q_{max} (mg g ⁻¹)	T (K)	Referência
Casca de arroz tratada com hidróxido de sódio	37,97	303	Chowdhury <i>et al.</i> , 2010
Tegumento de semente de manga: -natural -tratado com hidróxido de sódio	34,48 43,47	Não informada	Malekbala <i>et al.</i> , 2012
Espuma de poliuretano à base de casca de amendoim, tratada com ácido clorídrico	23,58	333	Acemioğlu; Bilir; Alma, 2018
Fibra de coco: -natural -tratada com ácido fosfórico -tratada com ácido sulfúrico	80,32 96,81 89,53	303	Ghosh <i>et al.</i> , 2021
Casca de tangerina natural	392,32	298	Januário <i>et al.</i> , 2022
Resíduo da produção de leite de soja natural	93,20	298	Natal <i>et al.</i> , 2023
Carvão ativado preparado a partir de folhas de <i>Peltophorum pterocarpum</i>	124,55	305	Reddy <i>et al.</i> , 2023

Fonte: a autora (2026)

De forma semelhante, no trabalho de Natal *et al.* (2023), o *okara* (resíduo da produção de leite de soja) também apresentou superfície porosa e irregular, favorável à adsorção. Apesar do reduzido volume total de poros (esperado para materiais de origem natural sem tratamento), o resíduo demonstrou elevada capacidade de adsorção para os corantes SA e azul de metileno (AM). Além disso, o desempenho do *okara* não sofreu grandes variações em função do pH, o que destaca sua versatilidade e estabilidade diante desse parâmetro. A reusabilidade também foi avaliada por meio de ciclos de adsorção e dessorção, utilizando o metanol como solvente extrator. A eficiência na remoção de ambos os contaminantes se manteve após cinco ciclos, evidenciando a durabilidade e o potencial de reutilização desse adsorvente.

A fibra de coco também demonstrou capacidade adsortiva para a SA, sendo utilizada por Ghosh *et al.* (2021), tanto em sua forma minimamente processada quanto após tratamento com ácidos (fosfórico e sulfúrico). Esse resíduo corresponde ao mesocarpo fibroso localizado entre a casca interna do coco e sua camada exterior. Os tratamentos ácidos resultaram em um aumento expressivo na área superficial específica do adsorvente: $3,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a fibra natural, $27,96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a modificada com ácido fosfórico e $15,76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a modificada com ácido sulfúrico. A modificação também se reflete em uma melhora discreta no desempenho adsortivo, evidenciada pelo aumento de q_{max} (**Quadro 4**). As fibras modificadas também apresentaram maior estabilidade no desempenho em uma faixa mais abrangente de pH, além de atingirem resultados melhores do que o adsorvente não tratado em temperaturas mais altas e maiores concentrações de SA.

O estudo de Malekbala *et al.* (2012) também comparou o desempenho adsortivo entre um resíduo agroindustrial natural e submetido à modificação química. Foi aprimorada a capacidade de adsorção do tegumento de caroço de manga em aproximadamente 26% após o tratamento com hidróxido de sódio. Esse processo resultou em um aumento no teor de grupos funcionais fenólicos e na acidez da superfície do adsorvente. Além disso, o desempenho do material modificado mostrou-se independente do pH na faixa avaliada (pH de 2,0 a 10,0), o que destaca sua versatilidade. De forma semelhante, Chowdhury *et al.* (2010) utilizaram o hidróxido de sódio na modificação química da casca de arroz, obtendo um material adsorvente eficaz na remoção de SA. Após o tratamento, a superfície do material apresentou aumento na rugosidade, o que pode ter contribuído para o desempenho observado ($q_{max} = 37,97 \text{ mg g}^{-1}$ em 303 K e pH = 8,0).

Apesar de não se caracterizarem como resíduos, as folhas da *Peltophorum pterocarpum* (uma árvore ornamental nativa do sudeste da Ásia) podem ser exploradas como precursor de baixo custo para a produção de carvão ativado, conforme relatado por Reddy *et al.* (2023). A metodologia envolveu a impregnação com ácido sulfúrico e fosfórico, seguida de carbonização a 550 °C, resultando em um material com elevada porosidade e área superficial específica. O desempenho do adsorvente foi avaliado na remoção de SA e outros corantes, incluindo azul ácido 113 e azul ácido 9 (aniônicos) e rodamina B e verde malaquita (catiônicos). Para as soluções individuais, obtiveram-se percentuais de remoção superiores a 90%, empregando-se doses de adsorvente otimizadas entre 0,03 e 0,18 g. O desempenho também foi satisfatório no tratamento de uma mistura de corantes sintéticos, com remoção próxima a 100%, e de um efluente têxtil real, evidenciada pela redução da absorbância entre 450 e 300 nm em comparação ao efluente não tratado. Por fim, ensaios de reusabilidade com o corante azul ácido 113 demonstraram a manutenção da capacidade adsortiva ao longo de cinco ciclos consecutivos de utilização.

O potencial da biomassa como matéria-prima também foi abordado no estudo de Acemioğlu, Bilir e Alma (2018), no qual uma espuma de poliuretano foi desenvolvida a partir da polimerização por adição da casca de amendoim e metileno difenil diisocianato. O material inicial apresentou baixa capacidade adsortiva, sendo submetido ao tratamento com ácido clorídrico para aprimorar sua eficiência, visando a eliminação de impurezas e maior disponibilidade de grupos funcionais na superfície. A espuma tratada foi avaliada em ensaios de adsorção em batelada e em coluna, alcançando percentuais de remoção de SA superiores a 90% em ambos os regimes.

Portanto, é evidente que os resíduos agroindustriais apresentam grande potencial para o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo destinados à remoção de corantes,

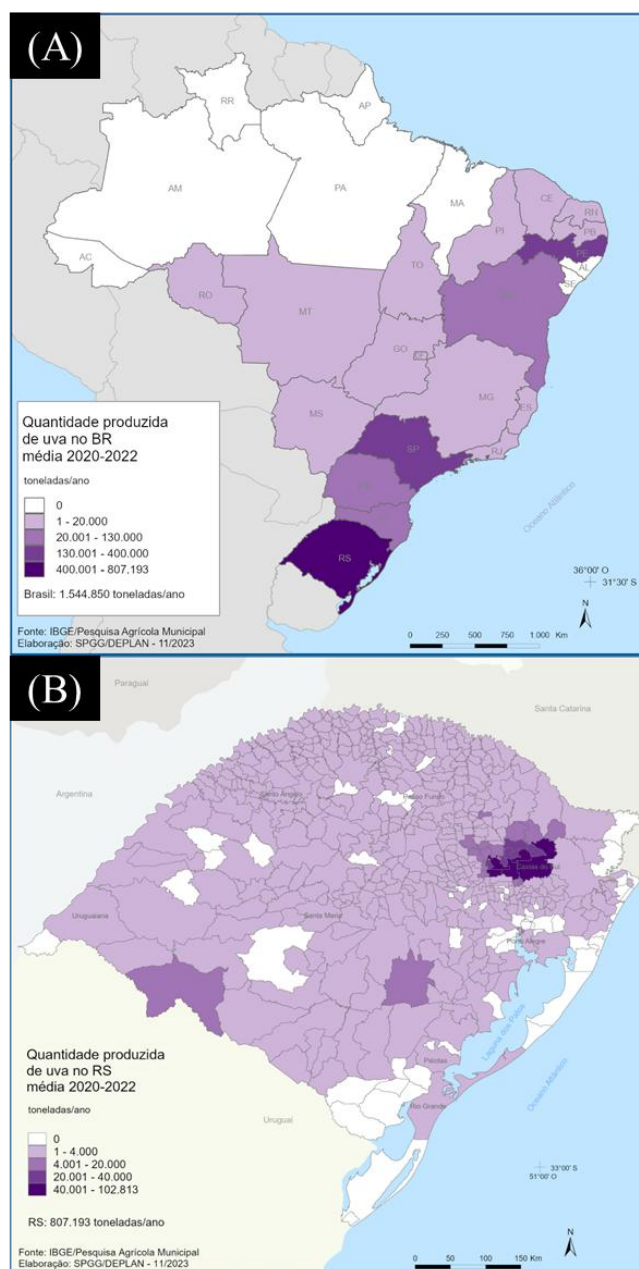
como a SA. No entanto, até o momento, não há registros na literatura sobre a adsorção de SA utilizando engaço de uva, embora esse material já tenha sido investigado quanto à sua eficiência na adsorção de outros corantes.

2.3.1 Engaço de uva como adsorvente para corantes

O engaço corresponde à parte lenhosa do cacho da uva, funcionando como suporte estrutural e via de transporte de nutrientes para as bagas (Zanella, 2015). Esse resíduo tem sua geração concentrada nas localidades de maior produção de uvas e seus derivados, como sucos, vinhos e espumantes. Em escala nacional, o Rio Grande do Sul se destaca por cerca de 50% da produção de uvas no Brasil, sendo também o estado com a maior parcela da produção destinada à indústria de processamento (Protas; Lazzarotto; Machado, 2024).

De acordo com o Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul, elaborado pela Secretaria de Planejamento, Governança e Gestão (2024), o cultivo de uvas está concentrado no Nordeste do estado, especialmente na região da Serra. Consequentemente, municípios dessa região figuram entre os maiores produtores da indústria de bebidas no estado devido à atividade vitivinícola. Na **Figura 2** é apresentada a média da produção de uvas em toneladas por ano entre 2020 e 2022, no Brasil, discriminando a participação de cada estado (**A**), e no RS, discriminando a participação dos municípios (**B**).

Figura 2. Média da quantidade produzida de uvas no período de 2020-2022 **(A)** entre os estados brasileiros e **(B)** entre os municípios do Rio Grande do Sul



Fonte: IBGE (2023 *apud* Secretaria de Planejamento, Governança e Gestão do estado do Rio Grande do Sul, 2024)

O engaço de uva é o primeiro subproduto gerado no processo de vinificação, sendo produzido em grandes quantidades. Oliveira e Duarte (2016) monitoraram a geração de resíduos em três vinícolas de Portugal ao longo de três anos e observaram que o engaço

representa cerca de 3% da massa de uva *in natura* utilizada como matéria-prima. Adicionalmente, corresponde a aproximadamente 14% da massa total dos resíduos sólidos oriundos da vinificação (Silva *et al.*, 2021). Embora esses percentuais em base mássica sejam relativamente baixos, o engaço possui baixa densidade (em torno de $0,03 \text{ g cm}^{-3}$) (Niculescu; Ionete, 2023), o que resulta em volumes consideráveis de resíduos. Esse acúmulo, quando inadequadamente manejado, pode atrair insetos e roedores (Deiana *et al.*, 2009), gerando problemas ambientais e sanitários.

Como uma biomassa lignocelulósica, o engaço de uva é composto predominantemente por celulose (20-30%), hemicelulose (3-20%) e lignina (17-26%), além de cinzas (6-9%). A presença de cinzas prejudica sua utilização em processos de conversão térmica, como a combustão, e pode afetar negativamente a qualidade de derivados, como o carvão ativado. Por outro lado, o engaço é uma fonte promissora de compostos polifenólicos, conhecidos por sua expressiva atividade antioxidante (Pujol *et al.*, 2013). A concentração e composição desses compostos variam em função de fatores como condições climáticas e geográficas, estágio de maturação e a variedade da uva (Teixeira *et al.*, 2018).

A principal destinação do engaço é a deposição no solo das plantações. Apesar de conter minerais como potássio, sódio, cálcio e magnésio, seu uso como fertilizante não é ideal devido à sua lenta degradação e ao potencial de provocar alterações na composição química do solo. O aproveitamento na alimentação animal também é limitado pelo baixo valor nutricional do engaço. Adicionalmente, o elevado teor de umidade representa um obstáculo à sua utilização como combustível, dificultando aplicações em processos energéticos (Portinho; Zanella; Féris, 2017; Prozil *et al.*, 2013).

Dessa forma, estudos têm buscado aplicações mais nobres para o engaço, visando minimizar os impactos ambientais associados à sua geração e transformá-lo em produtos

de maior valor agregado. Por exemplo, Atatoprak *et al.* (2022) utilizaram o engaço de uva na produção de açúcares fermentáveis para obtenção de etanol, incluindo as etapas prévias de extração de lignina e purificação da biomassa pós-hidrólise para extração de celulose nanocristalina. Outro processo fermentativo promissor é a produção de ácido lático, que também pode utilizar essa biomassa como substrato (D'ambrosio *et al.*, 2023). Além disso, os resíduos da vinificação (incluindo o engaço de uva) têm sido empregados como reforços mecânicos em biocompósitos (Niculescu; Ionete, 2023; Nanni *et al.*, 2021) e para conferir propriedades antimicrobianas, devido à presença de compostos fenólicos (Silva *et al.*, 2021).

Outra área de interesse para o uso do engaço de uva é a adsorção, dada a abundância de grupos funcionais presentes em sua composição (Davarnejad; Afshar; Etehadfar, 2020). Entre os contaminantes que podem ser removidos utilizando esse material, destacam-se fármacos como paracetamol (Villaescusa *et al.*, 2011) e ofloxacina (Nurchi *et al.*, 2019), íons metálicos, incluindo o Cu(II), Pb(II), Ni(II) e Cd(II) (Miralles *et al.*, 2008), e corantes, como o AM (Davarnejad; Afshar; Etehadfar, 2020) e violeta básico 14 (Olivella *et al.*, 2015). No **Quadro 5** são apresentados exemplos de estudos que empregaram o engaço como adsorvente na remoção de diversos corantes.

No estudo conduzido por Olivella *et al.* (2015), o pó de engaço foi avaliado como adsorvente em comparação ao carvão ativado para a remoção do violeta básico 14. Apesar de possuir a menor área superficial específica ($21,60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o engaço apresentou um desempenho satisfatório, com um q_{max} de $106,8 \text{ mg g}^{-1}$, em relação aos $158,5 \text{ mg g}^{-1}$ do carvão ativado (com dose de adsorvente de $6,66 \text{ g L}^{-1}$, tempo de contato de 90 min, temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 6,0). Esse resultado evidencia o potencial do engaço como uma alternativa economicamente viável e eficiente. Além disso, foi determinado o coeficiente de polaridade dos adsorventes, como a razão $(O + N)/C$ a partir dos teores

obtidos na análise elementar. O elevado coeficiente de polaridade do engaço de uva (0,83) garante uma afinidade significativa com contaminantes hidrofílicos, como o corante analisado, ampliando suas possibilidades de aplicação na adsorção de poluentes.

Quadro 5. Exemplos encontrados na literatura de aplicação do engaço de uva na adsorção de corantes em matrizes aquosas

Corante	Adsorvente	$q_{\max}$ (mg g⁻¹)	Referência
Violeta básico 14	Engaço de uva em pó não modificado	106,8	Olivella <i>et al.</i> , 2015
Azure A	Engaço de uva em pó não modificado	7,278	Geçibesler; Toprak, 2017
Crisoidina	Engaço de uva em pó não modificado	48,8	Nurchi <i>et al.</i> , 2019
Azul de metileno	Mistura de engaço de uva em pó e carvão ativado	5,084	Davarnejad; Afshar; Etehadfar, 2020
Verde malaquita	Engaço de uva em pó não modificado	214,2	Lemos <i>et al.</i> , 2023

Fonte: a autora (2026)

No estudo de Lemos *et al.* (2023), o engaço não modificado foi utilizado na adsorção do corante verde malaquita. Após a otimização dos parâmetros experimentais, o processo foi testado em amostras reais de águas e efluentes, às quais o corante foi adicionado. Foram obtidos elevados percentuais de remoção para as amostras de águas (água do mar, de rio, poço e barragem), o que demonstra a eficiência do engaço de uva na adsorção em matrizes aquosas complexas. Quanto aos efluentes, o desempenho também foi notável, especialmente no efluente têxtil real, que já continha o verde malaquita em sua composição. Nesse caso, foi possível remover 84,3% do corante, utilizando 20 mg de engaço para tratar 25 mL do efluente, com o pH ajustado para 5,0, sob agitação de 140 rpm durante 120 min, à temperatura ambiente.

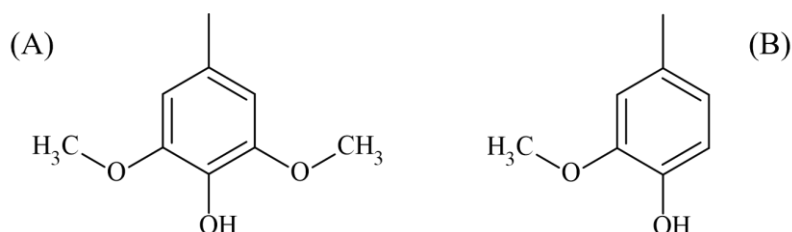
Geçibesler e Toprak (2017) avaliaram o desempenho adsorptivo do engaço de uva, tanto em sua forma natural quanto tratado com ácido clorídrico, na remoção do azure A. As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que o material submetido à modificação química apresentou uma maior quantidade de poros em sua superfície, o que resultou em um melhor desempenho na adsorção do corante ($q_{max} = 45,249 \text{ mg g}^{-1}$, comparado a $7,278 \text{ mg g}^{-1}$ para o engaço sem modificação).

Além da modificação química da biomassa, a adição de carvão ativado representa uma alternativa que visa aprimorar o desempenho na remoção de corantes. Nesse contexto, Davarnejad, Afshar e Etehadfar (2020) investigaram a combinação de engaço de uva e carvão ativado em diferentes proporções, juntamente com outros parâmetros experimentais, por meio de um planejamento experimental composto central, visando otimizar as condições para remoção de AM em água. Os parâmetros foram otimizados estatisticamente visando à obtenção de uma remoção de 98% do corante, resultando na combinação de $9,98 \text{ g L}^{-1}$ de engaço e $1,1 \text{ g L}^{-1}$ de carvão ativado. Desse modo, além de proporcionar uma aplicação alternativa ao engaço de uva, foi possível obter um bom desempenho na adsorção utilizando menores quantidades de carvão ativado.

Dentre os trabalhos citados, observa-se uma predominância de corantes básicos, o que pode estar relacionado ao pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) do engaço de uva. Este é reportado como 5,0 por Fiol e Villaescusa (2009) e como 4,5 por Lemos *et al.* (2023). Dessa forma, a superfície do material adquire carga negativa em valores de pH acima do pH_{pcz} (que correspondem a uma faixa mais ampla de pH do que a faixa de valores abaixo). A carga negativa favorece a atração eletrostática pelas moléculas positivamente carregadas dos corantes em sua forma desprotonada. Entretanto, quando não favorecido pela atração eletrostática, o processo de adsorção pode ser conduzido por outras formas de interação. Os grupos aromáticos da siringila e guaiacila presentes na lignina (**Figura**

3) podem estabelecer interações π - π com porções aromáticas das moléculas de corante, como reportado por Nurchi *et al.* (2019) para remoção da crisoidina em pH 4,0 (quando engaçó e corante apresentam carga positiva).

Figura 3. Estruturas das unidades siringila (A) e guaiacila (B) constituintes da lignina



Fonte: adaptado de Santos (2001).

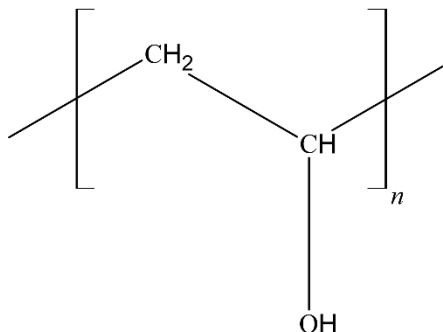
Além disso, destaca-se o uso efetivo do engaçó puro sem modificações, o que simplifica o processo em termos de custo e tempo. Isso também demonstra que o engaçó possui capacidade adsorativa para remover corantes de forma eficaz. Uma vez que esse resíduo é abundante e de fácil obtenção em regiões produtoras de uva e vinho, ele pode ser considerado uma alternativa viável e sustentável para remoção de corantes nessas localidades, contribuindo para o reaproveitamento de um subproduto agroindustrial e para a mitigação de impactos ambientais.

2.4 O POLI(VINIL ÁLCOOL) NA ADSORÇÃO DE CORANTES

O PVA é um polímero de origem fóssil, usualmente produzido através da hidrólise do poli(vinil acetato). Ele se destaca pela elevada afinidade com a água, em decorrência dos grupos laterais hidroxila presentes em sua unidade de repetição (**Figura 4**). Além de ser hidrofílico, o PVA é atóxico, biodegradável e biocompatível (Nagarkar; Patel, 2019),

características que o tornam um material adequado ao tratamento de águas e efluentes, estando também alinhado com propostas ambientalmente corretas.

Figura 4. Unidade de repetição do PVA



Fonte: adaptado de Nagarkar e Patel (2019)

Por ser altamente hidrofílico, torna-se necessário promover a estabilização do material, a fim de evitar sua completa solubilização em água. Essa estabilização é geralmente alcançada por meio de técnicas de reticulação. Essas técnicas podem ser classificadas em físicas e químicas, sendo, por vezes, empregadas de forma combinada (Bolto *et al.*, 2009; Göksen *et al.*, 2021).

Entre as técnicas físicas, destaca-se o processo de *freeze-thaw*, que favorece a formação de regiões cristalinas, as quais podem atuar como pontos de ligação cruzada (Hickey; Peppas, 1995). O tratamento térmico em altas temperaturas também é amplamente utilizado, podendo resultar na formação de insaturações, cisão de cadeias e alterações na cristalinidade. Assim como nas técnicas de reticulação por irradiação, o tratamento térmico é frequentemente associado ao uso de um agente reticulante (Bolto *et al.*, 2009; Sonker; Verma, 2018). Os agentes reticulantes são moléculas, como aldeídos, ácidos carboxílicos e anidridos, ricas em grupos funcionais capazes de formar ligações

cruzadas entre as cadeias poliméricas, promovendo também a redução do número de grupos hidroxilas.

Uma abordagem bastante difundida na produção de filmes de PVA envolve o uso de ácidos carboxílicos (como o ácido cítrico, tartárico, succínico, entre outros) na reticulação do polímero (Nascimento *et al.*, 2021; Göksen *et al.*, 2021; Sonker; Verma, 2018). Esses ácidos reagem com o PVA por meio de reações de esterificação em altas temperaturas, promovendo a formação de ligações éster entre o polímero e a molécula do ácido, além da eliminação de grupos hidroxilas na forma de água. Essa abordagem também é vantajosa do ponto de vista ambiental, uma vez que os compostos envolvidos são biodegradáveis, atóxicos e de origem natural, tornando o processo mais sustentável.

As hidroxilas livres presentes no PVA podem atuar como sítios de adsorção para metais pesados na forma de íons, bem como para corantes (Rashidzadeh; Olad, 2013; Zhang; Li; Li, 2015). No estudo de Umoren, Etim e Israel (2013), o PVA foi utilizado na forma de gel (sem aditivos) para adsorção de AM em água. O valor de q_{max} foi de 13,8 mg g⁻¹, à temperatura de 305 K.

Ainda que o polímero disponha de características que favoreçam seu desempenho na adsorção de corantes, podem ser empregadas estratégias de modificação para aprimorar sua capacidade adsortiva, que podem também beneficiar outras propriedades do material. Assim, o desenvolvimento de adsorventes à base de PVA frequentemente envolve a preparação de blendas com outros polímeros, bem como de adsorventes compósitos, aditivados com materiais inorgânicos ou orgânicos (Mok *et al.*, 2020a). Ademais, os adsorventes à base de PVA podem ser produzidos em diversas formas e tamanhos, incluindo filmes, *beads* e hidrogéis (Perez-Calderon *et al.*, 2023; Safa; Bhatti, 2011; Wu *et al.*, 2019).

Nesse contexto, o trabalho de Perez-Calderon *et al.* (2023) desenvolveu um filme adsorvente à base de PVA e quitosana para remoção de laranja ácido 7. O filme foi preparado por espalhamento e evaporação do solvente, sendo em seguida submetido a tratamento térmico (método físico de reticulação). O melhor desempenho adsorptivo ($q = 132,3 \text{ mg g}^{-1}$ e $R = 91,1\%$) foi obtido com o tratamento térmico a 160°C por 1 h, que proporcionou também os menores valores de inchamento e perda de massa, conciliando estabilidade física do material em meio aquoso e excelente desempenho na adsorção do corante. Além disso, a introdução de grupos amino, presentes na quitosana, favoreceu a remoção do corante por meio de interações eletrostáticas com os grupos aniônicos do corante.

A adição de sílica também constitui uma alternativa para introduzir novos grupos funcionais ao PVA, como explorado no trabalho de Kamel *et al.* (2021). O material adsorvente, reticulado com glutaraldeído, forma uma estrutura semelhante ao vidro após o espalhamento da solução sobre uma placa de Petri e secagem por vários dias em dessecador. Na remoção de SA, o compósito apresentou desempenho superior em relação aos precursores individuais, alcançando 73% de remoção, enquanto o PVA reticulado e a sílica apresentaram 35% e 62%, respectivamente. No que se refere ao mecanismo de adsorção, os autores sugerem que ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas entre o corante e a superfície do adsorvente desempenham papel crucial, além de interações entre as cargas positivas de moléculas de SA livres e os sistemas de elétrons π das moléculas adsorvidas.

Outra abordagem envolve a incorporação de biomassa de origem agroindustrial na produção de adsorventes compósitos à base de PVA, visando tanto os benefícios associados à imobilização do adsorvente quanto o aumento da capacidade adsorptiva em relação ao polímero puro. Safa e Bhatti (2011) empregaram, para esse fim, a casca de

arroz, um resíduo de alta disponibilidade e baixo custo, que contém sílica, lignina, celulose e hemicelulose em sua composição. A biomassa foi imobilizada em *beads* de PVA e alginato de sódio, também sendo avaliada imobilizada em carboximetilcelulose e na forma livre (natural e modificada com ácido clorídrico). Na adsorção dos corantes aniônicos *everdirect orange-3GL* e *direct blue-67*, a biomassa livre (natural e modificada) apresentou melhor desempenho, possivelmente devido ao bloqueio de sítios de adsorção decorrente da imobilização. Para o *everdirect orange-3GL*, foram obtidas capacidades de adsorção de 25,59, 29,98 e 3,67 mg g⁻¹ utilizando casca de arroz na forma livre sem modificação, livre e tratada com ácido clorídrico, e imobilizada nos *beads* de PVA e alginato de sódio, respectivamente. Para o *direct blue-67*, as capacidades de adsorção correspondentes foram 37,16, 37,92 e 1,64 mg g⁻¹. Além disso, devido à maior exposição dos sítios ativos, a casca de arroz na forma livre apresentou menores tempos de equilíbrio (180-240 min) em comparação aos *beads* (300-360 min).

A incorporação de lignina em hidrogéis de PVA foi avaliada por Wu *et al.* (2019). Esse polímero natural, de alta disponibilidade e baixo custo, foi adicionado com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e de inchamento. Além disso, a lignina apresenta grupos funcionais como hidroxilas, carboxilas e metóxi, que podem atuar como sítios de adsorção. Foram investigadas ligninas provenientes de três processos (alcalina, *Kraft* e de hidrólise enzimática) na composição do hidrogel, bem como o uso de epicloroidrina como agente reticulante. A incorporação de lignina proporcionou um aumento substancial da capacidade de adsorção de três corantes catiônicos. Em comparação com o hidrogel de PVA sem lignina (capacidade de adsorção < 20 mg g⁻¹), a formulação contendo lignina alcalina alcançou capacidade de adsorção de 179, 169 e 196 mg g⁻¹ para AM, violeta cristal e rodamina 6G, respectivamente. O corante aniônico alaranjado de metila também foi avaliado; entretanto, o aumento do desempenho

adsortivo não foi tão expressivo quanto o observado para os corantes catiônicos, sendo obtida uma capacidade de adsorção de 30 mg g⁻¹ para o hidrogel contendo lignina alcalina. Os autores atribuem o bom desempenho na adsorção de corantes catiônicos à abundância de cargas negativas na superfície do hidrogel, bem como a interações π - π hidrofóbicas entre as moléculas de corante e a lignina.

O açafrão é outro exemplo de biomassa incorporada a adsorventes à base de PVA. No trabalho de Radoor *et al.* (2022) foi desenvolvido um filme adsorvente constituído de PVA e carboximetilcelulose, reticulado com glutaraldeído e aditivado com pó de açafrão. O aditivo promoveu a melhoria de propriedades como a resistência térmica, biodegradabilidade, atividade antibacteriana e a capacidade de adsorção. Na remoção do corante AM, o aumento no teor de açafrão (de 1 a 3% m/v), resultou em capacidades de adsorção progressivamente maiores. A regeneração e reutilização também foram avaliadas, observando-se a consistência do desempenho (remoção de 77%) até o quinto ciclo de adsorção/dessorção.

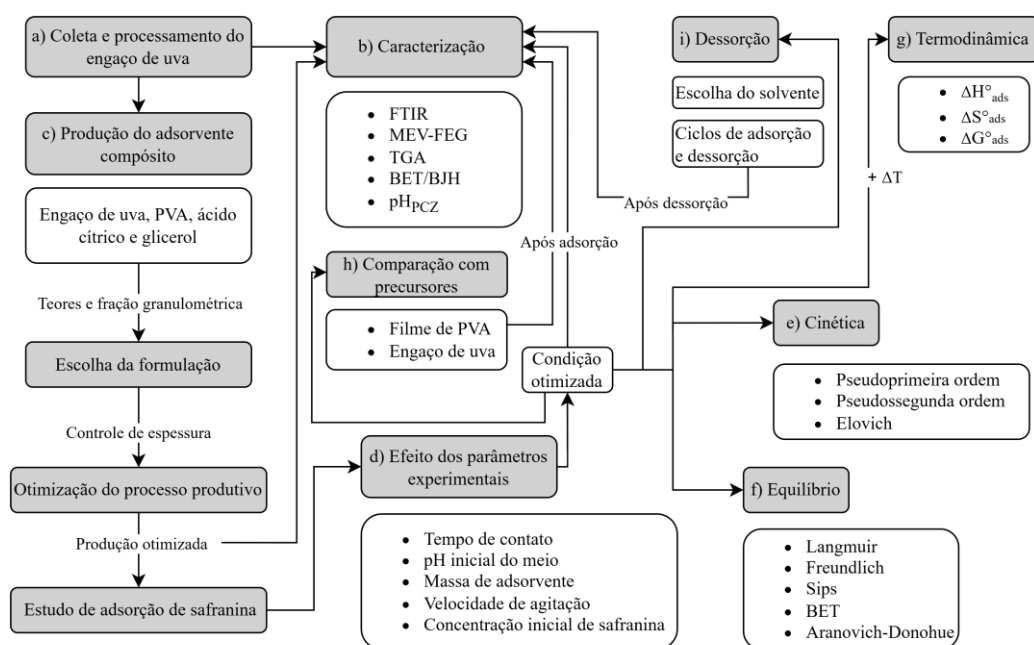
Desse modo, conforme reportado pela literatura, o emprego de biomassas de origem agroindustrial pode melhorar diversas propriedades dos adsorventes à base de PVA, além de sua capacidade adsortiva. Embora possa haver uma defasagem em relação ao desempenho das biomassas livres (quanto ao tempo de equilíbrio e capacidade de adsorção, por exemplo), existem vantagens operacionais relacionadas à imobilização, como a maior facilidade de recuperação do adsorvente ao fim do processo, evitando perdas e reduzindo o tempo e os custos de operação.

Ademais, de forma análoga ao discutido na **Seção 2.3.1**, observa-se uma tendência da aplicação desses compósitos na remoção de corantes catiônicos, como a SA. Entretanto, não foram identificados relatos na literatura sobre a associação de PVA ao engaço de uva para a produção desses adsorventes compósitos. Dessa forma, a

combinação desses materiais, associada à utilização da SA como molécula-modelo, representa um diferencial da presente investigação.

3 METODOLOGIA

O fluxograma apresentado na **Figura 5** ilustra a metodologia adotada neste trabalho. Após a coleta do engaço de uva (**a**), o material foi processado e encaminhado para a caracterização (**b**). Em paralelo, foi determinada a formulação do adsorvente compósito e desenvolvido um processo produtivo para sua obtenção em maiores quantidades e com espessura controlada (**c**). O efeito dos parâmetros experimentais no processo de adsorção (**d**) foi avaliado, assim como a cinética (**e**), o equilíbrio (**f**) e a termodinâmica (**g**) de adsorção. O material desenvolvido foi então comparado com seus precursores (filme de PVA e pó de engaço de uva) quanto ao desempenho na remoção de SA e por meio da caracterização antes e após a adsorção (**h**). Por fim, a viabilidade de regeneração e reutilização do adsorvente compósito foi avaliada por meio de experimentos de dessorção (**i**).

Figura 5. Fluxograma representativo da metodologia adotada neste trabalho

Fonte: a autora (2026)

Nota: FTIR = espectroscopia de absorção da região do infravermelho com transformada de Fourier; MEV-FEG = microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo; TGA = análise termogravimétrica; BET = Brunauer, Emmett e Teller; BJH = Barrett, Joyner e Halenda; pH_{pcz} = pH no ponto de carga zero; ΔH°_{ads} = variação de entalpia de adsorção padrão; ΔS°_{ads} = variação de entropia de adsorção padrão; ΔG°_{ads} = variação da energia livre de Gibbs de adsorção padrão.

3.1 MATERIAIS

O PVA utilizado neste trabalho (85.000-124.000 kDa e grau de hidrólise > 99%) foi adquirido da Sigma-Aldrich (Barueri, SP). O ácido cítrico anidro (ácido 2-hidroxil-1,2,3-propanotricarboxílico, grau PA) foi fornecido pela Cinética (Itapevi, SP). O glicerol (propan-1,2,3-triol), a SA (C₂₀H₁₉ClN₄, *Color Index* 50240), o AM (C₁₆H₁₈ClN₃S · 3H₂O, *Color Index* 52015) e o vermelho Congo (VC, C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂, *Color Index* 22120) foram fornecidos pela Vetec Química Fina (Duque de Caxias, RJ). O ácido acético glacial e o etanol, ambos de grau PA, foram adquiridos da Dinâmica Química Contemporânea (Indaiatuba, SP). Para ajustes de pH, foram utilizadas soluções aquosas de ácido clorídrico e de hidróxido de sódio, ambas na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Nas etapas que envolveram filtração, foi utilizado papel-filtro qualitativo de 80 g (Dutral artigos

laboratoriais, Campinas – SP). A água ultrapura tipo I utilizada foi produzida por um equipamento Millipore Direct-Q 3 UV, com resistividade mínima de $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ a 25°C .

3.2 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DO ENGAÇO DE UVA

O engaço de uva da variedade Isabel foi gentilmente doado pela empresa Sucos Don Celesto, localizada em São Marcos (RS). A coleta do material foi realizada no dia 28 de fevereiro de 2024, imediatamente após o desengace das uvas. O material foi então armazenado em um freezer (Nova Ética, modelo 415-D) a -20°C para preservação.

Para iniciar o processamento, o engaço foi lavado com água corrente à temperatura ambiente e, posteriormente, distribuído em placas de Petri de vidro, sendo seco em estufa de circulação de ar (Nova Ética, 420-1D). Foram testadas duas condições: a primeira, a 110°C por 8 h, e a segunda, a 50°C por 18 h, visando avaliar o impacto na morfologia e na composição do material resultante e determinar o método de secagem mais adequado. O tempo de secagem foi determinado com base no aspecto visual e tátil do material, sendo interrompido quando o engaço adquiriu coloração marrom e se tornou quebradiço.

Em seguida, o material foi moído com o auxílio de um liquidificador (Mondial, modelo Turbo Max L 1100 W). O engaço foi dividido em porções de aproximadamente 100 mL, que foram processadas por 10 min em baixa velocidade (níveis 1-2, conforme escala do equipamento). Ao final do processo, o pó foi acondicionado em frascos de polietileno com tampa rosqueável para armazenamento.

Foi realizada a análise granulométrica do engaço proveniente das duas condições de secagem, com apenas um ensaio para cada condição. O conjunto de peneiras utilizado (

Tabela 1) foi montado na ordem decrescente de abertura livre, com a peneira de maior malha no topo e com o fundo coletor na base. O engaço foi depositado sobre a peneira superior e, em seguida, o conjunto foi fechado e posicionado sobre a mesa vibratória, com o tempo de agitação de 20 min. Ao final do peneiramento, cada fração foi pesada e armazenada em um tubo Falcon de 50 mL.

Tabela 1. Série de peneiras empregadas na análise granulométrica do engaço de uva

Peneira	Abertura livre (mm)
35 (série Tyler)	0,417
65 (série Tyler)	0,208
200 (série Tyler)	0,074
325 (ASTM)	0,044

Fonte: a autora (2026)

O pó proveniente das menores frações granulométricas obtidas nas duas condições de secagem foi submetido às análises de FTIR, TGA e MEV-FEG, seguindo a metodologia descrita na **Seção 3.4**.

3.3 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE COMPÓSITO

O adsorvente composto é constituído de engaço de uva, PVA, ácido cítrico e glicerol. O ácido cítrico foi utilizado como agente reticulante do PVA e o glicerol como plastificante (Raota, 2023). Durante o desenvolvimento preliminar da formulação, foram avaliadas diferentes proporções entre engaço e PVA, frações granulométricas de engaço e concentrações dos demais reagentes. As variáveis testadas estão especificadas no

fluxograma da **Figura A1 (Apêndice A)**. Nesse estágio, o material foi produzido sem controle da espessura, sendo a mistura diretamente espalhada sobre placas de vidro. Como resultado do desenvolvimento preliminar, determinou-se a condição que resultou no compósito passível de avaliação como adsorvente, conforme demonstrado nos testes preliminares de adsorção (**Apêndice B**). Atestada a capacidade adsortiva, alterou-se o processo de espalhamento e secagem, visando uma produção de quantidades maiores e dimensões controladas. O material resultante do processo otimizado também foi testado nos ensaios preliminares de adsorção.

Foi escolhida a proporção engaço/PVA com a menor quantidade de PVA (5:1), devido às dificuldades encontradas na mistura e espalhamento com maiores teores de polímero, além de resultar em um material mais homogêneo. Os teores de glicerol (6% m/m $PVA_{10\%}$) e ácido cítrico (2% m/m $PVA_{10\%}$) foram definidos com o objetivo de obter uma lâmina não quebradiça, que também mantivesse estabilidade em contato com a água, utilizando as quantidades mínimas possíveis desses aditivos. Não foram observadas alterações dessas características em função da mudança de fração granulométrica do engaço moído. Assim, optou-se por utilizar a fração de partículas menores que 0,208 mm, sem necessidade de separação granulométrica adicional.

A produção teve início com o preparo de uma solução aquosa de PVA 10% (m/v) pela dissolução do polímero em água destilada (produzida em um destilador *Pilsen*, Quimis, modelo Q341-210) sob agitação (Velp Scientifica, modelo ARE) em um reator encamisado por 6 h. Durante esse período, a temperatura foi mantida em 80 °C, utilizando um banho de aquecimento (VEB MLW, modelo U2C) (Raota, 2023). Por fim, a solução foi armazenada em um frasco de vidro e mantida em geladeira até o momento de seu uso.

Foram então adicionados ácido cítrico e glicerol à solução de PVA 10% (m/v), previamente preparada, resultando em uma composição final de PVA 10% (m/v), glicerol

6% (m/m) e ácido cítrico 2% (m/m_{PVA}). A mistura foi aquecida a 50 °C e agitada por 30 min. Em seguida, a solução foi vertida sobre uma placa de Petri contendo o engaçó de uva em pó com diâmetro inferior a 0,208 mm (o que corresponde à mistura das três menores frações granulométricas). A solução foi misturada ao pó de engaçó com o auxílio de uma espátula, até formar uma massa uniforme.

Esse material foi conformado em um molde de silicone de duas cavidades, com dimensões de 130 mm × 30 mm × 5 mm, conforme ilustrado na **Figura 6**. A massa foi dividida em duas porções iguais para o preenchimento das cavidades do molde. O espalhamento foi realizado com o auxílio da espátula, e um bastão de vidro foi utilizado na etapa final para uniformizar a espessura.

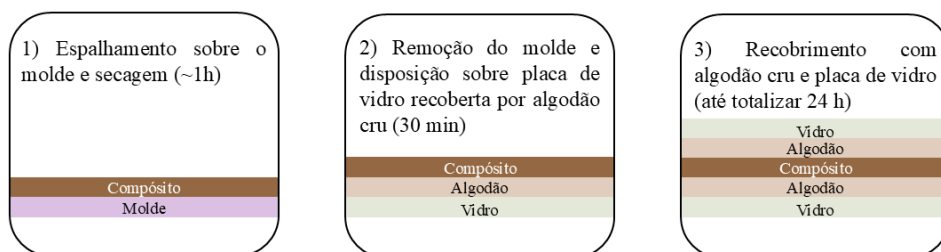
A secagem foi realizada à temperatura ambiente (~23 °C) conforme descrito na **Figura 7**. O material foi mantido no molde por aproximadamente 1 h. Em seguida, foi colocado sobre uma placa de vidro, com um retalho de algodão cru entre o compósito e a placa, onde permaneceu por mais 30 min. Na sequência, outro retalho de tecido e uma segunda placa foram posicionados sobre o conjunto, e a secagem prosseguiu até o completar 24 h.

Figura 6. Molde utilizado na produção do adsorvente composto



Fonte: a autora (2026)

Figura 7. Representação esquemática da secagem do adsorvente composto



Fonte: a autora (2026)

O uso da placa de vidro sobre o material teve por objetivo evitar que as tensões acumuladas no polímero durante o processamento provocassem deformações ao longo da secagem. Já os tecidos foram utilizados para promover uma secagem mais uniforme, minimizando variações morfológicas entre as extremidades e as regiões centrais, dificuldades estas observadas nos experimentos preliminares. Na etapa seguinte, o conjunto foi levado à estufa (DeLeo, tipo A6 SEDT) por 110 min a 110 °C (Raota *et al.*, 2024). Por fim, o composto foi removido da estufa e deixado à temperatura ambiente por

aproximadamente 16 h e, por fim, removido das placas. O compósito removido das placas é apresentado na **Figura 8 A**.

A espessura das peças foi medida com um paquímetro digital (Digimess, 150 mm) em 24 pontos, sendo calculadas a média e o desvio padrão da espessura. Obteve-se uma espessura média de 1,83 mm, com desvio padrão de 0,12 mm. Em seguida, o material foi cortado em quadrados com área de 1,0 cm², utilizando uma microrretífica (Dremel, modelo 3000-N200), equipada com disco metálico de 1,0 mm de espessura para o corte e lixa para o acabamento das extremidades. Os quadrados obtidos (**Figura 8 B**) foram armazenados em dessecador por, no mínimo, 24 h antes do uso. A partir desse ponto, o adsorvente compósito, no formato e nas dimensões descritas, será denominado de corpo de prova (CP).

Figura 8. Adsorvente compósito antes (A) e após o corte (B).



Fonte: a autora (2026).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE COMPÓSITO E PRECURSORES

A fim de melhor compreender a composição, a morfologia e as propriedades do material desenvolvido, o adsorvente compósito e seus precursores (filme de PVA e engaço de uva) foram submetidos à caracterização. Adicionalmente, os adsorventes foram

caracterizados após a adsorção, para verificar eventuais alterações decorrentes desse processo e, assim, contribuir para a elucidação do mecanismo proposto. No

Quadro 6, são discriminadas as análises realizadas para cada material em cada etapa.

Nas seções seguintes (3.4.1-3.4.5), apresenta-se a descrição da execução de cada técnica ou método utilizados para as caracterizações listadas no

Quadro 6. Além do disposto no

Quadro 6, foram registradas imagens dos adsorventes antes e após a adsorção, utilizando uma câmera de *smartphone*.

Quadro 6. Ensaios de caracterização utilizados para cada material analisado.

Adsorvente	Etapas	Método/técnica de caracterização
Engaço de uva	Antes da adsorção	FTIR; MEV; TGA; BET/BHJ
	Após a adsorção	FTIR
Filme de PVA	Antes da adsorção	FTIR; TGA
	Após a adsorção	FTIR
Compósito	Antes da adsorção	FTIR; MEV; TGA; BET/BHJ; pH _{pcz}
	Após a adsorção	FTIR
	Após a dessorção	FTIR
Precusores (PVA, ácido cítrico, glicerol, SA)	Materiais puros	FTIR

Fonte: a autora (2026)

3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

A análise de FTIR foi realizada no Laboratório de Materiais (LAMAT) da UCS, utilizando um espectrofotômetro Nicolet iS10 (Thermo Scientific) e equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR). Foram realizadas 128 varreduras, com resolução de $2,0\text{ cm}^{-1}$, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.4.2 Análise termogravimétrica

A análise de TGA foi realizada em um analisador termogravimétrico TGA-50 (Shimadzu), também do LAMAT da UCS. Foram utilizadas 10 mg de amostra, aquecidas de 25 °C a 700 °C , com fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

A preparação das amostras e a obtenção das micrografias de MEV-FEG foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia (LCMic) da UCS. Para tanto, as amostras foram previamente fixadas em fita de carbono e metalizadas por *sputtering* com uma fina camada de ouro. Quanto ao adsorvente compósito, foram obtidas micrografias da superfície (face), do lado e da secção transversal, para as quais os CPs foram previamente fraturados com o auxílio de pinças metálicas, à temperatura ambiente.

Todas as micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico MIRA3 (Tescan), com uma tensão de aceleração de 10 kV e utilizando um detector de elétrons secundários.

3.4.4 Área superficial específica e tamanho de poros

A área superficial específica e o diâmetro de poros do adsorvente compósito e do engaço de uva foram avaliados pelos métodos de BET e BJH. A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia e Bioprocessos da UCS (LEBIO), utilizando um analisador de área superficial e porosidade (NOVA 1200e – Quantachrome Instruments).

Para tanto, foi utilizada uma massa de aproximadamente 130 mg de cada amostra. O compósito foi analisado na forma de fragmentos dos CPs, com dimensões reduzidas para atender aos requisitos do ensaio. O engaço de uva foi utilizado na forma de pó previamente peneirado, composto por partículas com diâmetro entre 0,208 mm (igual ao utilizado para a produção do compósito) e 0,150 mm (limitação do equipamento).

A análise iniciou-se com a etapa de degaseificação a 100 °C, sob vácuo ($\sim 10^{-3}$ mbar), por 20 h, a fim de remover a umidade e os compostos voláteis da superfície dos adsorventes. Em seguida, foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77,3 K, em uma faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,99.

3.4.5 pH no ponto de carga zero

O pH_{pcz} foi determinado a partir da adaptação do método utilizado por Escudero, Agostini e Dotto (2018). Para tanto, 50 mL de uma solução aquosa de 0,01 mol L⁻¹ de KCl (preparada com a água ultrapura tipo I) foram adicionados a 11 Erlenmeyers. O pH da solução de cada frasco foi ajustado (de 2,0 a 12,0) pela adição de pequenas quantidades de soluções aquosas de NaOH ou HCl 0,1 mol L⁻¹. Foi então adicionado a cada Erlenmeyer um CP (~150 mg) do adsorvente compósito e os frascos permaneceram sob agitação a 150 rpm em temperatura controlada (25 °C) em uma incubadora *shaker* refrigerada de bancada (SP-223, SP Labor) por 24 h.

Ao final desse período, o adsorvente foi removido por filtração, e o pH final foi medido com um pHmetro (FiveEasy, Mettler Toledo). A curva de ΔpH ($pH_{\text{final}} - pH_{\text{inicial}}$) foi construída em função do pH inicial. A partir dessa relação obteve-se a equação de reta por regressão linear e determinou-se o pH_{pcz} , correspondente ao valor de pH inicial para o qual $\Delta pH = 0$.

3.5 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE SAFRANINA PELO COMPÓSITO

O desempenho adsorptivo do material desenvolvido, bem como de seus precursores, foi avaliado por meio de experimentos de adsorção em batelada. Para cada experimento, um Erlenmeyer de 250 mL recebeu 50 mL da solução aquosa do corante, preparada com água ultrapura do tipo I, bem como a massa previamente definida de adsorvente. O conjunto foi mantido sob agitação em uma incubadora *shaker* refrigerada de bancada (SP-223, SP Labor). Ao final do tempo de contato, as amostras foram filtradas, e o filtrado foi analisado por espectrofotometria no UV-Vis (Shimadzu UV-2600i) visando à determinação da concentração final do corante.

Uma curva de calibração foi previamente construída (**Figura C1, Apêndice C**) utilizando o comprimento de onda de máxima absorção da SA (519 nm) (Fradj *et al.*, 2014). A partir da regressão linear, obteve-se a equação de reta utilizada para calcular a concentração do corante nas amostras. Esses valores foram aplicados às **Equações 1 e 2** (Isawi *et al.*, 2025), que correspondem à capacidade de adsorção no instante t ($q(t)$) e ao percentual de remoção ($\%R$), a fim de avaliar o desempenho adsorptivo dos materiais.

$$q(t) = \frac{(c_0 - c(t)) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$\%R = \frac{c_0 - c(t)}{c_0} \cdot 100 \quad (2)$$

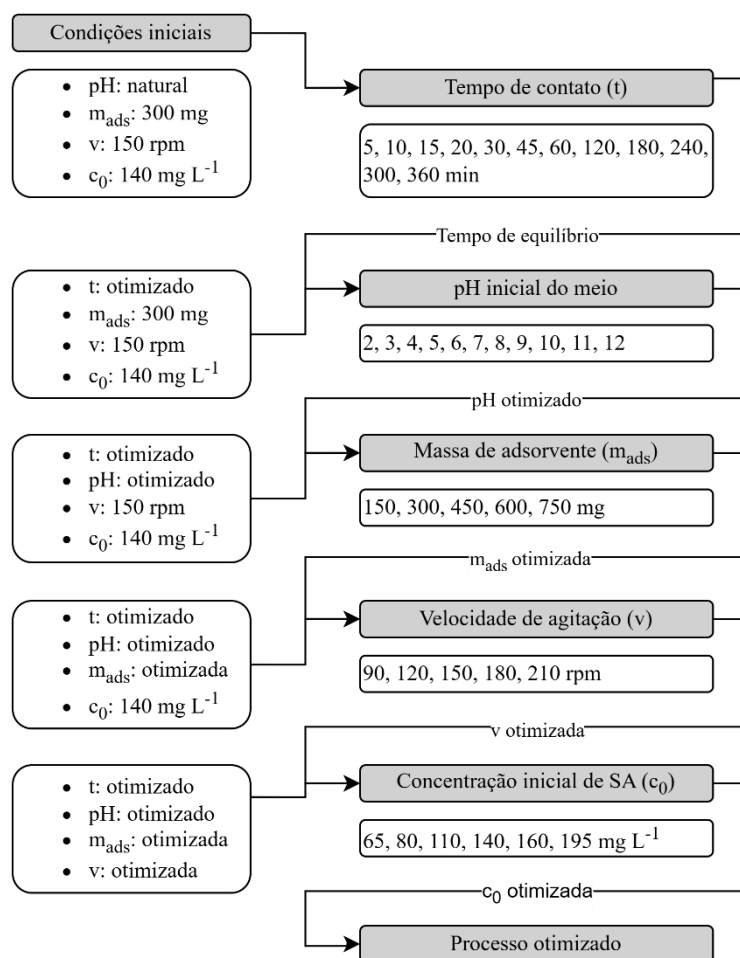
O termo $q(t)$ refere-se à capacidade de adsorção (mg g^{-1}) no tempo t ; c_0 e $c(t)$ são, respectivamente, as concentrações de corante (mg L^{-1}) no início do processo e no instante t ; V é o volume da solução (L), e m a massa de adsorvente utilizada (g).

A otimização dos parâmetros experimentais foi precedida de ensaios preliminares de adsorção envolvendo, além da SA, outros corantes (AM e VC), os precursores isolados (filme de PVA e engaço de uva na forma de pó) e o material compósito, antes e depois da otimização do processo produtivo para controle de espessura. Informações mais detalhadas acerca desses ensaios constam no **Apêndice B**. A realização dos experimentos preliminares permitiu determinar as condições iniciais para a execução dos experimentos apresentados a seguir.

3.5.1 Efeitos das condições experimentais sobre o desempenho adsorativo do compósito

O impacto da variação de diferentes condições experimentais sobre o desempenho adsorativo do material foi avaliado por meio de experimentos de adsorção em batelada, realizados em duplicata. Foram investigados, nesta ordem, o tempo de contato, o pH inicial da solução de SA, a massa de adsorvente, a velocidade de agitação e a concentração inicial de SA. O fluxograma apresentado na **Figura 9** descreve a sequência dos experimentos realizados.

Figura 9. Fluxograma do processo de avaliação dos efeitos de condições experimentais na adsorção



Fonte: a autora (2026)

Conforme ilustrado nesse fluxograma, a otimização foi conduzida de forma sequencial: a condição otimizada de cada parâmetro foi adotada na avaliação do parâmetro subsequente, até a definição das condições ótimas para todos os fatores investigados. Os intervalos de variação de cada parâmetro foram definidos com base nos estudos de Bortoluz (2020), Januário *et al.* (2022), Ghosh *et al.* (2021) e Abbaz *et al.* (2023). A variação da massa de adsorvente foi estabelecida em função da quantidade de compostos poliméricos (CPs) utilizada, correspondendo ao emprego de um a cinco CPs.

Nesta etapa, além do volume da solução de SA (50 mL), a temperatura também foi mantida constante (25 °C). Adicionalmente, durante a otimização da concentração

inicial, foram realizados experimentos contemplando todos os intervalos de tempo de contato até o equilíbrio, com o objetivo de obter dados de capacidade de adsorção em função do tempo para o estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção, conforme descrito nas Seções 3.5.2 e 3.5.3.

3.5.2 Cinética de adsorção

Para o estudo da cinética de adsorção, foram utilizados os dados de capacidade de adsorção em função do tempo obtidos na avaliação do efeito da concentração inicial de SA (Seção 3.5.1). Esses experimentos foram conduzidos a 25 °C, sob agitação de 180 rpm, utilizando 600 mg do adsorvente compósito e 50 mL de soluções de SA em seu pH natural, nas concentrações iniciais de 65, 80, 110, 140, 160 e 195 mg L⁻¹.

Os valores de $q(t)$ foram determinados nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180 e 240 min. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos reacionais de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich, cujas equações estão apresentadas no Quadro 7.

Quadro 7. Equações dos modelos cinéticos reacionais de adsorção utilizados

Modelo	Pseudoprimeira ordem	Pseudossegunda ordem	Elovich
Equação diferencial	$\frac{d(q)}{dt} = k_1(q_e - q(t))$ (3)	$\frac{d(q)}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2$ (4)	$\frac{d(q)}{dt} = \alpha \cdot e^{(-\beta \cdot q(t))}$ (5)
Equação	$q(t) = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$ (6)	$q(t) = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t}$ (7)	$q(t) = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t)$ (8)
Constantes	k_1 = constante cinética de pseudoprimeira ordem (min ⁻¹)	k_2 = constante cinética de pseudossegunda ordem	α = taxa inicial de adsorção (mg g ⁻¹ min ⁻¹) β = constante relacionada ao grau de cobertura da superfície e energia de ativação (g mg ⁻¹)
Referências	Lagergren, 1898; Dotto <i>et al.</i> , 2017	Blanchard; Maunaye; Martin, 1984; Dotto <i>et al.</i> , 2017	Zeldowitsch, 1934; Chien; Clayton, 1980

Fonte: a autora (2026)

Nota: condições de contorno para resolução das equações diferenciais: $q(t) = 0$ quando $t = 0$ e $q(t) = q(t)$ quando $t = t$.

As constantes dos modelos foram estimadas com o auxílio da ferramenta “Solver” do Microsoft Excel, estabelecendo como meta (função objetivo, OF) a minimização do erro quadrático médio entre os valores previstos pela equação e os dados experimentais de $q(t)$, conforme **Equação 9** (Tran *et al.*, 2017; Jabbari; Ghasemi, 2023). Os valores experimentais de $q(t)$ são representados por “ $q_{i, exp}$ ”, enquanto “ $q_{i, calc}$ ” representa os valores calculados. “ PE ” refere-se ao número de pontos experimentais.

$$OF = \frac{1}{PE} \cdot \sum_{i=1}^{PE} (q_{i,exp} - q_{i,calc})^2 \quad (9)$$

Além da OF , foi calculado o coeficiente de determinação (R^2 , **Equação 10**) (Tran *et al.*, 2017) entre os valores experimentais de $q(t)$ e aqueles previstos pelos modelos, a fim de complementar a avaliação da qualidade dos ajustes. Novamente, “ $q_{i, exp}$ ” e “ $q_{i, calc}$ ” referem-se, respectivamente, aos valores de $q(t)$ obtidos experimentalmente e calculados pelas equações cinéticas, enquanto “ $q_{médio}$ ” representa a média aritmética dos valores experimentais de $q(t)$.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_{i,exp} - q_{i, calc})^2}{\sum (q_{i,exp} - q_{médio})^2} \quad (10)$$

Também foi utilizado o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) (**Equação 11**), com o objetivo de avaliar a contribuição das diferentes etapas do processo adsorptivo para a cinética (Dotto; Pinto, 2011). Para isso, construiu-se gráfico de $q(t)$ em função de $t^{1/2}$, sendo os parâmetros obtidos por regressão linear. Os

coeficientes angular e linear da reta correspondem, respectivamente, à constante de velocidade de difusão intrapartícula (k_{int} , $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$) e ao parâmetro C, associado à espessura da camada limite, sendo indicativo da contribuição da difusão externa (Antunes, 2011).

$$q(t) = k_{int} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (11)$$

3.5.3 Equilíbrio de adsorção

Na avaliação do equilíbrio, também foram utilizados os dados obtidos na etapa de otimização da concentração inicial de SA. Portanto, os experimentos foram realizados a 25 °C, sob agitação de 180 rpm, utilizando 600 mg do adsorvente compósito e 50 mL da solução do corante no pH natural, nas concentrações iniciais de 65, 80, 110, 140, 160 e 195 mg L^{-1} . A concentração (c_e) e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foram calculadas como a média aritmética dos valores obtidos nos dois últimos intervalos de tempo (180 e 240 min), sendo então utilizadas na construção da isoterma de adsorção. Os modelos de isotermas e suas respectivas equações são apresentados no **Quadro 8**.

Os valores das constantes dos modelos foram estimados de forma análoga ao estudo da cinética (**Seção 3.4.2**), utilizando a **Equação 9**. Neste caso, porém, *OF* foi definida como a minimização do erro quadrático médio entre os valores de q_e previstos pela isoterma e os dados experimentais de q_e em todas as concentrações de equilíbrio. De modo semelhante ao procedimento adotado na cinética, também foi calculado o R^2 (**Equação 10**) considerando os valores experimentais e os previstos pelas isotermas para cada concentração de equilíbrio.

Quadro 8. Equações de isotermas de adsorção utilizadas

Modelo	Equação	Constantes	Referência
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} \cdot k_L \cdot c_e}{1 + k_L \cdot c_e} \quad (12)$	$q_{\max}$ = capacidade máxima de adsorção (mg g ⁻¹). k_L = constante de adsorção de Langmuir (L mg ⁻¹).	Langmuir, 1918; Piccin <i>et al.</i> , 2017
Freundlich	$q_e = k_F \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \quad (13)$	k_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n}) $1/n$ = parâmetro adimensional de intensidade de adsorção de Freundlich.	Freundlich, 1907; Piccin <i>et al.</i> , 2017
Sips	$q_e = \frac{q_{ms} \cdot k_s \cdot c_e^{\beta_s}}{1 + k_s \cdot c_e^{\beta_s}} \quad (14)$	q_{ms} = capacidade máxima de adsorção teórica (mg g ⁻¹) k_s = constante de equilíbrio de Sips (L mg ⁻¹) β_s = expoente da isoterma de Sips (adimensional)	Sips, 1948; Xu; McKay, 2017
BET	$q_e = \frac{q_m \cdot b_1 \cdot c_e}{1 + (b_1 + b_2) \cdot c_e} \cdot \frac{1}{1 - b_2 \cdot c_e} \quad (15)$	q_m = capacidade de adsorção de monocamada (mg g ⁻¹) b_1 e b_2 = constantes de equilíbrio (L mg ⁻¹)	Wang <i>et al.</i> , 1998; Brião <i>et al.</i> , 2022
Aranovich-Donohue	$q_e = f(c_e) \cdot \frac{1}{(1 - b_{2,AD} \cdot c_e)^{n_2}} \quad (16)$	$f(c_e)$ = equação de isoterma do tipo I não especificada $b_{2,AD}$ = constante de equilíbrio (L mg ⁻¹) n_2 = expoente (adimensional)	Aranovich; Donohue, 1996; Brião <i>et al.</i> , 2022

Fonte: a autora (2026)

3.5.4 Termodinâmica de adsorção

A fim de estimar as constantes termodinâmicas do processo de adsorção, foram realizados experimentos nas condições previamente otimizadas (pH natural da solução de SA, 600 mg de adsorvente, velocidade de agitação de 180 rpm, concentração inicial de SA de 195 mg L⁻¹), porém em diferentes temperaturas (8, 15, 25, 35 e 45 °C). A fim de garantir o estabelecimento do equilíbrio em todas as condições, foram conduzidos experimentos com tempo de contato de 180, 240, 300 e 360 min.

A partir das concentrações de SA no equilíbrio, foi calculada a constante de equilíbrio (k_c) para cada temperatura, de acordo com a **Equação 17** (Ghosh *et al.*, 2021), na qual c_0 representa a concentração inicial de SA e c_e a concentração no equilíbrio (mg L⁻¹).

$$k_c = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \quad (17)$$

Os valores de k_c permitem o cálculo de ΔG_{ads}° para cada temperatura, por meio da **Equação 18** (Piccin *et al.*, 2017; Ghosh *et al.*, 2021), em que R é a constante universal dos gases (J mol⁻¹ K⁻¹) e T a temperatura (K).

$$\Delta G_{ads}^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(k_c) \quad (18)$$

Os valores de ΔH_{ads}° e ΔS_{ads}° foram determinados a partir do gráfico de $\ln(k_c)$ em função de $1/T$ (K⁻¹). A equação de reta foi obtida por regressão linear, sendo os

coeficientes angular e linear utilizados, respectivamente, na determinação desses parâmetros, de acordo com a equação de Van't Hoff (**Equação 19**) (Piccin *et al.*, 2017; Ghosh *et al.*, 2021). Nessa equação, R é a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K).

$$\ln(k_c) = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{ads}}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{ads}}}{R} \quad (19)$$

3.5.5 Comparação do desempenho adsorptivo com os precursores

A fim de comparar o desempenho adsorptivo do compósito com seus materiais precursores, foram realizados experimentos utilizando o engaço de uva em pó e o filme de PVA como adsorvente, nas condições operacionais anteriormente otimizadas para o compósito. Os experimentos foram conduzidos a 25 °C, com a velocidade de agitação de 180 rpm, massa de adsorvente de 600 mg e 50 mL da solução de SA em seu pH natural na concentração de 195 mg L⁻¹. Quanto ao tempo de contato, foram utilizados os intervalos de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 min, a fim de assegurar o estabelecimento do equilíbrio. Ao final dos experimentos, a solução foi filtrada, sendo o filtrado utilizado na quantificação do corante e o adsorvente retido encaminhado à caracterização (apenas as amostras representativas do tempo final).

O pó de engaço de uva provém da mesma fração granulométrica utilizada na produção do compósito, ou seja, com diâmetro de partícula inferior a 0,208 mm. Ensaio preliminares indicaram que o engaço altera a coloração de soluções aquosas, tornando necessária a utilização de uma nova curva de calibração baseada no extrato desse material. Esse extrato foi preparado a partir de água ultrapura e engaço de uva, sob as mesmas

condições empregadas nos ensaios de adsorção, sendo o filtrado utilizado como solvente, conforme apresentado no **Apêndice C (Figura C.2)**.

O filme de PVA utilizado contém 10% m/m_{PVA} de ácido cítrico e foi preparado por espalhamento e evaporação do solvente, a partir de uma solução aquosa de PVA (10% m/v) (Merck *et al.*, 2022). O espalhamento foi realizado sobre uma placa de vidro, com espessura úmida de 1,0 mm. Assim como o adsorvente compósito, após 24 h de secagem, os filmes foram submetidos ao tratamento térmico por 110 min a 110 °C. Os filmes também foram cortados em quadrados com área de 1 cm² e armazenados em dessecador até o momento do uso.

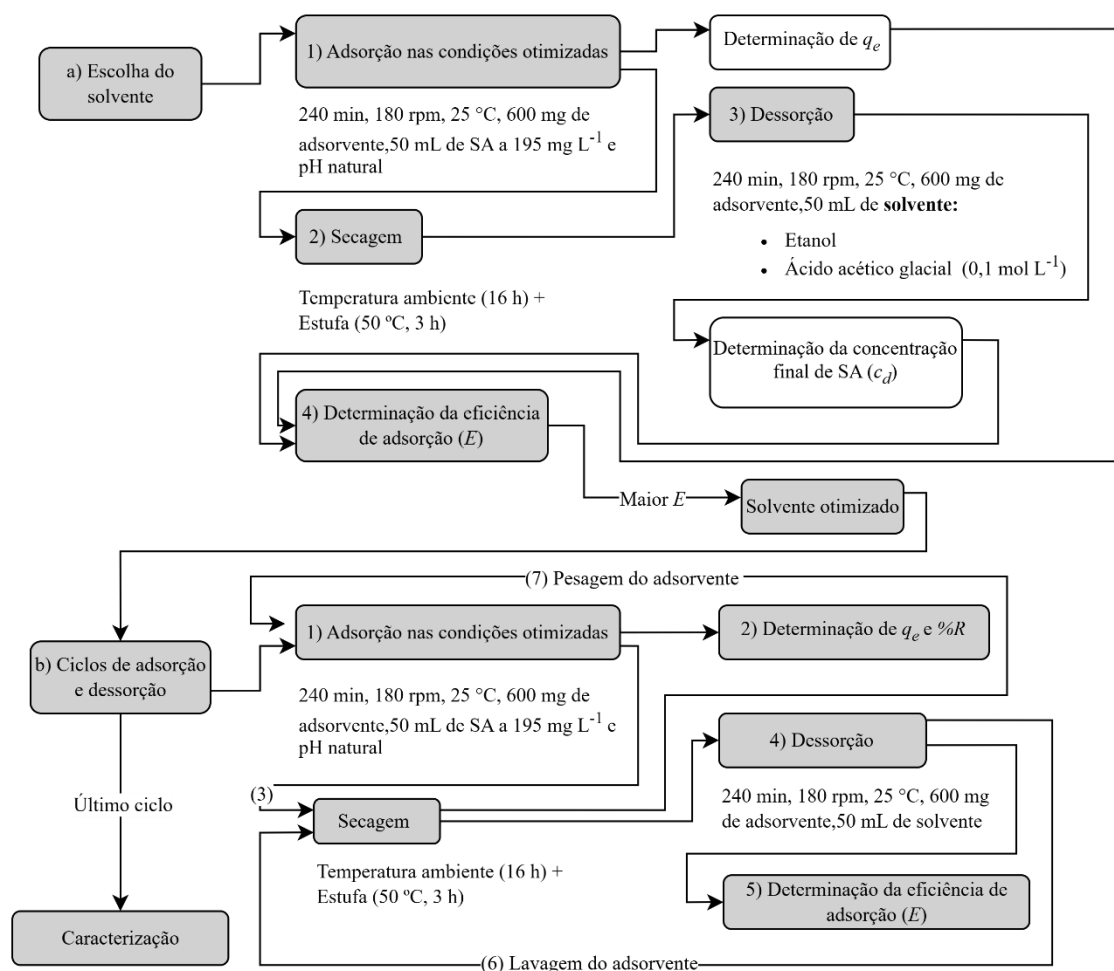
O desempenho adsorativo do filme de PVA em função do tempo foi avaliado e comparado ao do adsorvente compósito com base na área superficial externa. Para tanto, as espessuras e lados dos quadrados dos filmes também foram medidos com o paquímetro digital (Digimess, 150 mm). A partir desses dados, calcularam-se a área superficial externa de um CP de cada adsorvente (filme de PVA e compósito) e o número de quadrados de filme equivalente à área superficial externa dos CPs que compõem a massa otimizada do adsorvente compósito. Também foi realizada uma comparação com base na massa, utilizando 600 mg do filme de PVA (na forma de quadrados), considerando apenas o tempo final (360 min). Os cálculos referentes à área e à massa do filme empregados nos ensaios de adsorção são detalhados na **Seção 4.6**.

3.5.6 Regeneração e reutilização do adsorvente

A fim de avaliar a possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente, foram realizados ciclos sucessivos de adsorção e dessorção, em duplicata. Para tanto, iniciou-se pela escolha do solvente para extração da SA na etapa de regeneração

(Seção 3.5.6.1). Com o solvente escolhido, foram conduzidos ciclos de adsorção e dessorção (Seção 3.5.6.2), monitorando a eficiência da dessorção e o desempenho adsorptivo do material a cada ciclo. Ao final do último ciclo de adsorção, o adsorvente foi também submetido à caracterização (conforme Seção 3.4). As etapas do estudo são detalhadas no fluxograma da Figura 10.

Figura 10. Fluxograma do estudo de regeneração e reutilização do adsorvente compósito



Fonte: a autora (2026)

3.5.6.1 Escolha do solvente para extração da SA

Para a escolha do solvente, foram realizados experimentos de dessorção em duplicata, com dois solventes: etanol 99,8% e solução aquosa de ácido acético glacial 0,1 mol L⁻¹. Inicialmente, procedeu-se à etapa de adsorção nas condições otimizadas (240 min, pH natural, 600 mg de adsorvente, velocidade de agitação de 180 rpm, 195 mg L⁻¹ SA, a 25 °C). Ao final do tempo de contato, o adsorvente foi recuperado por filtração, e o filtrado utilizado para a determinação da concentração final de corante, permitindo o cálculo de q_e e %R, conforme as **Equações 1 e 2 (Seção 3.5)**.

O adsorvente foi então seco à temperatura ambiente por 16 h e levado à estufa de circulação forçada de ar a 50 °C por mais 3 h. Em seguida, a massa de adsorvente foi registrada e iniciou-se a dessorção. O ensaio de dessorção foi realizado em incubadora (SP-223, SP Labor), sendo o tempo de contato, a velocidade de agitação e a temperatura fixados conforme a etapa prévia de adsorção (240 min, 180 rpm e 25 °C). Foram utilizados 50 mL dos solventes, que foram colocados em contato com as respectivas massas de adsorvente em Erlenmeyers de 250 mL.

Ao término do tempo de contato, o adsorvente foi novamente recuperado por filtração e o filtrado foi utilizado para a determinação de SA por espectrofotometria UV-Vis. Para tanto, foi necessário construir curvas de calibração em cada solvente, apresentadas nas **Figuras C.3 e C.4 do Apêndice C**.

O desempenho do solvente foi avaliado por meio da eficiência de dessorção (E), calculada pela **Equação 20** (Shaltout *et al.*, 2024). Nesta equação, “ V ” refere-se ao volume de solvente na dessorção (L), “ c_d ” à concentração de corante na solução após a dessorção (mg L⁻¹), “ q_e ” à capacidade de adsorção (mg g⁻¹) e “ m_{ads} ” à massa de adsorvente utilizada na etapa de adsorção (g). O solvente com o maior E foi selecionado para as etapas seguintes.

$$E = \frac{V \cdot c_d}{q_e \cdot m_{ads}} \cdot 100\% \quad (20)$$

3.5.6.2 Ciclos de adsorção e dessorção

Foram realizados cinco ciclos de adsorção e dessorção, em duplicata, nas condições otimizadas para ambos os processos. A etapa de adsorção foi, portanto, conduzida utilizando 600 mg do adsorvente e 50 mL da solução de SA em pH natural, na concentração de 195 mg L⁻¹, com o tempo de contato de 240 min, velocidade de agitação de 180 rpm e temperatura de 25 °C.

Na etapa de dessorção, foram utilizados 50 mL do solvente selecionado, mantendo-se as demais condições (tempo, velocidade de agitação e temperatura) iguais às da etapa de adsorção. A capacidade de adsorção e o percentual de remoção foram calculados a cada ciclo de adsorção. Após a regeneração do material, também foram avaliadas a eficiência de dessorção e a nova massa de adsorvente. Por “nova massa”, entende-se a massa do adsorvente após o processo de regeneração, uma vez que essa etapa pode ocasionar perdas de material e, conseqüentemente, influenciar o cálculo de q_e , que depende diretamente da massa do adsorvente.

A secagem do adsorvente, após a etapa de adsorção, foi realizada conforme descrito na **Seção 3.4.5.2**. Entre a dessorção e o ciclo subsequente de adsorção, o composto foi enxaguado com água ultrapura em abundância após a filtração, e o excesso de água foi removido com papel-toalha, sendo então submetido à secagem (16 h à temperatura ambiente, seguidas de 3 h a 50 °C). Ao final do último ciclo de dessorção, uma amostra do adsorvente foi encaminhada para a caracterização por FTIR (**Secção 3.4.1**), além do registro de fotografias digitais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO ENGAÇO DE UVA

A **Figura 11** ilustra o engaço de uva antes (A), e após a secagem a 110 °C (B) e 50 °C (C). Observa-se que, em ambos os procedimentos de secagem, o material apresenta alteração de coloração, passando de verde para marrom, sendo que a secagem a 110 °C resulta em uma tonalidade mais escura. Além disso, esse procedimento parece promover uma redução mais acentuada no diâmetro das hastes quando comparada à secagem a 50 °C.

Figura 11. Engaço de uva: (A) após a lavagem em água corrente, (B) após a secagem a 110 °C, (C) após a secagem a 50 °C, (D) seco a 110 °C e moído, e (E) seco a 50 °C e moído



Fonte: a autora (2026)

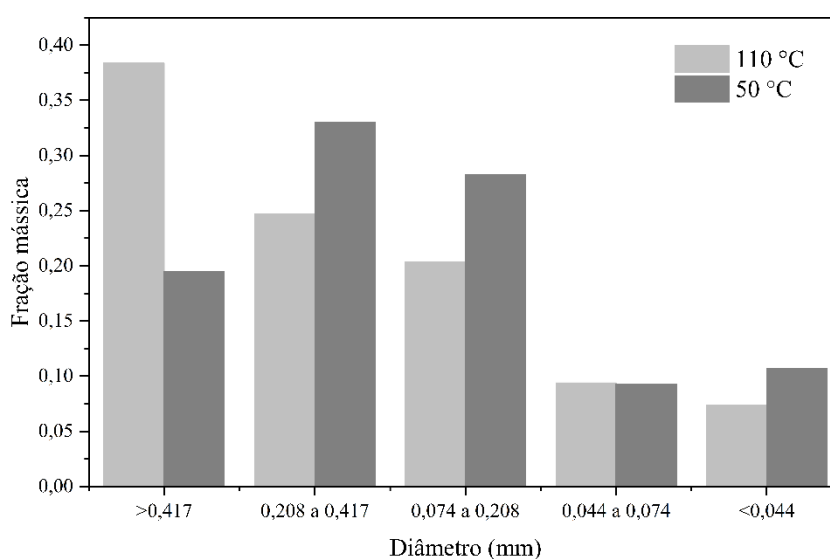
Após a moagem (**Figura 11, D e E**), o engaço seco a 110 °C e 50 °C apresenta-se na forma de um pó de coloração marrom. A diferença de tonalidade entre os dois procedimentos de secagem permanece evidente após a moagem: a secagem a 110 °C resultou em um pó mais escuro, enquanto a secagem a 50 °C origina um material de coloração mais clara, com tonalidade amarelada. Esse comportamento pode estar associado à ocorrência de reações não enzimáticas de escurecimento favorecidas em temperaturas mais altas (Freitas *et al.*, 2024; Solomakou; Fotiou; Goula, 2025).

A distribuição granulométrica do engaço após a moagem é apresentada na **Figura 12**. Enquanto o engaço seco a 110 °C apresentou uma redução das frações mássicas com a diminuição do diâmetro de partículas, as frações de tamanhos de partículas tendem a uma distribuição normal na amostra seca a 50 °C. As principais diferenças concentram-se nas três maiores frações granulométricas, indicando um deslocamento na distribuição da massa na direção da fração correspondente às partículas maiores entre 50 e 110 °C. Comportamento semelhante foi observado por Rudy *et al.* (2024), ao avaliarem o efeito da secagem por convecção do aipo sobre a moagem em moinho de facas. No intervalo entre 40 e 80 °C, os autores relataram deslocamento da massa para frações correspondentes a partículas maiores, além de maior consumo energético durante a moagem em temperaturas mais elevadas.

A obtenção de partículas maiores a partir da moagem do material seco a temperaturas mais elevadas pode estar associada ao fenômeno de *case hardening* (“endurecimento superficial”). Nessas condições, a secagem pode avançar rapidamente nas camadas mais externas do material, promovendo a formação de uma superfície dura e rígida (Bai *et al.*, 2002). Esse efeito pode comprometer a remoção de umidade do interior, que permanece em estado mais maleável, enquanto a região externa adquire caráter mais vítreo. Por outro lado, uma secagem mais lenta e homogênea (em

temperatura inferior) propicia conversão mais uniforme do material ao estado vítreo, resultando em um material mais frágil e facilitando a moagem (Bas-Bellver *et al.*, 2022). Essa formação de crosta superficial foi observada por Bas-Bellver *et al.* (2022) durante a secagem convectiva de talos de brócolis, a 50, 60 e 70 °C. Conforme o aumento da temperatura, o efeito se intensificou e, de forma semelhante aos resultados do presente trabalho, a moagem resultou em partículas de maior tamanho.

Figura 12. Distribuição granulométrica do engaço de uva nas duas condições de secagem



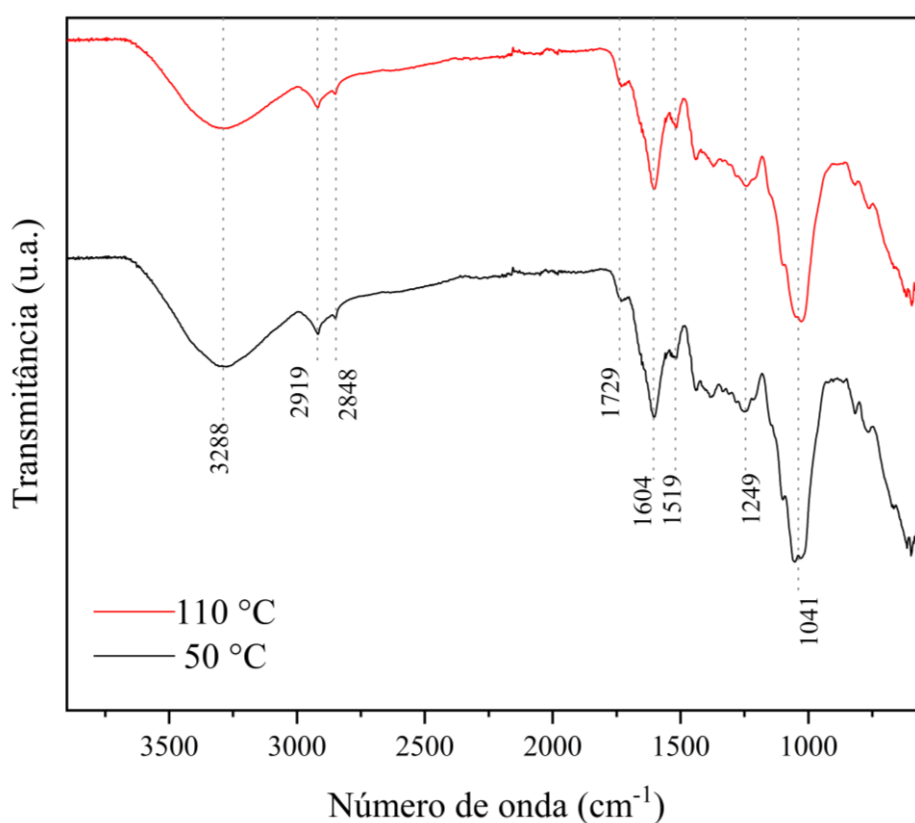
Fonte: a autora (2026)

A distribuição de tamanhos de partícula não é influenciada exclusivamente pelo método de secagem. A moagem também pode ter contribuído para as diferenças observadas entre as frações mássicas obtidas nos dois procedimentos ao longo das diferentes faixas de diâmetro de partícula. O material correspondente à menor fração granulométrica ($d < 0,044$ mm) proveniente de ambos os processos de secagem foi submetido a uma caracterização preliminar, apresentada nas **Seções 4.1.1 a 4.1.3**.

4.1.1 Caracterização química

Os espectros de FTIR obtidos para ambas as amostras após moagem (**Figura 13**) não indicaram mudanças na estrutura química do material com o aumento da temperatura de secagem de 50 °C para 110 °C. Em ambos os espectros, foram identificadas as vibrações características de grupos funcionais presentes no engaço de uva.

Figura 13. Espectros de FTIR do engaço de uva seco a 50 °C e 110 °C após moagem



Fonte: a autora (2026)

A presença de grupos hidroxila é evidenciada pela banda em 3288 cm⁻¹, associada à deformação axial de O–H (Villaescusa *et al.*, 2011). As deformações axiais assimétrica e simétrica de C–H, localizadas respectivamente em 2919 e 2848 cm⁻¹, indicam a presença de estruturas alifáticas (Atatoprak *et al.*, 2022; Prozil *et al.*, 2013). Em

1729 cm^{-1} observa-se a deformação axial de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de ésteres, o que sugere a presença de polissacarídeos (Prozil *et al.*, 2013).

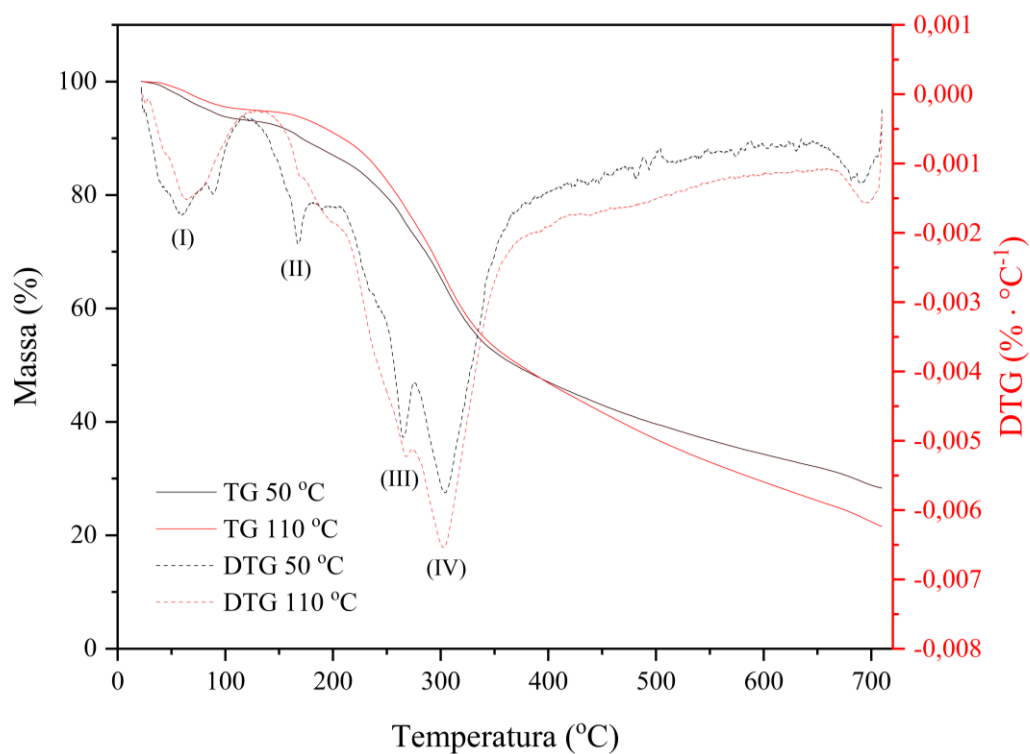
Os grupos aromáticos da lignina são evidenciados pelas bandas em 1519 e 1604 cm^{-1} , correspondendo à deformação axial de $\text{C}=\text{C}$ (M'Hamdi *et al.*, 2016; Prozil *et al.*, 2013). Em 1249 cm^{-1} , ocorre a deformação axial de $\text{C}-\text{O}$ em éteres aromáticos, associada aos grupos metóxi da lignina (M'Hamdi *et al.*, 2016). Por fim, a deformação axial de $\text{C}-\text{OH}$ em 1041 cm^{-1} é característica da celulose (Yang *et al.*, 2007).

4.1.2 Caracterização térmica

Os resultados de TGA do engaço de uva seco em ambas as temperaturas estão apresentados na **Figura 14** e na **Tabela 2**. Os eventos de perda de massa são identificados e numerados de (I) a (V), enquanto as respectivas temperaturas de máxima degradação e as perdas de massa estão detalhadas na **Tabela 2**.

De modo geral, as curvas de TGA e DTG (primeira derivada da curva de TGA) exibem comportamento semelhante entre as duas amostras, sugerindo que as características térmicas do engaço de uva não sofreram grandes alterações pelas diferentes condições de secagem adotadas.

Figura 14. Curvas de TGA e DTG do engaço de uva seco a 50 °C e 110 °C após moagem



Fonte: a autora (2026)

Tabela 2. Eventos de perda de massa para as amostras moídas de engaço de uva secas a 50 °C e 110 °C.

Evento	Engaço de uva seco a 50°C		Engaço de uva seco a 110 °C	
	T (°C)	Perda de massa (%)	T (°C)	Perda de massa (%)
(I)	59,8	6,8	63,7	5,0
(II)	167,7	5,8	182,5	4,3
(III)	264,9	14,7	268,0	15,0
(IV)	303,5	28,5	303,1	32,8
(V)	-*	15,4	-*	19,4
Resíduo	709,8	28,3	709,8	21,6

Fonte: a autora (2026)

Nota: * evento térmico sem temperatura máxima determinada.

O primeiro evento térmico corresponde à perda de água, identificado a 62,56 °C por Navas *et al.* (2021), mas também associado à perda de compostos orgânicos voláteis em amostra de bagaço de uva (cascas, sementes e caules), até aproximadamente 120 °C (Berger *et al.*, 2020). O segundo evento térmico, de acordo com Navas, Reboredo e Granados (2015), está relacionado à perda de compostos extrativos, como taninos, terpenos e ácidos graxos, ocorrendo na faixa de 128 °C a 227 °C. O terceiro evento térmico é atribuído à degradação térmica da hemicelulose, enquanto o quarto evento está associado à degradação da celulose. Resultados similares foram reportados por Antunes (2011), que observou esses eventos em 268 °C e 323 °C, respectivamente, em uma amostra de bagaço de uva da variedade Isabel.

O quinto evento térmico não teve sua temperatura de máxima degradação determinada, uma vez que a degradação não foi concluída dentro do intervalo de temperatura em que foi realizada a análise. No entanto, a perda de massa observada nessa região foi atribuída à degradação da lignina, cuja identificação é menos precisa em comparação aos eventos térmicos anteriores.

Comparada à hemicelulose e celulose, a degradação da lignina é mais lenta, ocorrendo em um intervalo mais amplo de temperaturas (Brebu; Vasile, 2010). Dessa forma, a pirólise (degradação térmica na ausência de oxigênio) da lignina pode ser evidenciada pela presença de picos mais largos e achatados nas curvas de DTG, como ocorreu no trabalho de Yang *et al.* (2006). Os autores também observaram para a lignina uma perda de massa de apenas ~40% entre a temperatura ambiente e 700 °C. De forma análoga, Navas, Reboredo e Granados (2015) identificaram um “ombro” na curva de DTG de uma amostra de engajo de uva no intervalo de 362 °C a 694 °C, que também foi associado à complexidade do processo de decomposição térmica da lignina.

Segundo Ferry *et al.* (2015), a decomposição da lignina envolve uma primeira etapa (230-260 °C) de degradação de grupos laterais, seguida da degradação da cadeia principal (275-450 °C). Em temperaturas superiores (acima de 500 °C), rearranjos e condensação da estrutura aromática levam à formação de carvão (*char*), que pode ser parcialmente decomposto a temperaturas mais elevadas (650-850 °C). A degradação em faixas de temperatura mais abrangentes, portanto, pode também causar a sobreposição com os demais eventos nas curvas de TG e DTG do engaço de uva. Além disso, o pico mais pronunciado dentro do intervalo de temperaturas atribuído à degradação da lignina na amostra de engaço de uva (em torno de 680 °C) pode estar relacionado à degradação parcial do carvão.

As principais diferenças observadas entre as duas condições de secagem estão relacionadas aos dois primeiros eventos de perda de massa e à massa residual no final do ensaio. A amostra de engaço seca a 50 °C apresenta maiores perdas de massa nos dois primeiros eventos (relacionados à eliminação de água, voláteis e extrativos), que também foram identificados em temperaturas inferiores, em relação à amostra seca a 110 °C. Possivelmente, a secagem a 50 °C resultou em um teor de umidade maior (em comparação à amostra seca a 110 °C), de modo que haveria mais água a ser eliminada nesse evento. No trabalho de Berrio *et al.* (2024), foram comparadas as curvas de secagem de fibra de banana a 40 e 90 °C, e a temperatura mais elevada proporcionou maior remoção de umidade, justificada pelo aumento da força motriz para evaporação.

O mesmo trabalho também evidenciou um maior teor de resíduos para a amostra seca em temperatura mais baixa, que foi atribuído à possível eliminação de lignina durante a secagem (Berrio *et al.*, 2024). Comportamento semelhante também foi observado por Tavares *et al.* (2020), que estudaram o efeito do tratamento térmico em fibras de açaí. A amostra submetida ao tratamento térmico (em autoclave a 121 °C e

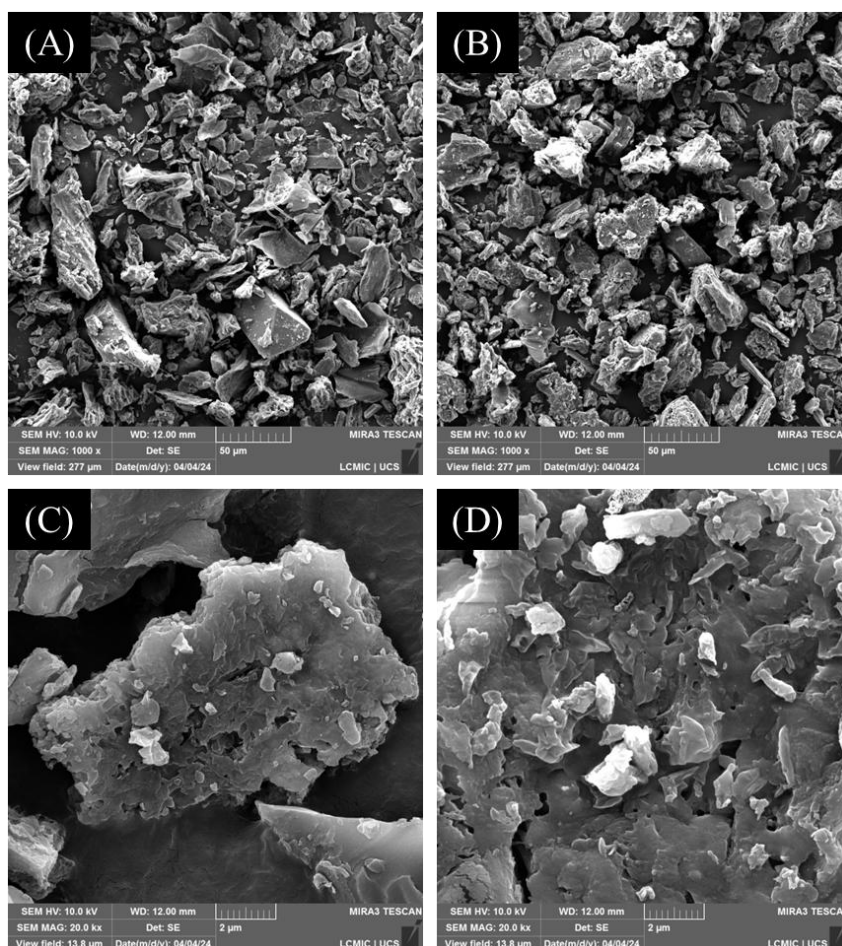
1 atm) apresentou redução dos teores de lignina e hemicelulose em relação à amostra submetida apenas à secagem a 70 °C, associada à maior heterogeneidade e menor cristalinidade dessas estruturas. A menor massa ao final da análise (17,05% para a fibra tratada e 20,4% para a não submetida ao tratamento térmico) também foi associada ao teor reduzido de lignina, que teria contribuído para o decréscimo da energia de ativação das reações de pirólise da fibra vegetal.

Portanto, o resíduo é constituído por componentes inorgânicos (como os minerais ferro, cálcio, potássio e zinco) e constituintes não inteiramente degradados da biomassa vegetal, como a lignina (Berger *et al.*, 2020). Assim, apesar do comportamento bastante semelhante entre as duas amostras, há indícios de sutis alterações estruturais decorrentes do aumento da temperatura de secagem, principalmente relacionadas aos teores de água, compostos voláteis e extrativos.

4.1.3 Caracterização morfológica

As micrografias de MEV-FEG do engaço de uva seco sob diferentes temperaturas são apresentadas na **Figura 15**. Assim como já foi reportado para as análises anteriores, não foram evidenciadas diferenças na morfologia das amostras.

Figura 15. Imagens de MEV-FEG do engaçó de uva seco a 50 °C (A e C) e 110 °C (B e D) após moagem, com magnificação de 1000× (A e B) e 20000× (C e D)



Fonte: a autora (2026)

De forma geral, ambas as amostras exibem partículas com formatos heterogêneos e superfícies irregulares. A presença de poucos espaços vazios visíveis sugere baixa área superficial específica (Bonetto, 2016). Quanto às variações no tamanho das partículas e sua distribuição, não é possível atribuí-las ao efeito da temperatura de secagem, visto que as imprecisões associadas ao processo de moagem também podem ter interferido na morfologia final.

Com base nos resultados de caracterização preliminar, a temperatura de secagem foi definida como 110 °C, considerando que proporciona uma secagem mais rápida e já

foi empregada em estudos anteriores para o tratamento térmico do PVA (Raota *et al.*, 2024). Além disso, o uso dessa temperatura demonstrou não causar danos à estrutura do material, o que viabiliza sua aplicação tanto na secagem quanto no tratamento térmico do compósito para a reticulação do PVA.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE COMPÓSITO E SEUS PRECURSORES

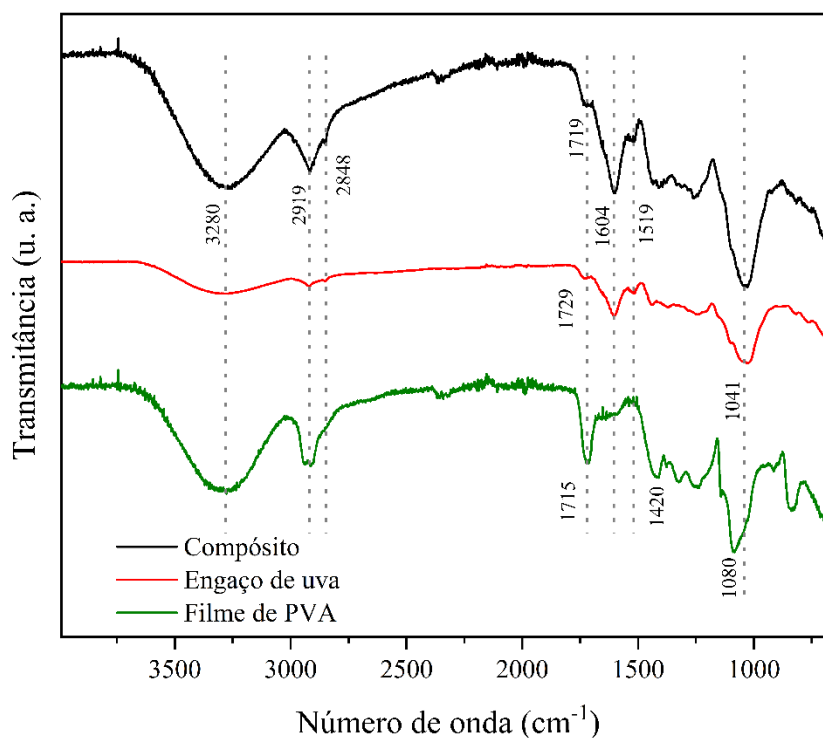
Nesta seção será apresentada a caracterização do material compósito desenvolvido, em comparação com seus materiais precursores (pó de engaço de uva e filme de PVA), antes da sua utilização nos ensaios de adsorção.

4.2.1 Avaliação química

A caracterização química do compósito e de seus precursores foi realizada pela análise de FTIR. Os espectros obtidos para as amostras de compósito, engaço de uva e filme de PVA são apresentados na **Figura 16**. Também foram utilizados na avaliação os espectros de componentes isolados do material compósito (PVA, glicerol e ácido cítrico), que são apresentados no **Apêndice D**.

Nota-se uma grande semelhança entre os espectros do compósito e do engaço de uva. Em razão da predominância desse na composição do material, esse resultado era esperado. Porém, há semelhanças evidentes com o resultado do filme de PVA, demonstrando a presença de grupos funcionais em comum.

Figura 16. Espectros de FTIR do adsorvente compósito, engaço de uva e filme de PVA



Fonte: a autora (2026)

É possível identificar a banda referente à deformação axial de O—H, em torno de 3280 cm^{-1} , em todos os espectros. Sabe-se que o PVA apresenta a hidroxila como grupo lateral na sua cadeia polimérica, sendo essa absorção característica do material (Göksen *et al.*, 2021). Quanto ao engaço de uva, a vibração está relacionada a hidroxilas de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos (Prozil *et al.*, 2013). O glicerol (cujo espectro consta na **Figura D.1, Apêndice D**) pode contribuir para a absorção observada no espectro do compósito, sendo um álcool que contém três grupos hidroxila (Syahputra *et al.*, 2023).

Em seguida, identificam-se as vibrações características de deformação axial de C—H. Para o engaço de uva e para o compósito, identificam-se as bandas em 2919 e 2848 cm^{-1} . Prozil *et al.* (2013) atribuíram essas bandas à presença de compostos alifáticos no engaço de uva. Já no filme de PVA, as ligações C—H encontram-se principalmente nos grupos CH e CH₂ presentes na cadeia principal do polímero.

Também pode ser identificada em todos os espectros a banda referente à deformação axial da carbonila. No engajo de uva, ocorre em 1729 cm^{-1} associada por Lemos *et al.* (2023) à presença de carbonilas de ésteres. Já no trabalho de Benvenuti *et al.* (2020), foi identificada a banda em 1740 cm^{-1} , atribuída a polissacarídeos e ácidos fenólicos.

No filme de PVA, ela ocorre em 1715 cm^{-1} . Sabe-se que o PVA não contém grupos carbonila na estrutura, tampouco é identificada banda relacionada à carbonila na amostra de polímero puro (**Figura D.1, Apêndice D**). Porém, o filme foi produzido com 10% m/m_{PVA} de ácido cítrico, utilizado como agente reticulante. A reticulação ocorre por esterificação, eliminando parte dos grupos laterais OH do polímero e formando ligações cruzadas entre as cadeias (Göksen *et al.*, 2021). No espectro de FTIR do ácido cítrico (**Figura D.1, Apêndice D**), observam-se duas bandas relacionadas à carbonila, por volta de 1680 e 1750 cm^{-1} (Chen *et al.*, 2025; Ma *et al.*, 2020). Entretanto, na região do espectro do filme em que a banda foi identificada, também podem existir carbonilas de ésteres, provenientes da esterificação. Assim, a absorção em 1719 cm^{-1} no espectro do compósito pode ser relacionada à contribuição de todos os grupos mencionados.

As absorções relacionadas às ligações C=C de aromáticos estão presentes apenas nos espectros do engajo e do compósito, em 1604 e 1519 cm^{-1} , atribuídas à lignina (M'Hamdi *et al.*, 2016; Prozil *et al.*, 2013). Já a região entre 1440 e 1180 cm^{-1} apresenta diversas bandas de baixa intensidade para o engajo de uva e o compósito. Nessa região, ocorrem vibrações de estiramento de C—O de éteres aromáticos, típicas das unidades siringila e guaiacila da lignina, relacionadas aos grupos metóxi (H₃C—O—) presentes nessas estruturas. Pujol *et al.* (2013) atribuíram a banda em 1323 cm^{-1} à siringila e 1273 cm^{-1} à guaiacila. Já Villaescusa *et al.* (2011) as identificaram em 1315 e 1263 cm^{-1} . Neste trabalho, elas não são facilmente distinguíveis.

Para o filme de PVA, em 1420 cm^{-1} , ocorre deformação angular de CH_2 e em torno de 1080 cm^{-1} , a deformação axial de C—O (Göksen *et al.*, 2021). Nos espectros do engaço de uva e do compósito, a deformação axial de C—O é identificada em 1041 cm^{-1} e associa-se à celulose (M'Hamdi *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2007).

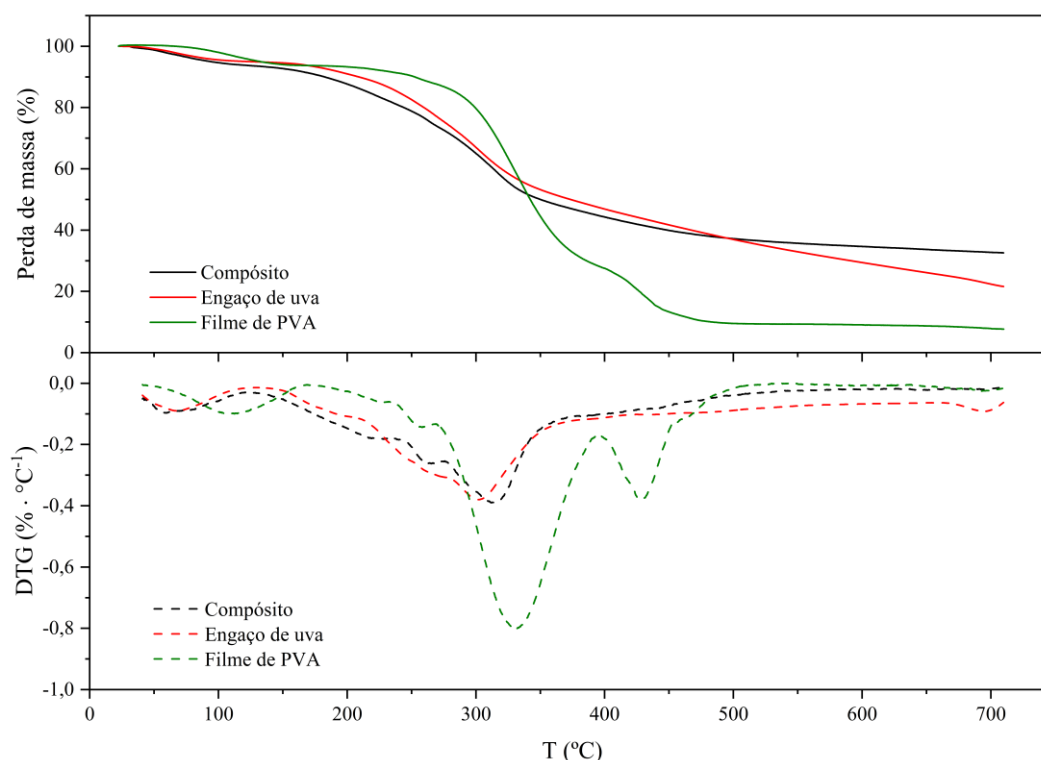
Portanto, foram identificados no material compósito os grupos funcionais característicos do engaço de uva (metóxi, carboxilas, hidroxilas, compostos aromáticos), principalmente relacionados à celulose, à hemicelulose e à lignina. Além disso, os demais componentes também contribuem com grupos funcionais com potencial para a adsorção, com destaque para hidroxilas (Rashidzadeh; Olad, 2013) e carbonila (Zhou *et al.*, 2019).

4.2.2 Avaliação térmica

Na **Figura 17**, apresentam-se as curvas de TGA e DTG do adsorvente compósito e de seus precursores. De forma análoga ao observado nos espectros de FTIR, nota-se uma semelhança entre as curvas do compósito e do engaço de uva.

Como discutido anteriormente (**Seção 4.1.2**), o engaço de uva apresentou quatro eventos de perda de massa, associados à perda de água e voláteis ($63,7\text{ °C}$) (Berger *et al.*, 2020; Navas *et al.*, 2021), à perda de extrativos ($182,5\text{ °C}$) (Navas; Reboredo; Granados, 2015), e à degradação da hemicelulose ($268,0\text{ °C}$) e da celulose ($303,1\text{ °C}$) (Antunes, 2011). A degradação da lignina não se completa no intervalo de temperaturas analisado, sendo atribuída às perdas de massa observadas a partir de 420 °C (Navas; Reboredo; Granados, 2015).

Figura 17. Curvas de TGA e DTG do adsorvente compósito, engaço de uva e filme de PVA



Fonte: a autora (2026)

O compósito apresentou perfil térmico bastante semelhante ao do engaço de uva, com os mesmos estágios de perda de massa. Porém, houve um sutil deslocamento desses eventos para temperaturas mais altas, especialmente no pico associado à degradação da celulose. A eliminação de água e compostos voláteis ocorreu em 67,4 °C. Na sequência, identificou-se um segundo evento em torno de 215 °C, que pode estar relacionado à eliminação de extrativos (Navas; Reboredo; Granados, 2015) ou a uma etapa de decomposição da hemicelulose (Berger *et al.*, 2020). Os picos em 265 e 315 °C foram atribuídos à degradação da hemicelulose e da celulose, respectivamente. Assim como no engaço isolado, não se observa a degradação completa da lignina. Portanto, o deslocamento observado sugere um discreto aumento na estabilidade térmica do material compósito em relação ao engaço de uva isolado, possivelmente relacionado à presença da

matriz polimérica, cuja menor condutividade térmica pode retardar a propagação do calor no material (Sezerotto Júnior; Boudinov, 2023).

Para o filme de PVA, identificam-se três principais estágios de perda de massa: entre 73 e 141 °C, a perda de moléculas de água ligadas ao polímero; entre 288 e 362 °C, a degradação dos grupos laterais da cadeia polimérica; e, por fim, entre 413 e 476 °C, a degradação da cadeia principal (Nascimento *et al.*, 2021; Göksen *et al.*, 2021). Esse comportamento evidencia a maior estabilidade térmica do PVA em comparação ao compósito e ao engaço, uma vez que o início efetivo da degradação ocorre em temperaturas mais elevadas: em 288 °C para o filme e em 237,6 e 237,9 °C (início da degradação da hemicelulose) para o engaço de uva e compósito, respectivamente.

Berger *et al.* (2020) também observaram que os materiais compósitos apresentaram maior estabilidade térmica em comparação à biomassa livre, ao avaliarem o uso de bagaço de uva como reforço estrutural em matrizes de polipropileno e polietileno de alta densidade. Esse efeito foi atribuído à maior estabilidade térmica dos polímeros puros, comparada à do bagaço isolado, e à possível ocorrência de interações entre matriz e reforço durante a degradação térmica, além da absorção de energia associada à fusão do polímero.

Além disso, a conformação da amostra pode ter afetado os resultados. As amostras constituídas de partículas maiores (com baixa relação área superficial/massa) decompõem-se mais lentamente, se comparadas à mesma substância em partículas menores (Canevarolo Jr., 2003). Assim, a conformação do material compósito, onde as partículas de engaço de uva encontram-se imobilizadas e mais compactadas, também pode ter contribuído para o deslocamento dos eventos térmicos em relação ao engaço na forma de pó.

Em relação à massa residual, observa-se maior valor para o compósito (32,80%), em comparação ao engaço de uva (21,61%) e ao PVA (7,68%). Esse comportamento pode estar relacionado tanto à presença de lignina e minerais quanto à decomposição mais lenta associada à estrutura do compósito.

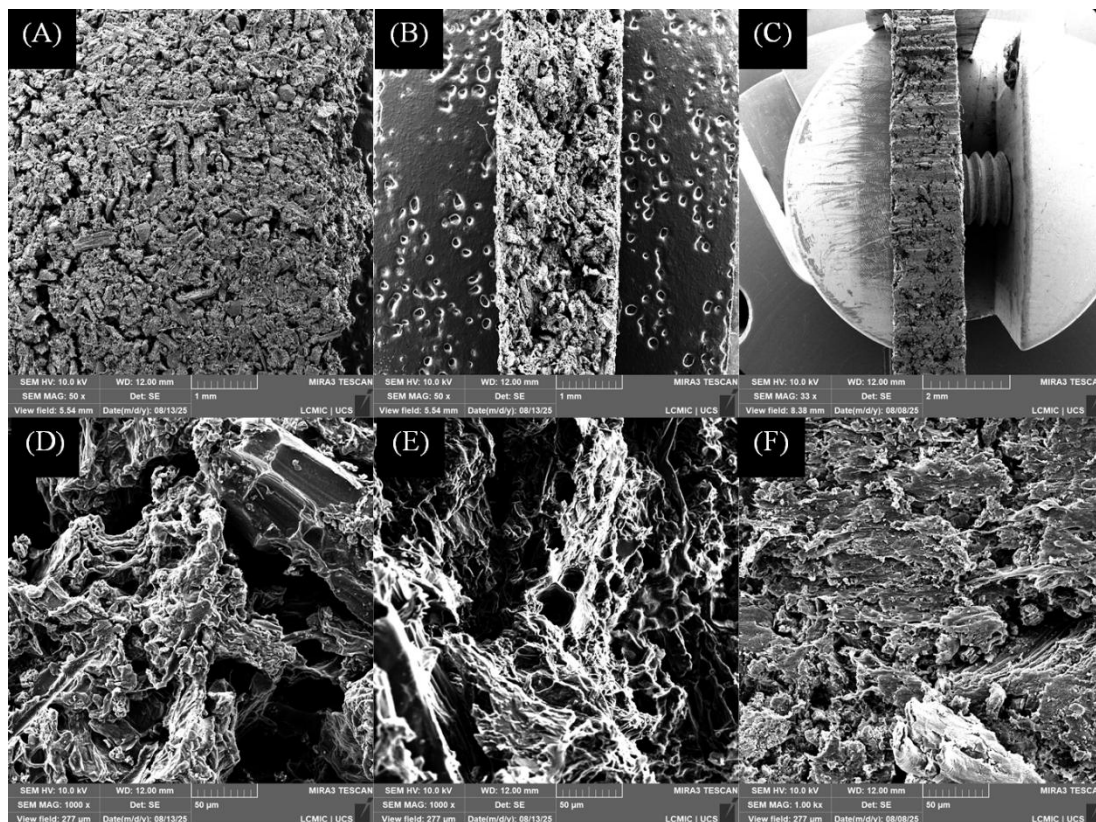
De modo geral, o material compósito mantém comportamento térmico semelhante ao do engaço de uva, com apenas um leve deslocamento dos eventos de degradação para temperaturas mais elevadas. Esse efeito pode ser atribuído, de forma combinada, à presença do PVA, que apresenta maior estabilidade térmica e pode interagir com a biomassa, e às diferenças estruturais entre as amostras, que influenciam a cinética dos processos de degradação.

4.2.3 Avaliação morfológica

A caracterização morfológica do compósito foi realizada por meio da análise de MEV-FEG e complementada pela tentativa de determinação da área superficial específica e do tamanho de poros. Na **Figura 18**, são apresentadas as micrografias de MEV-FEG obtidas para o compósito.

É possível observar que o material apresenta uma superfície externa heterogênea e irregular. Em (A), a superfície (face do CP) é constituída por partículas de diferentes dimensões, entre as quais se identificam espaços vazios. Na vista lateral (C), notam-se linhas horizontais ao longo do CP, decorrentes do acabamento superficial realizado com a lixa durante o ajuste dimensional. A secção transversal (B) revela um interior igualmente heterogêneo, caracterizado por aglomerados de partículas de engaço, separados por vazios de maior dimensão, além de poros menores no interior desses aglomerados.

Figura 18. Micrografias de MEV-FEG do compósito de PVA e engaçó de uva, em vistas de superfície (A, D), secção transversal (B, E) e lateral (C, F)



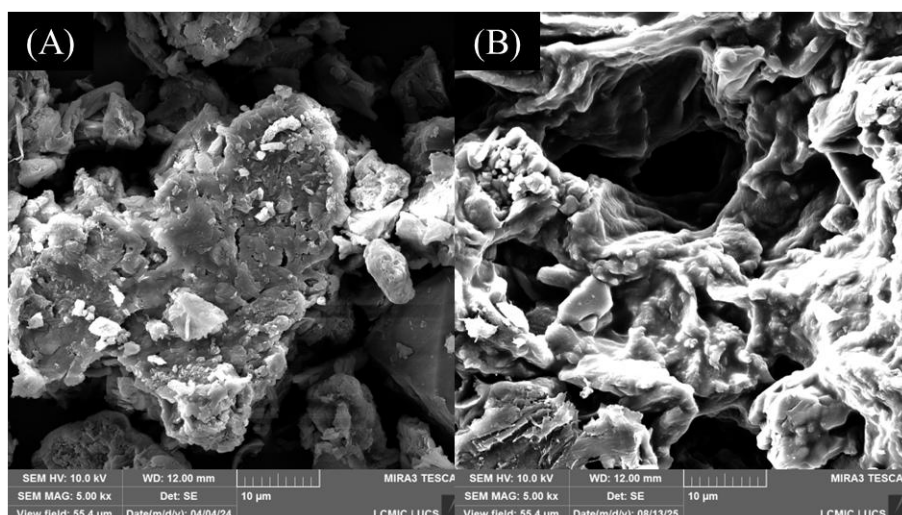
Fonte: a autora (2026)

Nota: (A) Superfície, magnificação de 50×; (B) Secção transversal, magnificação de 50×; (C) Lateral, magnificação de 30×; (D) Superfície, magnificação de 1000×; (E) Secção transversal, magnificação de 1000×; (F) Lateral, magnificação de 1000×.

As micrografias com maior magnificação (D, E e F) evidenciam mais claramente a presença desses espaços vazios. Nota-se, ainda, que a quantidade de espaços vazios parece menor na lateral do CP, possivelmente em decorrência do acabamento com lixa, que resulta em uma topografia mais compacta e regular.

É interessante também comparar as micrografias do compósito às do engaçó de uva em pó. A fim de facilitar a comparação entre os dois materiais, a micrografia do engaçó de uva é novamente apresentada e comparada à superfície do compósito na **Figura 19**.

Figura 19. Imagens de MEV-FEG das partículas de engaço de uva (A) e da superfície do compósito (B)



Fonte: A autora (2026)

Nota: (A) Partícula de engaço de uva, magnificação de 10.000 x; (B) Compósito de PVA e engaço de uva, magnificação de 10.000 x.

As micrografias indicam que no compósito as partículas de engaço se encontram interconectadas e formando agregados. Individualmente as partículas de engaço apresentam superfície heterogênea e rugosa, conforme também relatado por Lemos *et al.* (2023) para o mesmo material. Essa característica é parcialmente preservada no compósito. Por outro lado, o PVA tende a apresentar morfologia mais lisa, densa e uniforme (Merck *et al.*, 2020).

Dada a proporção reduzida do polímero na composição do material (relação de 1:5 com o teor de engaço), sua visualização é limitada. Ainda assim, não se observam domínios atribuíveis ao PVA, o que sugere boa dispersão da fase polimérica na matriz lignocelulósica. Além disso, a menor rugosidade aparente e a formação de agregados mais coesos indicam a atuação do PVA como agente de ligação entre as partículas.

Quanto à análise de BET, não foram obtidos resultados conclusivos. As isotermas de adsorção de N₂ pelo engaço de uva em pó e pelo compósito resultaram em regiões com

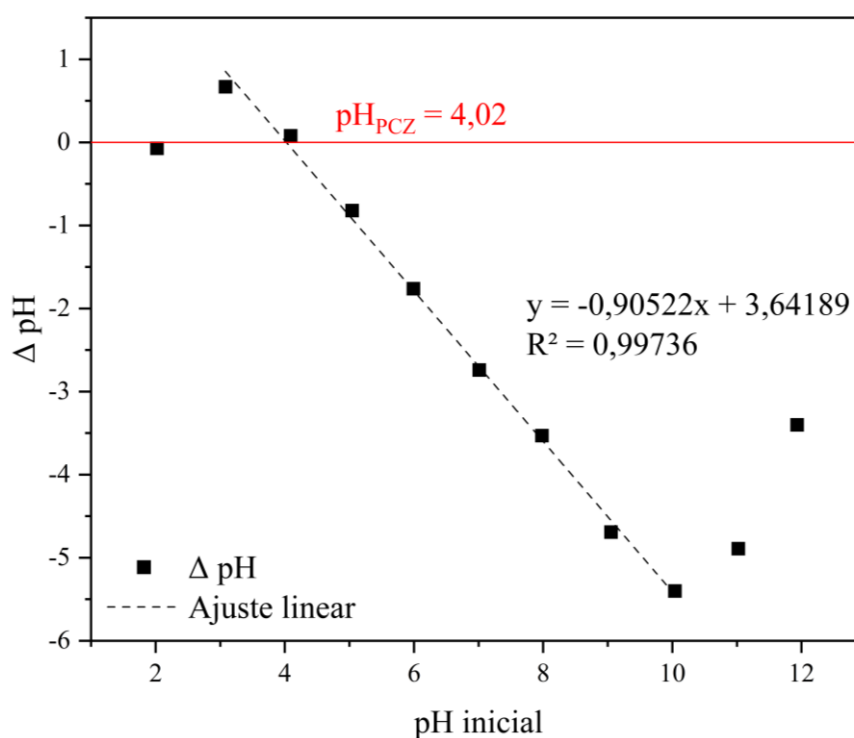
valores negativos de volume de gás adsorvido, indicando inconsistências experimentais, possivelmente relacionadas à baixa área superficial específica desses materiais.

De fato, a área superficial do engaço de uva é bastante reduzida. No trabalho de Lemos *et al.* (2023), o valor encontrado foi de $0,42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto Olivella *et al.* (2015), utilizando porosimetria por intrusão de mercúrio, obtiveram $21,60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. No caso do compósito, a deposição de PVA, sugerida pelas micrografias, pode contribuir para a obstrução parcial de poros, resultando em área superficial ainda menor.

Dessa forma, a obtenção de resultados mais confiáveis por BET exigiria ajustes nos parâmetros experimentais, como a massa de amostra, o gás utilizado e o tempo de equilíbrio. O uso do criptônio é recomendado para materiais com baixa área superficial (Beebe; Beckwith; Honig, 1945; Lapham; Lapham, 2019), bem como o aumento da massa de amostra (PTL, 2022; Karg *et al.*, 2008). Além disso, a fragmentação do compósito pode favorecer a exposição de áreas internas. A análise não foi refeita nesse trabalho, mas sua execução está incluída como sugestão para trabalhos futuros.

4.2.5 Avaliação física

A caracterização física do adsorvente compósito foi realizada pela determinação do seu pH_{pcz} . Na **Figura 20** são apresentados os valores de ΔpH (pH final – pH inicial) em função do pH inicial para esse material.

Figura 20. Determinação do pH_{pcz} do adsorvente composto

Fonte: A autora (2026)

Observou-se comportamento aproximadamente linear no intervalo de pH inicial entre 3 e 10, para o qual se obteve uma equação por regressão linear, bem como o R^2 . A partir dessa equação, calculou-se o pH_{pcz}, obtendo o valor de 4,02. Nessa faixa, o composto apresentou efeito tamponante, conduzindo a valores de pH final relativamente próximos entre si (Antunes, 2011). Quanto aos valores de pH inicial fora dessa faixa (2,0, 11,0 e 12,0), observou-se maior afastamento entre o pH final e o pH_{pcz}, com tendência de aproximação aos valores iniciais. Nessas condições, o composto não apresentou a mesma capacidade de neutralizar os íons do meio, o que pode estar relacionado à saturação ou a alterações estruturais (Bonetto, 2016). Esse comportamento indica redução da capacidade do material em neutralizar os íons do meio, o que pode estar relacionado à saturação dos sítios ativos ou a alterações estruturais do adsorvente (Bonetto, 2016).

O pH_{pcz} representa o pH em que a carga líquida na superfície do adsorvente é igual a zero. Nessa condição, portanto, a magnitude da carga dos sítios positivos é igual à dos sítios negativos. O parâmetro caracteriza a carga na superfície do adsorvente em determinada condição de pH do meio, o que auxilia na identificação de cenários propícios às interações eletrostáticas com as espécies em solução. Sendo o pH do meio superior ao pH_{pcz} do adsorvente, a superfície está negativamente carregada, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Já em valores inferiores, a superfície apresenta carga predominantemente positiva, facilitando a interação com espécies aniônicas (Fiol; Villaescusa, 2009).

O valor obtido para o compósito ($pH_{pcz} = 4,02$) é próximo, porém ligeiramente inferior, aos reportados para o engaçó de uva por Fiol e Villaescusa (2009) ($pH_{pcz} = 5,0$) e Lemos *et al.* (2023) ($pH_{pcz} = 4,5$). Além disso, apresenta boa concordância com os valores atribuídos ao PVA puro na forma de gel ($pH_{pcz} = 4,3$) (Umoren; Etim; Israel, 2013) e como membrana, contendo também ácido cítrico, glicerol e nanopartículas de prata ($pH_{pcz} = 3,8$) (Raota *et al.*, 2024). Uma discussão mais aprofundada sobre a influência do pH do meio sobre o desempenho adsortivo do compósito é apresentada na **Seção 4.4.2**.

4.3 ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO PARA A DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS INICIAIS

Os resultados dos ensaios preliminares de adsorção constam na **Tabela B.1** do **Apêndice B**. Por meio dos ensaios com os precursores (engaçó de uva e filme de PVA) e com diferentes corantes (AM, VC e SA), a SA foi selecionada como corante modelo para o restante do estudo. Em seguida, foi atestada a capacidade adsortiva do material

compósito na formulação desenvolvida e, por fim, testou-se o material produzido sob condições otimizadas, com controle de espessura.

No primeiro ensaio (**Tabela B.1, E01**), ambos os materiais apresentaram excelente desempenho na adsorção do AM, removendo praticamente 100% do corante, com resultados bastante próximos entre si: para o engaço de uva, $q(t) = 27,70 \text{ mg g}^{-1}$ e $\%R = 98,93\%$; para o filme de PVA, $q(t) = 27,57 \text{ mg g}^{-1}$ e $\%R = 99,69\%$. Esse comportamento indicou que a associação entre os materiais não resultaria em ganho significativo de desempenho na remoção desse corante, motivando a avaliação de outros sistemas.

Quanto ao VC (**Tabela B.1, E02**), além de não ter sido adsorvido pelo filme de PVA, observaram-se alterações na coloração decorrentes do contato com o engaço de uva, o que inviabilizou a quantificação por espectrofotometria UV-Vis. A mudança de cor foi associada à alteração do pH da solução (de 6,88 para 4,86): em pH abaixo de 6,0 as moléculas de VC sofrem protonação, adquirindo coloração azul-escura e precipitando após certo tempo (Ferrarini, 2014). Diante disso, o uso deste corante também foi descontinuado.

Nos ensaios com a SA (**Tabela B.1, E03**), o engaço de uva apresentou desempenho superior ao do filme de PVA, com $q(t) = 24,32 \text{ mg g}^{-1}$ e $\%R = 96,47\%$, enquanto o polímero apresentou $q(t) = 19,86 \text{ mg g}^{-1}$ e $\%R = 79,77\%$. Esses resultados indicaram que a capacidade adsortiva do PVA poderia ser aprimorada pela incorporação do engaço de uva, justificando a escolha da SA como corante modelo para o estudo de adsorção.

Em seguida, a formulação otimizada do compósito foi testada nas mesmas condições empregadas para seus precursores (**Tabela B.1, E04**), ainda sem controle de

espessura no seu processo produtivo, a fim de atestar sua capacidade de adsorção. Obteve-se $q(t) = 18,69 \text{ mg g}^{-1}$ e $\%R = 19,53$, indicando desempenho semelhante ao do filme de PVA, apesar da menor área superficial externa (considerando a maior espessura de seus quadrados em relação aos do filme).

Comprovada capacidade de adsorção de SA, retomou-se a otimização do processo de produção do adsorvente, com ênfase no controle da espessura, sendo o material produzido nas condições otimizadas também testado (**Tabela B.1, E05**). Algumas condições experimentais foram alteradas, em virtude do aumento da massa unitária do CP (de 100 para 150 mg), para evitar a remoção total do corante e estudar o processo em condições que permitissem alterações no desempenho decorrentes da variação dos parâmetros experimentais. Nessas condições, foram obtidos $q(t) = 14,96 \text{ mg g}^{-1}$ e $\%R = 63,05\%$, comprovando novamente a capacidade adsortiva do material. Com base nesses resultados, as condições do ensaio **E05** ($m_{ads} = 300 \text{ mg}$, $c_0 = 140 \text{ mg L}^{-1}$, $v = 150 \text{ rpm}$ e pH natural) foram definidas como ponto de partida para a avaliação dos efeitos das condições experimentais sobre a adsorção da SA pelo compósito, conforme discutido na **Seção 4.4**.

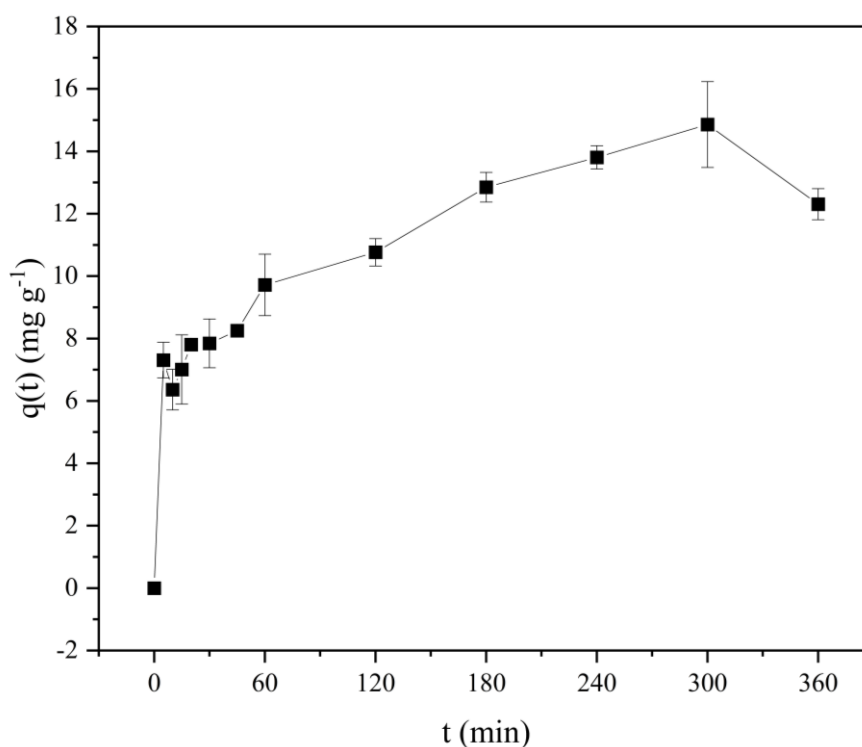
4.4 EFEITOS DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SOBRE O DESEMPENHO ADSORTIVO DO COMPÓSITO

Nesta etapa, foram avaliados os efeitos do tempo de contato, do pH inicial do meio, da massa de adsorvente, da velocidade de agitação e da concentração inicial de SA sobre o desempenho adsortivo do material desenvolvido. O impacto de cada parâmetro é discutido individualmente ao longo dessa seção.

4.4.1 Tempo de contato

Os resultados dos experimentos de adsorção de SA em função do tempo são apresentados na **Figura 21**. Os pontos no gráfico correspondem à média aritmética das duas réplicas, enquanto as barras de erro correspondem ao desvio padrão. Nesse gráfico (**Figura 21**) e nos referentes aos efeitos dos demais parâmetros (**Figuras 22, 24, 25 e 26**), as linhas que conectam os pontos servem unicamente para facilitar a visualização.

Figura 21. Capacidade de adsorção de SA pelo adsorvente composto em função do tempo



Fonte: a autora (2026)

O início do processo de adsorção (dos 5 aos 60 min) é marcado pelo crescimento mais acelerado e instável de $q(t)$, acompanhado por maiores desvios padrão, o que indica maior variabilidade experimental nesse período. Comportamento semelhante foi

observado por Bortoluz (2020) na adsorção do azul de metileno pela serragem de *Pinus Elliottii*, com rápido incremento inicial de $q(t)$ seguido por oscilações até aproximadamente 60 min, sem variações significativas em relação ao valor final (em 240 min) observado em tempos mais longos.

Nas horas seguintes, observou-se um aumento mais discreto até 240 min seguido de uma oscilação até 360 min. Com base nesse comportamento, foi estabelecido o tempo de equilíbrio de 240 min, uma vez que, nos intervalos subsequentes, $q(t)$ deixou de crescer com o tempo e passou a oscilar em torno de um valor aproximadamente constante. Esse perfil é consistente com o comportamento típico de processos adsorptivos. Nos instantes iniciais, a ampla disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente favorece o avanço mais rápido. Com o tempo, esses sítios são progressivamente ocupados, e a velocidade decresce até que a capacidade de adsorção permaneça constante. Além disso, a ocupação dos sítios remanescentes pode ser dificultada por efeitos de repulsão entre as moléculas já adsorvidas e aquelas presentes na solução (Ahmad; Rahman, 2011).

Ademais, o desempenho observado é comparável ao de materiais similares, especialmente os obtidos a partir de resíduos lignocelulósicos imobilizados em matrizes poliméricas, tanto em termos de tempo de equilíbrio quanto no perfil de $q(t)$ em função do tempo. No **Quadro 9**, apresentam-se alguns exemplos do desempenho desses materiais na adsorção de AM, comparados aos dados de adsorção de SA em função do tempo obtidos nesse trabalho.

Quadro 9. Comportamento de $q(t)$ conforme o tempo para diferentes adsorventes disponíveis na literatura

Adsorvente	Corante	Comportamento da curva de $q(t)$	Tempo de equilíbrio (min)	Referência
Compósito à base de engaço de uva, PVA, glicerol e ácido cítrico	SA	• Crescimento rápido até os 60 min • Crescimento lento até os 240 min • Oscilação entre 240 e 360 min	240	Este trabalho
Filme de PVA, nanocelulose extraída do bagaço do fruto da palma de óleo, quitina e ácido maleico	AM	• Crescimento rápido até os 120 min • Crescimento lento até os 360 min • Estabilidade até 1800 min	360	Mok <i>et al.</i> , 2020b
Filme de PVA e carboximetilcelulose, reticulado com glutaraldeído e aditivado com pó de açafrão	AM	• Crescimento rápido até os 30 min • Crescimento mais lento nos intervalos seguintes e saturação em 170 min	170	Radoor <i>et al.</i> , 2022
Subproduto da digestão anaeróbia de cascas de alimentos, ativado com ácido nítrico e imobilizado em beads de alginato	AM	• Crescimento rápido até os 60 min • Crescimento lento até os 240 min • Nenhuma mudança significativa após 240 min	240	Farsad <i>et al.</i> , 2023

Fonte: a autora (2026)

Resultados análogos também foram reportados em estudos sobre a adsorção de SA. Abbaz *et al.* (2023), utilizando casca da romã imobilizada em *beads* de alginato, observaram os mesmos estágios do processo, porém com cinética mais rápida, atingindo o equilíbrio em cerca de 40 min para concentrações iniciais entre 200 e 300 mg L⁻¹. Por sua vez, Abdulhameed *et al.* (2025), ao estudarem a adsorção de SA por casca de manga tratada com ácido sulfúrico e imobilizada em *beads* de quitosana, também o estabelecimento do equilíbrio em torno de 240 min para concentrações iniciais entre 100 e 250 mg L⁻¹.

Após o tempo de equilíbrio, no entanto, verificou-se uma variação entre as duas réplicas (amplitude da barra de erro) no intervalo de 300 min, semelhante à observada nos instantes iniciais (**Figura 21**). Esse comportamento pode estar relacionado a diferenças na morfologia do adsorvente, como densidade, porosidade e área superficial externa dos CPs. Considerando que a massa de adsorvente utilizada corresponde a apenas dois CPs, as diferenças entre os constituintes de cada massa (entre diferentes pontos de coleta, entre réplicas ou até mesmo entre os CPs no mesmo experimento) podem provocar variações no valor final de capacidade adsortiva, contribuindo para uma maior dispersão dos resultados.

Nota-se ainda que, apesar da considerável variação registrada em 300 min, a média é superior ao resultado obtido em 360 min. Além da hipótese de se tratar de uma oscilação na condição de equilíbrio, é possível que haja um decréscimo da capacidade de adsorção em tempos mais prolongados. O declínio de $q(t)$ foi reportado por Al-Raimi *et al.* (2025), que estudaram a remoção simultânea de SA e AM por um adsorvente constituído de microcelulose extraída de casca de amendoim e nanopartículas de prata. O desempenho máximo foi atingido aos 45 min, seguido da diminuição de $q(t)$ até os 180 min. Os autores associaram o comportamento a uma reversão parcial do equilíbrio,

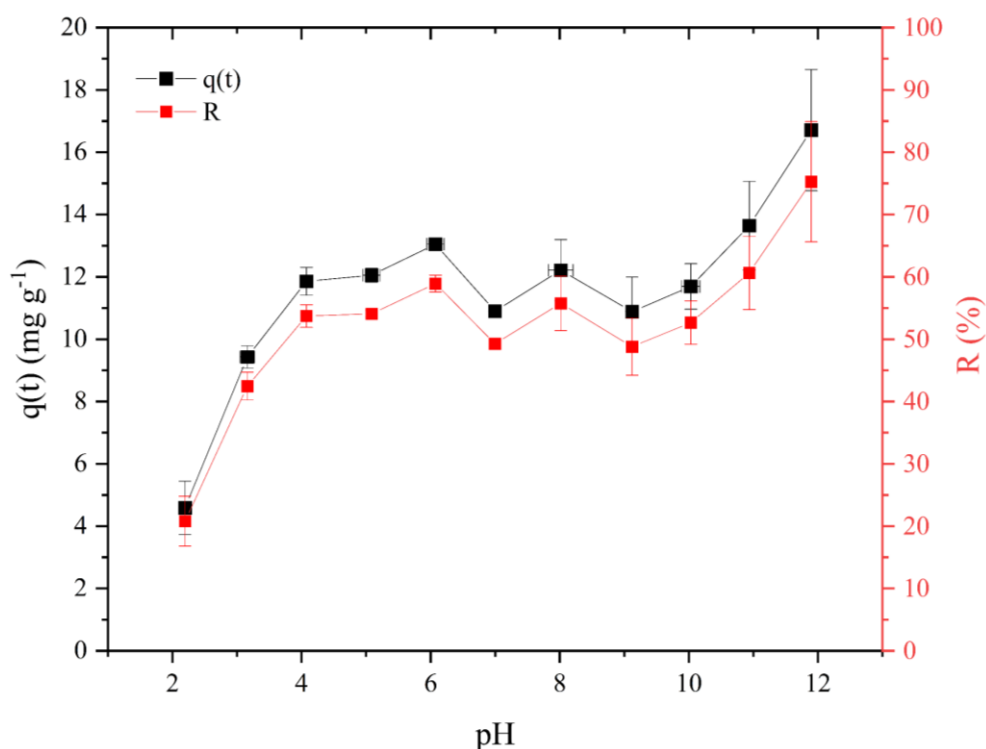
com a dessorção ou redistribuição das moléculas com menor afinidade pelo adsorvente, o que também pode indicar a natureza reversível da adsorção.

Assim, o estudo da influência do tempo de contato permitiu definir 240 min como condição adequada para as etapas subsequentes, sem prejuízo significativo do desempenho do material. Nesse tempo, foram obtidos $q(t) = 13,80 \text{ mg g}^{-1}$ e $\%R = 57,85\%$. A extensão do tempo de operação para além desse intervalo não se mostrou vantajosa, considerando a estabilização e posterior oscilação dos resultados. Ainda assim, sugere-se que estudos futuros avaliem tempos superiores a 360 min, com o objetivo de melhor compreender possíveis fenômenos de reversibilidade e o comportamento do sistema em regime prolongado.

4.4.2 pH inicial do meio

A capacidade de adsorção e o percentual de remoção de SA pelo adsorvente compósito ao longo da faixa de pH estudada são apresentados na **Figura 22**. Nos primeiros incrementos de pH, a capacidade de adsorção aumentou rapidamente, de $4,59 \text{ mg g}^{-1}$ (pH = 2,0) para $11,86 \text{ mg g}^{-1}$ (pH = 4,0). Na faixa intermediária (entre 4 e 11), o desempenho manteve-se relativamente estável, com $q(t)$ variando entre $10,89 \text{ mg g}^{-1}$ (pH = 9,0) e $13,84 \text{ mg g}^{-1}$ (pH = 11,0). Em pH mais elevado, observou-se novo aumento de $q(t)$, atingindo $16,71 \text{ mg g}^{-1}$ em pH = 12,0.

Figura 22. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA pelo adsorvente composto em função do pH inicial do meio



Fonte: A autora (2026)

A maior estabilidade de $q(t)$ em função do pH inicial da solução na faixa mais central do gráfico (pH inicial de 4,0 a 11,0) se assemelha ao comportamento reportado para diferentes adsorventes na remoção da SA (Ghosh *et al.*, 2021; Januário *et al.*, 2022; Abbaz *et al.*, 2023). Januário e colaboradores (2022), ao utilizarem a casca de tangerina como adsorvente, atribuíram esse perfil à menor contribuição da atração eletrostática no mecanismo de adsorção, sugerindo a participação de outras interações, tais como ligações de hidrogênio e interações π - π .

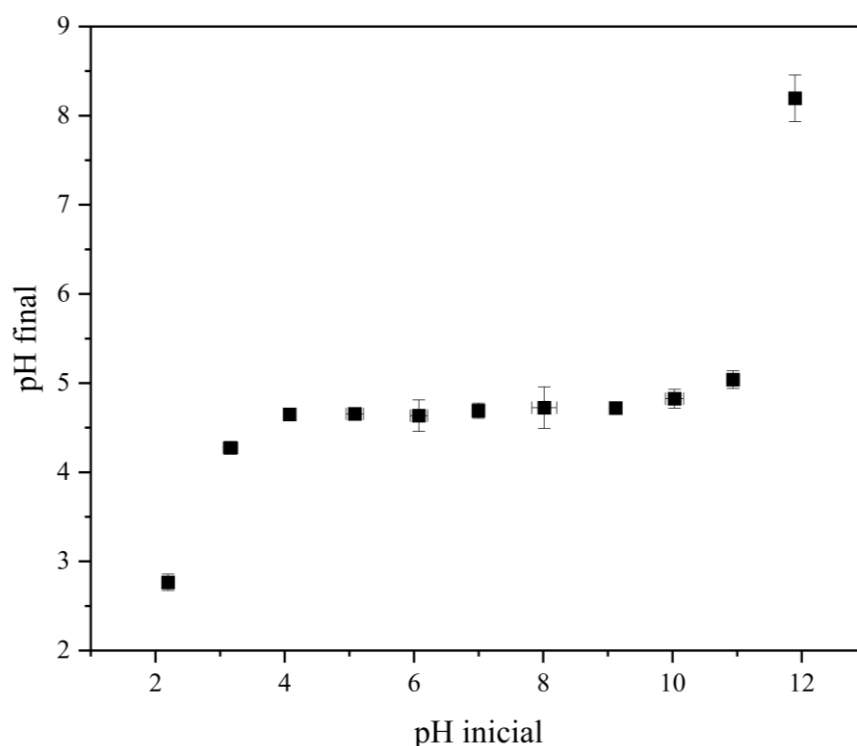
Apesar da relativa constância na faixa de pH de 4,0 a 11,0, observa-se uma maior dispersão dos resultados em $\text{pH} > 6,0$, com tendência a desempenhos ligeiramente inferiores. Esse comportamento pode estar relacionado à competição com os íons Na^+

(provenientes do NaOH utilizado para ajuste do pH) pelos sítios de adsorção. Uma redução do $q(t)$ com o aumento do pH inicial a partir de 7,0 foi observada por Mosaffa *et al.* (2023), que utilizaram um adsorvente compósito de poli(ácido acrílico) e *biochar* funcionalizado na remoção de SA. O comportamento foi atribuído à competição entre os íons Na^+ e as moléculas positivamente carregadas do corante pelos grupos COO^- do adsorvente, ocasionada pelo acúmulo de NaOH.

Considerando o pH_{pcz} do compósito adsorvente (4,02), sabe-se que a superfície apresenta carga líquida positiva quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ e negativa quando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$. Assim, a atração eletrostática pela molécula de corante (que apresenta carga positiva) seria prejudicada em pH inicial entre 2 e 4, mas favorecida nas demais condições. Adicionalmente, em meio fortemente ácido, a protonação dos grupos NH_2 da SA a NH_3^+ intensifica a repulsão eletrostática entre a molécula do corante e a superfície positivamente carregada do adsorvente (Mosaffa *et al.*, 2023), além de reduzir a participação desses grupos em ligações de hidrogênio (Azimvand; Didehban; Mirshokraie, 2018).

Além disso, a SA apresenta pK_a em torno de 11,0, de modo que a partir desse pH se inicia a desprotonação da molécula de SA, com consequente perda de sua carga positiva (Harris; Wells; Johnson, 2001), o que tende a reduzir a atração eletrostática com a superfície do adsorvente (Maurya; Mittal, 2013). Dessa forma, há registros de queda no desempenho adsortivo com o aumento do pH inicial para valores acima do pK_a da SA (Maurya; Mittal, 2013; Ghosh *et al.*, 2021). Seria esperado, então, que a condição de $\text{pH} = 12,0$ não fosse propícia à remoção do corante; entretanto, o pH variou ao longo do experimento, conforme apresentado na **Figura 23**.

Figura 23. pH final da solução de SA após o contato com o compósito, em função do pH inicial



Fonte: a autora (2026)

É interessante observar que a faixa anteriormente apontada como a mais estável em termos de desempenho adsorptivo frente às variações no pH inicial converge para um pH final semelhante ($\approx 4,7$). Os experimentos com pH inicial entre 3,0 e 11,0 apresentaram pH final médio de 4,7, valor próximo do pH_{pcz} do adsorvente (4,02), porém ligeiramente superior, indicando que a superfície ao final do tempo de contato apresenta carga líquida negativa, o que favorece a atração eletrostática das moléculas catiônicas do corante.

Já em pH inicial igual a 2,0, o pH final (2,76) permanece abaixo do pH_{pcz} , o que pode ter contribuído para o menor desempenho observado, tendo em vista a permanência do cenário desfavorável à atração eletrostática até o fim do experimento. Por fim, o pH

inicial de 12,0 o pH final (8,2) situa-se abaixo do pK_a da SA, indicando que a molécula do corante retorna à forma desprotonada, com carga positiva disponível para a atração eletrostática. A atração eletrostática também é favorecida pelo maior distanciamento em relação ao pH_{pe} do adsorvente, visto que a superfície do sólido pode adquirir cargas negativas mais acentuadas em decorrência de maiores valores de pH do meio (Bonetto, 2016).

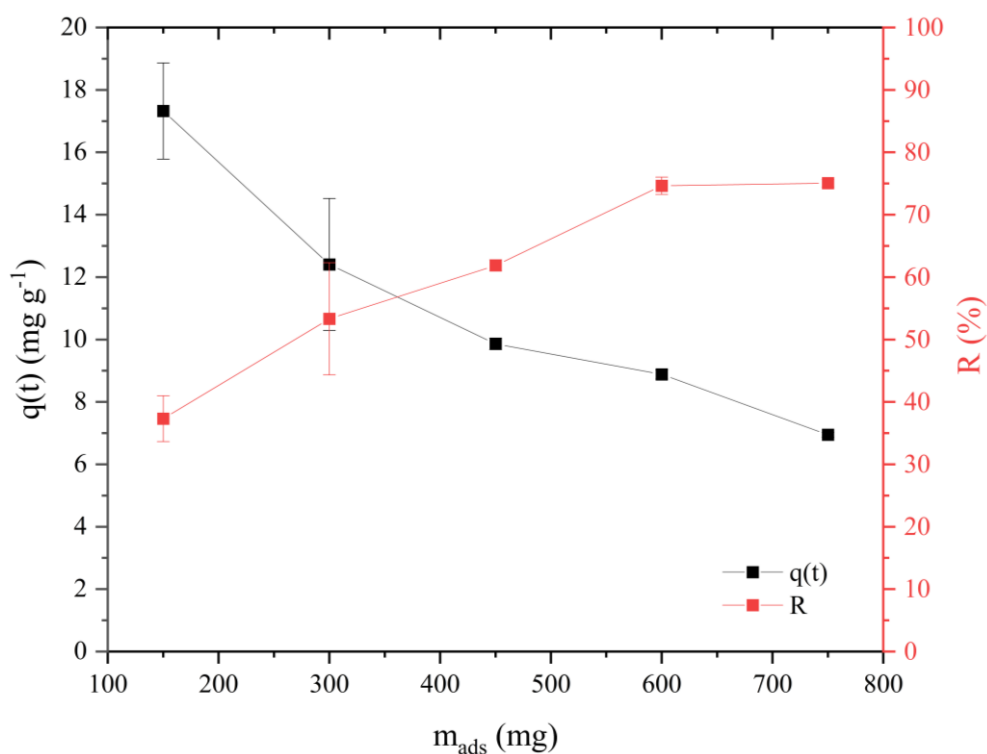
Desse modo, entende-se que a atração eletrostática desempenha um papel relevante, porém não exclusivo, no mecanismo de adsorção, visto que há remoção do corante mesmo quando ocorre repulsão entre as cargas da superfície do adsorvente e da molécula de corante. O processo também ocorre por meio de outras interações, como ligações de hidrogênio envolvendo grupos NH_2 da SA e grupos OH da superfície do adsorvente, bem como interações π - π entre os anéis aromáticos.

Considerando a baixa sensibilidade do sistema a variações de pH em uma ampla faixa, optou-se por conduzir os ensaios subsequentes no pH natural da solução ($\sim 5,9$). Essa escolha permite obter desempenho representativo sem a necessidade de ajuste de pH, simplificando o procedimento experimental e reduzindo o uso de reagentes.

4.4.3 Massa de adsorvente

A capacidade de adsorção e o percentual de remoção obtidos para as diferentes massas de adsorvente são apresentados na **Figura 24**. Observa-se que, com o aumento da massa de adsorvente, houve redução da capacidade de adsorção e aumento do percentual de remoção. Esse aumento, no entanto, foi observado até a massa de 600 mg, a partir da qual o valor de $\%R$ permanece constante em relação a m_{ads} .

Figura 24. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA pelo adsorvente compósito em função da massa de adsorvente



Fonte: a autora (2026)

Ao elevar m_{ads} de 150 para 750 mg, uma maior quantidade de corante foi adsorvida (% R aumentou de 37,33% para 75,06%), porém o adsorvente apresentou declínio da sua eficiência ($q(t)$ diminuiu de 17,32 mg g⁻¹ para 6,35 mg g⁻¹). Tendência semelhante também foi observada por Januário *et al.* (2022) na adsorção de SA pela casca de tangerina, em que a maior dose de adsorvente testada (12 g L⁻¹) resultou em remoção próxima de 100%, porém com baixo $q(t)$ (4,21 mg g⁻¹), enquanto na condição otimizada (0,4 g L⁻¹) obteve-se menor remoção (84,75%), porém com $q(t)$ significativamente superior (107,89 mg g⁻¹). Segundo esses autores, o aumento da m_{ads} eleva o número de sítios ativos disponíveis, mas também impossibilita a saturação do adsorvente, não favorecendo a capacidade de adsorção.

Portanto, o uso de massas de adsorvente maiores acrescenta sítios de adsorção ao processo. Assim, mais moléculas de SA podem interagir com a superfície ativa do adsorvente. Porém, o declínio de $q(t)$ indica que nem todos os sítios foram preenchidos. A aglomeração dos CPs de adsorvente pode ter provocado a sobreposição de parte das superfícies ativas, inviabilizando o acesso das moléculas de SA aos sítios internos (Al-Raimi *et al.*, 2025). Como consequência, ao final do processo, o adsorvente não estará saturado.

Uma maior quantidade de sítios disponíveis também pode resultar em maiores velocidades no início do processo, de modo que a concentração de corante na solução diminui rapidamente. Isso reduz o gradiente de concentração entre as fases líquida e sólida e, conseqüentemente, provoca também o decréscimo da força motriz para transferência de massa. Essa relação está presente na própria equação utilizada para o cálculo de $q(t)$ (**Equação 1**), na qual o gradiente de concentração ($c_0 - c(t)$) está no numerador e a massa de adsorvente (m) no denominador (Jain *et al.*, 2019).

A estabilização de %R observada em massas mais elevadas (variação de 74,63% para 75,06% entre 600 e 750 mg) também se relaciona à sobreposição dos sítios de adsorção (Alhumaimess, 2019; Kamel *et al.*, 2021). Na revisão conduzida por Rápó e Tonk (2021), identificou-se que, após determinada massa de adsorvente, atinge-se o máximo de adsorção possível, e acréscimos posteriores na quantidade de adsorvente não são mais capazes de aumentar efetivamente o percentual de remoção. Um estado de saturação se estabelece e as quantidades de íons do corante adsorvidos à superfície e livres na solução permanecem constantes.

Diante desses resultados, optou-se por utilizar a massa de 600 mg nos experimentos subsequentes. Em relação à condição inicial (150 mg), observou-se um

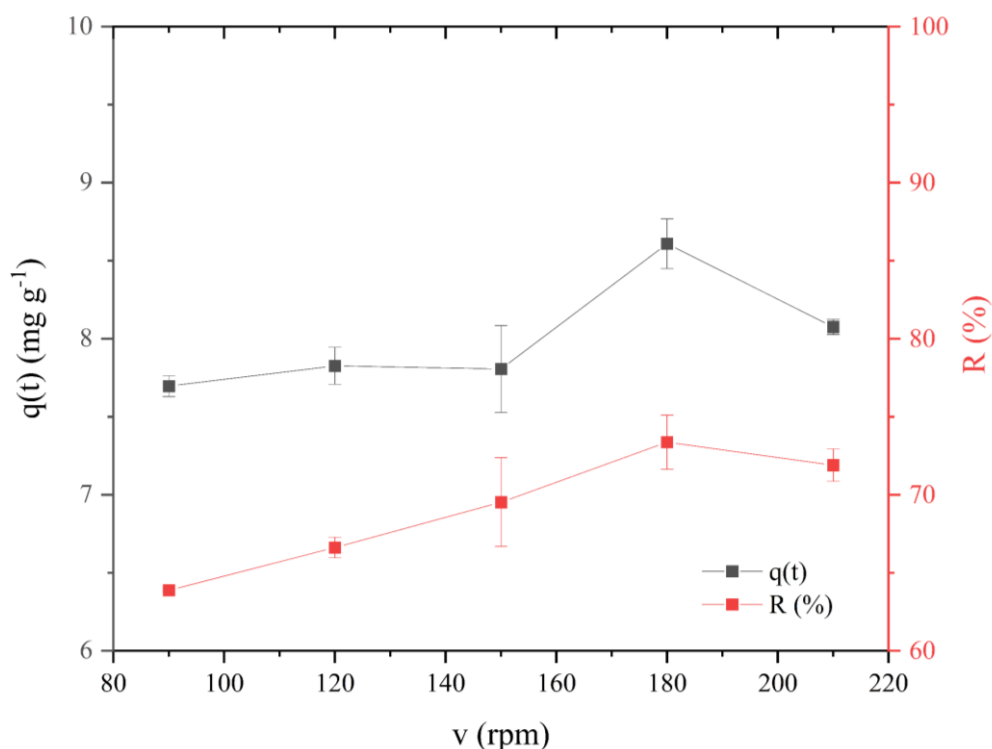
aumento expressivo de $\%R$, apesar do decréscimo de $q(t)$. Já o aumento para 750 mg provocou um efeito mais brando sobre $\%R$, acompanhado da redução de $q(t)$ proporcional ao acréscimo de massa, de modo que não houve bom aproveitamento do adsorvente nessa condição. Ademais, como não ocorreu a saturação do adsorvente com o uso de 600 mg, essa condição se mostra adequada para o prosseguimento da otimização dos demais parâmetros, preservando a sensibilidade do sistema às variações experimentais.

4.4.4 Velocidade de agitação

Na **Figura 25** apresentam-se a capacidade de adsorção e o percentual de remoção de SA nas diferentes velocidades de agitação (v) avaliadas. De modo geral, a variação desse parâmetro parece influir menos intensamente no desempenho adsorptivo do composto quando comparada aos parâmetros anteriormente analisados. Ainda assim, a velocidade de 180 rpm proporcionou o melhor desempenho. A capacidade de adsorção se manteve praticamente constante entre 90 e 150 rpm (7,70, 7,83 e 7,81 mg g^{-1} para $v = 90$, 120 e 150 rpm, respectivamente). Em seguida, cresceu para 8,61 mg g^{-1} a 180 rpm e, por fim, houve um declínio para 8,08 mg g^{-1} a 210 rpm.

A estabilidade de $q(t)$ entre 90 e 150 rpm pode indicar que velocidades dessa ordem de grandeza pertencem a uma faixa média, na qual não ocorrem grandes alterações no comportamento adsorptivo. Esse comportamento foi observado por Dotto e Pinto (2011), ao avaliarem o efeito da velocidade de agitação na adsorção dos corantes azul ácido 9 e amarelo crepúsculo pela quitosana. Observou-se estagnação do $q(t)$ nas faixas de 50-100 rpm para o azul ácido 9 e de 50-200 rpm para o amarelo crepúsculo.

Figura 25. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA pelo adsorvente compósito em função da velocidade de agitação



Fonte: a autora (2026)

Por outro lado, o acréscimo de velocidade até 180 rpm promoveu uma sutil melhora no desempenho adsorativo. O aumento da velocidade de agitação está associado ao aumento da mobilidade do sistema. É promovida a redução da resistência da camada limite ao redor das partículas do adsorvente, de modo que o efeito da transferência de massa externa sobre a cinética da adsorção também diminui. Assim, as moléculas do corante podem se transportar mais facilmente para a superfície do adsorvente (Magdy *et al.*, 2024; Dotto; Pinto, 2011).

Por fim, a redução de $q(t)$ observada em 210 rpm pode estar relacionada à maior instabilidade do sistema nessa condição, que pode se manifestar na oscilação do comportamento entre adsorção e dessorção do corante. Antunes (2011) avaliou o efeito de v sobre o desempenho adsorativo do bagaço de uva na remoção do diclofenaco, testando

as velocidades de 50 e 250 rpm em experimentos em função do tempo. Observou que a maior velocidade intensificou a dessorção do fármaco, enquanto uma diminuição mais estável da concentração do contaminante ao longo do tempo foi observada na velocidade mais baixa. Ademais, a agitação a altas velocidades pode fornecer energia suficiente para a ruptura de ligações recém-formadas entre o contaminante e o adsorvente (Argun *et al.*, 2007), o que explicaria o efeito de dessorção.

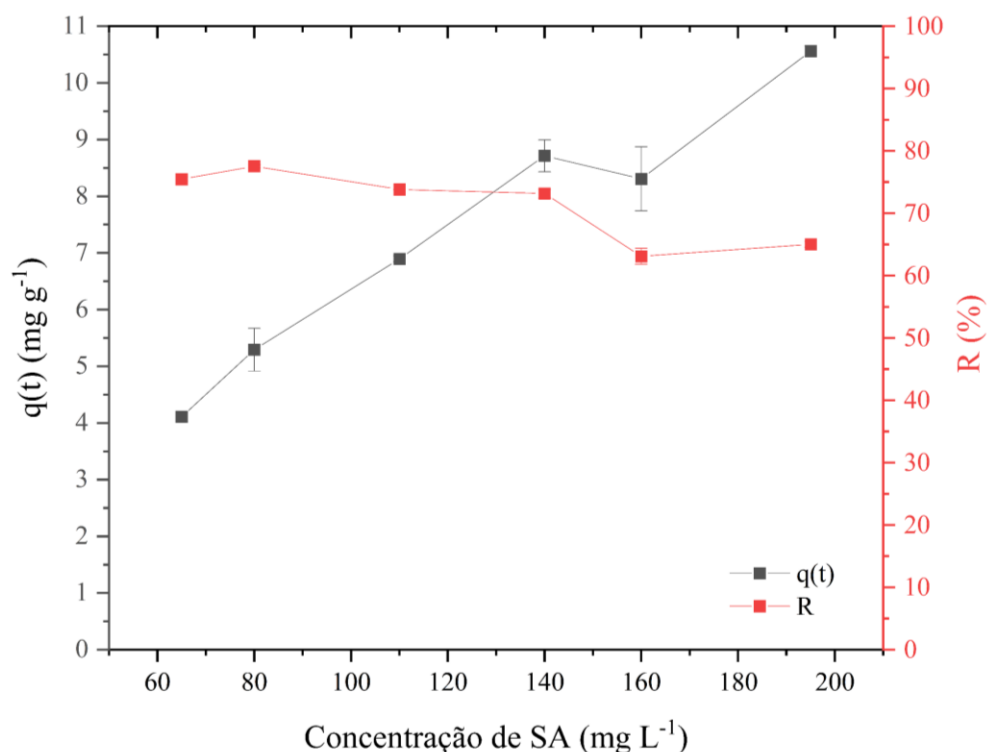
Nota-se também que os efeitos da variação de v sobre $q(t)$ e $\%R$ não são completamente coincidentes. Esse comportamento pode estar relacionado a pequenas variações experimentais, como diferenças na massa efetiva de adsorvente e na concentração inicial de SA entre os ensaios, além da própria heterogeneidade dos CPs. Conforme discutido na **Seção 4.4.1**, o número reduzido de CPs utilizados em cada experimento torna o sistema mais sensível a variações morfológicas.

Diante desses resultados, a velocidade de agitação foi fixada em 180 rpm para as etapas subsequentes. Embora o efeito desse parâmetro não tenha sido tão expressivo quanto o de outros fatores, essa condição proporcionou o melhor desempenho global, com $q(t) = 8,61 \text{ mg g}^{-1}$ e $\%R = 73,37\%$.

4.4.5 Concentração inicial de safranina

A **Figura 26** apresenta o efeito da concentração inicial de SA sobre a capacidade de adsorção e o percentual de remoção. De modo geral, observa-se um crescimento acentuado de $q(t)$, enquanto $\%R$ se mantém relativamente estável ao longo da maior parte da faixa de avaliada.

Figura 26. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA pelo adsorvente compósito em função da concentração inicial de SA



Fonte: a autora (2026)

O valor de $q(t)$ aumentou de $4,11 \text{ mg g}^{-1}$ (65 mg L^{-1}) para $8,71 \text{ mg g}^{-1}$ (140 mg L^{-1}). No incremento subsequente (160 mg L^{-1}) esse parâmetro permaneceu praticamente constante ($8,31 \text{ mg g}^{-1}$), voltando a crescer no ponto mais elevado, atingindo $10,56 \text{ mg g}^{-1}$ em 195 mg L^{-1} .

A concentração inicial está diretamente relacionada ao gradiente de concentração entre o seio da solução e a superfície do adsorvente e, portanto, à força motriz envolvida na transferência de massa. Assim, o aumento de c_0 intensifica esse gradiente, favorecendo o transporte de moléculas de corante para os sítios ativos e promovendo o aumento de $q(t)$.

O aumento de 140 para 160 mg L^{-1} foi insuficiente para promover alterações no $q(t)$, sugerindo um efeito menos intenso de c_0 sobre $q(t)$ em concentrações mais elevadas.

Comportamento semelhante foi identificado no trabalho de Geçibesler e Toprak (2017) na remoção do corante *azure A* pelo engaço de uva natural e modificado com ácido clorídrico. Para ambos os adsorventes, $q(t)$ aumentou com o acréscimo de c_0 de 1,1 a 6,1 mg L⁻¹ (de 1,3 para 5,8 mg g⁻¹ para o engaço natural e de 2,5 para 12,5 mg g⁻¹ para o modificado). Os autores reportaram que a capacidade de adsorção cresceu mais rapidamente nos acréscimos iniciais de c_0 , seguida de uma fase de crescimento mais brando e finalizando com crescimento intenso. O comportamento de $q(t)$ em função da concentração de SA será discutido com maior profundidade na **Seção 4.6** (Equilíbrio de adsorção).

A respeito do percentual de remoção, nota-se que não apresentou grandes variações entre as concentrações iniciais de 65 e 140 mg L⁻¹ (73,81 a 77,54%). Contudo, o valor de %*R* decresceu em aproximadamente 10% com o aumento de c_0 para 160 mg L⁻¹, atingindo 63,11%. Para a concentração de 195 mg L⁻¹, a remoção manteve-se próxima desse valor (65,03%). O decréscimo de %*R* pode estar associado à diminuição da razão entre sítios disponíveis e as moléculas de corante em solução (Al-Raimi *et al.*, 2025; Isawi *et al.*, 2025). Com o aumento da concentração de corante, a razão entre sítios ativos e moléculas de SA torna-se cada vez menor, reduzindo o %*R*.

Esse resultado reforça que o desempenho do adsorvente é condicionado pela disponibilidade de sítios ativos. Embora o aumento de c_0 proporcione um aproveitamento mais eficiente dos sítios de adsorção (evidenciado pelo aumento de $q(t)$), a quantidade máxima de corante removida depende da quantidade de sítios de adsorção disponíveis no material, que é restrita à massa utilizada. Ou seja, com o aumento de c_0 , há uma tendência de progressiva ocupação dos sítios até a eventual saturação do adsorvente (Alhumaimess, 2019). No entanto, considerando o aumento de $q(t)$ como indício da ocupação de mais

sítios, não é possível concluir que houve saturação do adsorvente tendo em vista que o aumento de $q(t)$ ocorreu até o último acréscimo de c_0 .

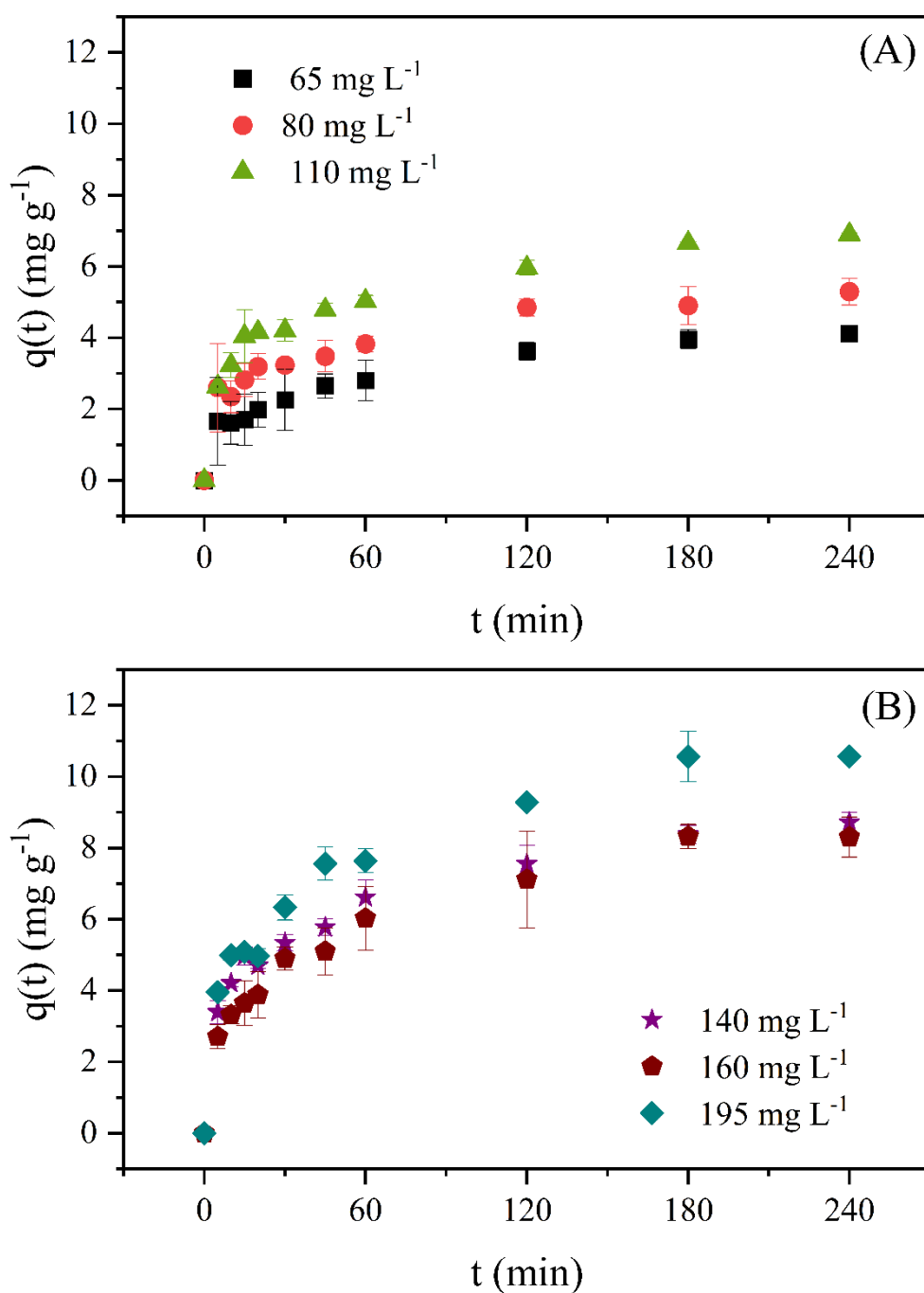
Portanto, dentro do intervalo de concentrações analisado, verificou-se aumento de $q(t)$ com o incremento de c_0 , sem alterações expressivas no %R na maior parte da faixa e sem indícios consistentes de saturação do adsorvente. Assim, optou-se pela utilização da concentração inicial de 195 mg L⁻¹ nos experimentos subsequentes, em razão do maior valor de $q(t)$ obtido (10,56 mg g⁻¹). O comportamento da adsorção em função do tempo para as diferentes concentrações iniciais será abordado na **Seção 4.5** (Cinética de adsorção).

4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Na **Figura 27** é apresentada a capacidade de adsorção de SA pelo adsorvente compósito em função do tempo nas diferentes concentrações iniciais de SA. Os resultados para as três menores concentrações são exibidos em **(A)**, enquanto em **(B)** constam os resultados obtidos nas três maiores concentrações.

De forma geral, o comportamento de $q(t)$ em função do tempo não apresentou variações expressivas entre as diferentes concentrações iniciais. As curvas exibem estágios semelhantes, sugerindo que, no intervalo avaliado, não houve alterações relevantes na velocidade do processo. Inicialmente, houve um crescimento rápido da adsorção, atingindo o primeiro patamar em cerca de 30 min. Em seguida, $q(t)$ cresceu mais lentamente até os 180 min e até 240 min não foram observadas maiores alterações, sugerindo o estabelecimento do equilíbrio.

Figura 27. Capacidade de adsorção de SA pelo adsorvente composto em função do tempo nas diferentes concentrações iniciais de corante: (A) 65 a 110 mg L⁻¹ e (B) 140 a 195 mg L⁻¹



Fonte: a autora (2026)

Por outro lado, o desempenho do sistema se mostrou sensível às variações de c_0 ao longo de todo o tempo de contato, o que está de acordo com o discutido na **Seção 4.4.5**

a respeito dos resultados no tempo final. As maiores concentrações iniciais promovem um maior gradiente de concentração entre a solução e a superfície do sólido adsorvente (Gupta *et al.*, 2011), que intensifica a força motriz do processo de adsorção. Assim, embora o comportamento ao longo do tempo seja bastante semelhante entre as concentrações, o aumento de c_0 proporciona uma maior eficiência do adsorvente, observada pela translação das curvas de $q(t)$.

Os dados experimentais (**Figura 27**) foram utilizados para o ajuste aos modelos cinéticos reacionais de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich. As constantes calculadas, bem como OF e R^2 constam na **Tabela 3**, enquanto as curvas ajustadas aos dados experimentais são apresentadas na **Figura 28**.

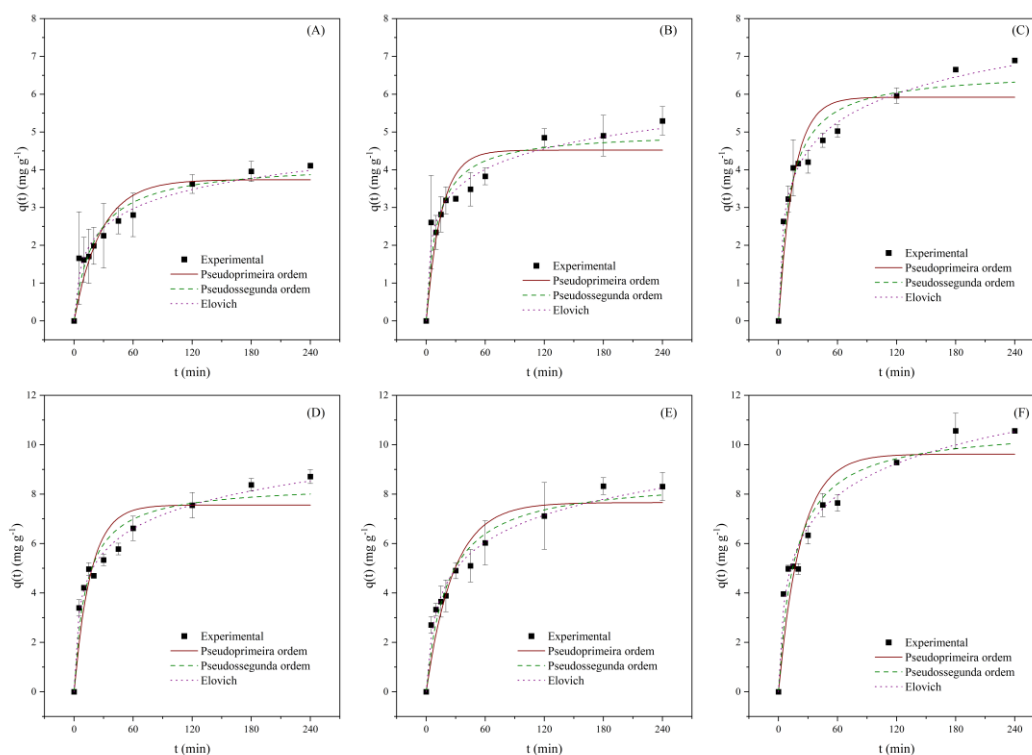
Conforme indicado na **Tabela 3**, o modelo de Elovich apresentou os menores valores de OF e R^2 mais próximos de 1 ($R^2 > 0,9$ para todas as concentrações iniciais). Esse modelo está associado a superfícies energeticamente heterogêneas e frequentemente à adsorção química (Belaid *et al.*, 2013), de modo que o ajuste sugere a presença dessas características no processo. Ainda assim, é importante destacar que a elucidação do mecanismo de adsorção requer a consideração conjunta de diferentes evidências experimentais e do conhecimento da natureza química do adsorvente e do adsorvato (Tran *et al.*, 2017).

Tabela 3. Constantes cinéticas dos modelos reacionais da adsorção de SA pelo compósito nas diferentes concentrações iniciais de corante

c_0 (mg L ⁻¹)	65	80	110	140	160	195
Pseudoprimeira ordem						
q_e (mg g ⁻¹)	3,74	4,52	5,92	7,56	7,66	9,62
k_1 (min ⁻¹)	0,0367	0,0649	0,0655	0,0591	0,0360	0,0442
OF	0,1966	0,4137	0,4816	0,8388	0,6056	1,1902
R²	0,8519	0,6690	0,7711	0,7742	0,8927	0,8442
Pseudossegrunda ordem						
q_e (mg g ⁻¹)	4,916	4,999	6,620	8,412	8,677	10,740
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0118	0,0185	0,0132	0,00970	0,00537	0,00563
OF	0,1083	0,2095	0,1892	0,3485	0,2812	0,5721
R²	0,8936	0,8035	0,9002	0,8907	0,9371	0,9061
Elovich						
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,7066	2,195	2,254	2,653	1,216	2,207
β (g mg ⁻¹)	1,366	1,278	0,9169	0,7178	0,6330	0,5366
OF	0,0507	0,0685	0,0342	0,0665	0,1119	0,2048
R²	0,9391	0,9289	0,9807	0,9771	0,9702	0,9612

Fonte: a autora (2026)

Figura 28. Modelos cinéticos reacionais ajustados aos dados experimentais da adsorção de SA pelo composto em função do tempo, sob diferentes concentrações iniciais do corante



Fonte: a autora (2026)

Nota: (A) = 65 mg L⁻¹, (B) = 80 mg L⁻¹, (C) = 110 mg L⁻¹, (D) = 140 mg L⁻¹, (E) = 160 mg L⁻¹, (F) = 195 mg L⁻¹.

O segundo melhor ajuste foi obtido para o modelo de pseudossegunda ordem, o que também pode ser observado na **Figura 28**. As curvas correspondentes a esse modelo e ao modelo de Elovich apresentaram maior proximidade em relação aos dados experimentais, além de comportamento semelhante entre si.

De acordo com Plazinski *et al.* (2009), os modelos de Elovich e de pseudossegunda ordem tendem a apresentar comportamentos semelhantes em condições afastadas do equilíbrio. Resultados análogos foram reportados por Belaid *et al.* (2013), na adsorção do vermelho básico pelo carvão ativado granular, e por Dotto e Pinto (2011), na adsorção do azul ácido e amarelo crepúsculo pela quitosana. Em contrapartida, o

modelo de pseudoprimeira não foi capaz de representar adequadamente o comportamento cinético do sistema. Esse modelo é geralmente mais utilizado quando a adsorção é mais rápida, atingindo o equilíbrio entre 20 e 30 min (Dotto *et al.*, 2017).

No que se refere ao modelo de Elovich, observa-se a partir dos dados da **Tabela 3** que, conforme c_0 aumenta de 65 para 195 mg L⁻¹, a constante α aumenta de 0,7066 até 2,207 mg g⁻¹ min⁻¹, enquanto β decresce de 1,366 para 0,5366 g mg⁻¹. A primeira é associada à taxa inicial de adsorção, visto que, conforme a **Equação 5**, quando t tende a zero, $dq(t)/dt$ se aproxima de α (Wu; Tseng; Juang, 2009). Assim, as taxas iniciais tendem a aumentar com incrementos na concentração inicial, o que está de acordo com o efeito do gradiente de concentração previamente discutido (**Seção 4.4.5**).

Por sua vez, a constante β está relacionada à extensão de cobertura da superfície e pode ser utilizada no cálculo do parâmetro adimensional de proximidade com o equilíbrio (R_E), conforme **Equação 21**, na qual q_{ref} corresponde à capacidade de adsorção no maior tempo de contato avaliado. Esse parâmetro permite classificar as curvas cinéticas de acordo com a velocidade de estabelecimento do equilíbrio (Wu; Tseng; Juang, 2009).

$$R_E = \frac{1}{q_{ref} \cdot \beta} \quad (21)$$

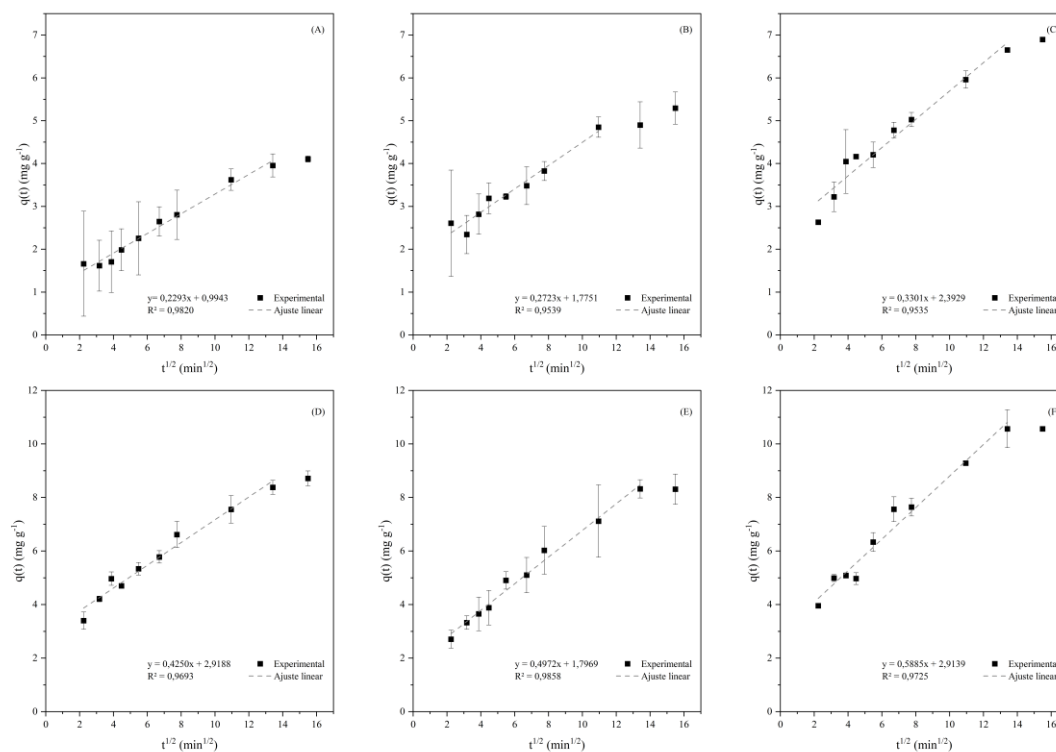
Foram obtidos valores de R_E de 0,1782; 0,1478; 0,1582; 0,1599; 0,1902 e 0,1764 para as concentrações iniciais de 65, 80, 110, 140, 160 e 195 mg L⁻¹, respectivamente. Segundo Wu, Tseng e Juang (2009), valores de R_E na faixa de 0,1 a 0,3 indicam um

crescimento suave até o equilíbrio, característica frequentemente associada a sistemas descritos pelo modelo de Elovich.

Além dos modelos reacionais, utilizou-se o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) (**Equação 11**) para compreender os efeitos das diferentes etapas do processo de adsorção sobre a cinética. São quatro os principais estágios envolvidos na adsorção: o transporte de adsorvato do seio da solução à camada limite que circunda o adsorvente, a difusão externa (da camada limite à superfície do adsorvente), a difusão intrapartícula (da superfície para o interior dos poros e ao longo de suas paredes) e, por fim, a adsorção e dessorção nos sítios ativos. A cinética da adsorção pode ser controlada por uma das etapas ou pela combinação de seus efeitos. Em sistemas bem agitados, o efeito da primeira etapa é geralmente desprezível (Belaid *et al.*, 2013; Plazinski *et al.*, 2009) sendo a cinética controlada principalmente pelas etapas de difusão externa e intrapartícula (Ho; McKay, 1998).

Na **Figura 29**, apresenta-se o gráfico de $q(t)$ em função de $t^{1/2}$ para as diferentes concentrações iniciais avaliadas. Apesar de pequenos desvios, os dados podem ser ajustados linearmente no intervalo de 5 a 180 min, a partir do qual se considerou o estabelecimento do equilíbrio (ou até 120 min para a concentração de 80 mg L⁻¹), com valores de $R^2 > 0,95$. O coeficiente angular das retas representa a constante de velocidade de difusão intrapartícula (k_{int}) e o coeficiente linear está associado à espessura da camada limite (Tambosi, 2008). A obtenção de um coeficiente linear não nulo para todas as equações de reta indica que as retas não passam pela origem e, portanto, a difusão intrapartícula não controla exclusivamente a cinética da adsorção. Logo, a cinética também é influenciada pela difusão externa (Qiu *et al.*, 2009).

Figura 29. Ajustes para o modelo de difusão intrapartícula na adsorção de SA pelo compósito



Fonte: a autora (2026)

Nota: (A) = 65 mg L⁻¹, (B) = 80 mg L⁻¹, (C) = 110 mg L⁻¹, (D) = 140 mg L⁻¹, (E) = 160 mg L⁻¹, (F) = 195 mg L⁻¹.

Os resultados corroboram o discutido acerca dos modelos reacionais, visto que o ajuste às equações de Elovich e de pseudossegunda ordem sugere a contribuição conjunta de mecanismos de transferência de massa externa e interna na cinética (Dotto; Pinto, 2011). Além disso, o aumento de k_{int} com a concentração inicial (de 0,2293 para 0,5885 mg g min^{-1/2}, com o aumento de 65 para 195 mg L⁻¹) reforça o papel da força motriz difusional no processo.

Portanto, o comportamento da adsorção de SA pelo compósito em função do tempo foi melhor representado pelo modelo cinético reacional de Elovich, o que sugere a heterogeneidade da superfície do adsorvente e a possível contribuição de interações de caráter químico. Adicionalmente, verificou-se que a cinética do processo é governada

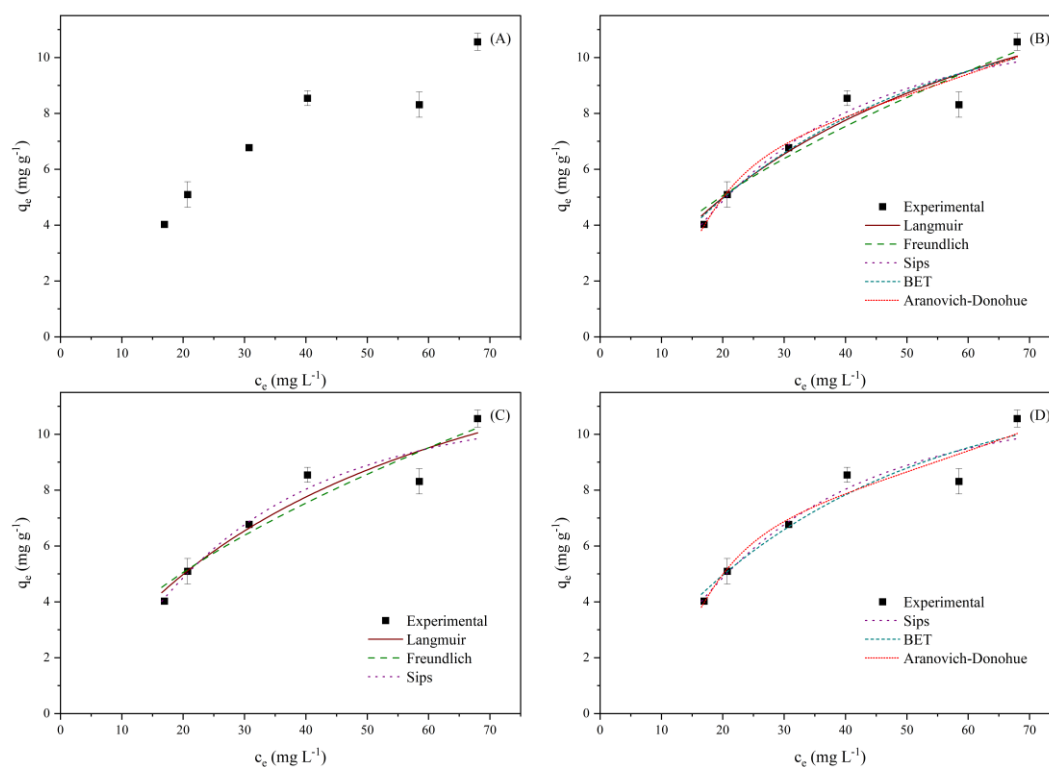
pela combinação das etapas de difusão externa e difusão intrapartícula. A maior disponibilidade de corante proporcionou um melhor desempenho do adsorvente, observado pelo aumento de $q(t)$, k_{int} e α . Porém, não foram observadas alterações no perfil temporal da adsorção com o aumento de c_0 , e o equilíbrio foi estabelecido entre 180 e 240 min para todas as concentrações avaliadas. O equilíbrio de adsorção é discutido de forma mais detalhada na próxima seção (4.6).

4.6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção de SA pelo compósito, juntamente com os ajustes obtidos para as diferentes equações testadas, é apresentada na **Figura 30**. Os parâmetros calculados a partir desses constam na **Tabela 4**.

Observando-se a isoterma obtida (**Figura 30 A**), a curva apresenta concavidade voltada para baixo, indicando que houve um bom desempenho na remoção do corante mesmo em baixas concentrações. A isoterma é, portanto, favorável segundo a classificação proposta por Weber e Chakravorti (1974). Por outro lado, à luz da classificação de BET, a isoterma apresenta características que se aproximam do tipo II (Khalifaoui *et al.*, 2003), em razão da presença de um ponto de inflexão e da ausência de um platô bem definido. Ainda assim, essa interpretação deve ser feita com cautela, uma vez que isotermas desse tipo estão geralmente associadas à formação de multicamadas em superfícies não porosas ou macroporosas (Lima, 2020), o que nem sempre é diretamente aplicável a sistemas em solução líquida com adsorventes heterogêneos (Brião *et al.*, 2022).

Figura 30. Isoterma de adsorção de SA pelo compósito e ajustes aos modelos de equilíbrio



Fonte: a autora (2026)

Nota: **(A)** = Dados experimentais; **(B)** = Dados experimentais e ajustes para os modelos de isotermas testados; **(C)** = Dados experimentais e modelos de Langmuir, Freundlich e Sips; **(D)** = Dados experimentais e modelos de Sips, BET e Aranovich-Donohue.

A capacidade de adsorção no equilíbrio aumentou de 4,03 para 8,55 mg g^{-1} com o acréscimo na concentração inicial de 65 a 140 mg L^{-1} (c_e de 16,92 e 40,26 mg L^{-1} , respectivamente). Na condição seguinte ($c_e = 58,47 \text{ mg L}^{-1}$ e $c_0 = 160 \text{ mg L}^{-1}$), q_e permanece praticamente constante (8,32 mg g^{-1}), voltando a aumentar com o incremento subsequente de concentração, atingindo 10,56 mg g^{-1} em $c_e = 67,96 \text{ mg L}^{-1}$ ($c_0 = 195 \text{ mg L}^{-1}$). Na **Seção 4.4.5**, sugeriu-se que esse comportamento poderia estar relacionado à pequena variação de concentração inicial entre 140 e 160 mg L^{-1} ; entretanto, outras possibilidades são discutidas a seguir.

Tabela 4. Constantes calculadas para os ajustes aos modelos de isoterma na adsorção de SA pelo compósito

Modelo	Constantes	OF	R ²
Langmuir	$q_{max} = 17,43 \text{ mg g}^{-1}$	0,3656	0,9248
	$k_L = 0,0200 \text{ L mg}^{-1}$		
Freundlich	$k_F = 0,9000 \text{ mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$	0,4356	0,9102
	$1/n = 0,5760$		
Sips	$q_{ms} = 11,86 \text{ mg g}^{-1}$	0,3294	0,9319
	$k_s = 0,005913 \text{ L mg}^{-1}$		
	$\beta = 1,591$		
BET	$q_m = 608,2 \text{ mg g}^{-1}$	0,3585	0,9262
	$b_1 = 0,0004757 \text{ L mg}^{-1}$		
	$b_2 = -0,006896 \text{ L mg}^{-1}$		
Aranovich-Donohue	$q_{ms} = 6,034 \text{ mg g}^{-1}$	0,2868	0,9407
	$k_s = 7,908 \cdot 10^{-5} \text{ L mg}^{-1}$		
	$\beta = 3,451$		
	$b_{2, AD} = -1,020 \cdot 10^{-5} \text{ L mg}^{-1}$		
	$n_2 = -740,9$		

Fonte: a autora (2026)

Inicialmente, buscou-se ajustar os dados aos modelos clássicos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir é tipicamente associado à adsorção em monocamada e a superfícies homogêneas (Alhumaimess, 2019), assumindo que todos os sítios são energeticamente equivalentes, que comportam apenas uma molécula do adsorvato e que as moléculas adsorvidas não interagem entre si (Shaltout *et al.*, 2024).

Já o modelo de Freundlich é comumente associado a superfícies heterogêneas e não se limita à formação de monocamada (Shaltout *et al.*, 2024), além de considerar, de forma empírica, a possibilidade de interações entre as moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente. Esse modelo também não prevê saturação, resultando em uma curva na qual q_e cresce indefinidamente com o aumento de c_e (Piccin *et al.*, 2017).

Além desses dois, utilizou-se a equação de Sips, que combina características dos modelos de Langmuir e Freundlich. Esse modelo assume comportamento semelhante ao descrito por Freundlich em baixas concentrações e tende ao comportamento retratado por Langmuir à medida que a concentração aumenta (Xu; McKay, 2017).

A comparação entre os ajustes desses três modelos é apresentada na **Figura 30 C**. Em geral, as equações se aproximam dos valores experimentais. Assim, é possível extrair informações sobre o processo das suas constantes. O parâmetro R_L , fator de separação, pode ser calculado conforme a **Equação 22**, a partir da constante de adsorção de Langmuir (k_L) e da concentração inicial do adsorvato (c_0).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot c_0} \quad (22)$$

Portanto, sendo $k_L = 0,0200 \text{ L mg}^{-1}$, R_L varia de 0,4348 até 0,2041 para concentrações iniciais de 65 a 195 mg L^{-1} . Como esses valores se situam entre 0 e 1, a adsorção é classificada como favorável (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017). Da mesma forma, o parâmetro $1/n$ da isoterma de Freundlich (0,5760) é menor do que 1, indicando a favorabilidade do processo (Tran *et al.*, 2017).

Apesar do bom ajuste global, observa-se que esses modelos descrevem o comportamento de forma mais adequada nas menores concentrações, e, considerando apenas os três primeiros pontos, o modelo de Sips é o que melhor se ajusta aos dados. Porém, com o avanço da concentração, essas equações passam a apresentar desvios mais pronunciados em relação ao comportamento observado no gráfico, caracterizado por uma região de quase estagnação de q_e entre 40,26 e 58,47 mg L⁻¹, seguida por um novo aumento entre 58,47 e 67,96 mg L⁻¹.

Diante desse comportamento, foram avaliados modelos capazes de representar a adsorção em multicamada, como as isotermas de BET e de AD. A isoterma de BET é amplamente utilizada na representação da adsorção em multicamada (Piccin *et al.*, 2017), sendo compatível com as isotermas do tipo II (Khalfaoui *et al.*, 2003). O modelo de AD, conforme a **Equação 16**, consiste em uma adaptação da isoterma de BET, incorporando um termo adicional para representar a formação de múltiplas camadas. Nesse modelo, a função $f(c_e)$ utilizada foi a isoterma de Sips (**Equação 14**), considerando o melhor ajuste aos dados experimentais obtido nas concentrações mais baixas. A **Equação 16**, dessa forma, pode ser reescrita como:

$$q_e = \frac{q_{ms} \cdot k_s \cdot c_e^{\beta_s}}{1 + k_s \cdot c_e^{\beta_s}} \cdot \frac{1}{(1 - b_2 \cdot c_e)^{n_2}} \quad (23)$$

Portanto, o modelo é constituído por um primeiro termo que representa a adsorção da primeira camada (isoterma do tipo I) em concentrações mais baixas e uma versão modificada do segundo termo da equação de BET para representar a adsorção em multicamada em concentrações mais elevadas (Brião *et al.*, 2022).

Na **Figura 30 D** são comparados os ajustes obtidos para os modelos de Sips, BET e AD. Nota-se que o modelo de AD obteve um melhor ajuste aos dados experimentais, aproximando-se mais dos dados reais em concentrações elevadas do que os demais modelos. Além disso, conforme esperado, nas menores concentrações esse modelo assume comportamento semelhante ao descrito pela isoterma de Sips.

Quanto à isoterma de BET, observando também a **Figura 30 B**, verifica-se que a curva é praticamente idêntica à isoterma de Langmuir. Isso possivelmente ocorre devido à magnitude da constante b_2 ($-0,006896 \text{ L mg}^{-1}$). De acordo com Piccin *et al.* (2013), quando essa constante tende a zero, o modelo pode ser simplificado ao de Langmuir. No entanto, essa constante deveria representar o inverso da concentração quando a isoterma se torna uma linha vertical, de modo que o valor negativo compromete a interpretação física do parâmetro.

Comportamento semelhante é observado para o modelo de AD. Ao estabelecer como condição que essas constantes assumam valores maiores ou iguais a zero no momento da resolução, as constantes b_2 de BET e $b_{2,AD}$ e n_2 de AD resultam em zero e ambos os modelos se limitam ao termo representativo da monocamada (Langmuir para o modelo de BET e Sips para o modelo de AD). Portanto, embora o modelo de AD tenha apresentado o melhor ajuste entre os modelos avaliados, a incoerência associada ao valor negativo de $b_{2,AD}$ pode indicar uma limitação do modelo para representar adequadamente o processo nas condições estudadas.

Todos os modelos geraram curvas bastante semelhantes entre si (conforme evidenciado na **Figura 30 B**) e obtiveram valores de OF e R^2 também semelhantes (dispostos na **Tabela 4**). Portanto, não é seguro afirmar que a isoterma seja, de fato, do tipo II, pois o ajuste também pode ter sido facilitado pelo maior número de constantes

presentes na equação de AD. Porém, há indícios de que a adsorção é favorável: o formato da isoterma (concavidade para baixo) e as constantes R_L (0,4348 a 0,2041) e $1/n$ (0,5760). Assim, uma maior compreensão do equilíbrio de adsorção poderia ser obtida com um número maior de pontos experimentais, especialmente entre as concentrações iniciais de 140 e 195 mg L⁻¹, para confirmar o comportamento de inflexão, e em concentrações mais elevadas, a fim de verificar a ocorrência de saturação.

Por fim, utilizou-se o parâmetro q_{max} da isoterma de Langmuir para comparar a capacidade de adsorção do material desenvolvido com a de adsorventes semelhantes, também constituídos por resíduos agroindustriais reaproveitados. Os dados são apresentados no **Quadro 10**.

Quadro 10. Capacidade máxima de adsorção de SA, conforme isoterma de Langmuir, do adsorvente compósito desenvolvido e de materiais similares

Adsorvente	q_{max} (mg g ⁻¹)	T (°C)	Referência
Beads de quitosana e casca de manga tratada com ácido sulfúrico	541,46	25	Abdulhameed <i>et al.</i> , 2025
Beads de alginato e casca de romã	30,769	25	Abbaz <i>et al.</i> , 2023
Compósito de PVA e engaço de uva	17,43	25	Este trabalho
Compósito de microcelulose extraída da casca de amendoim e nanopartículas de prata	4,57	20	Al-Raimi <i>et al.</i> , 2025

Fonte: a autora (2026)

Como pode ser observado, o valor de q_{max} encontra-se na mesma ordem de grandeza obtida para os trabalhos de Abbaz *et al.* (2023) e Al-Raimi *et al.* (2025). Além disso, a massa utilizada do compósito (600 mg em 50 mL), em virtude das limitações de produção, é superior em relação aos demais, sendo consideravelmente elevada quando

comparada à maioria deles: 57 mg em 100 mL de solução no trabalho de Abdulhameed *et al.* (2025), 500 mg em 50 mL no trabalho de Abbaz *et al.* (2023) e 20 mg em 10 mL no trabalho de Al-Raimi *et al.* (2025). Dessa forma, o resultado se mostra ainda mais promissor, considerando que a produção em maior escala pode resultar em menor espessura, com consequente aumento da área superficial específica de cada CP.

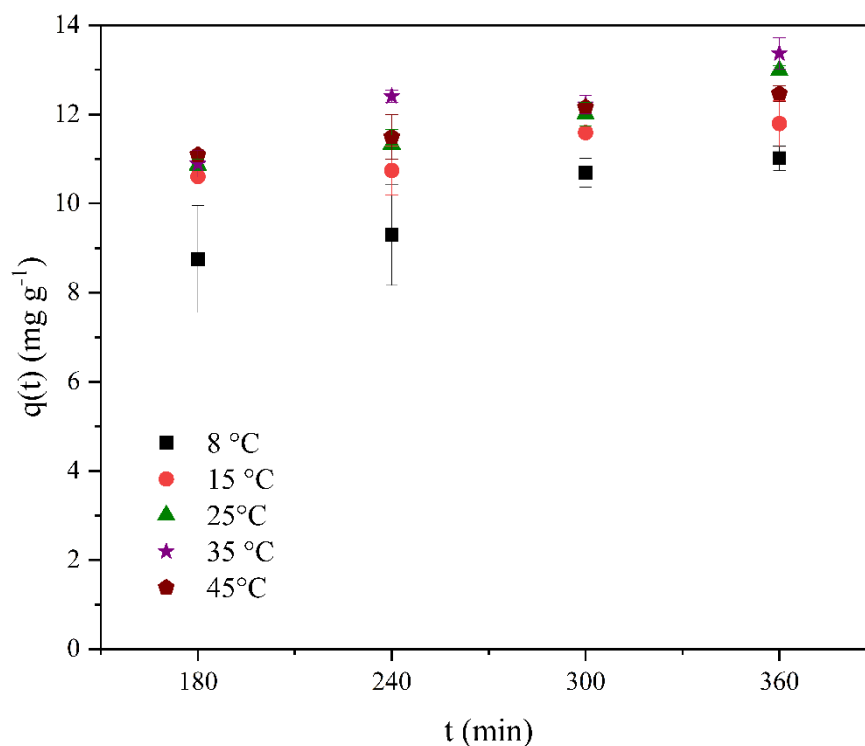
A seguir, o efeito da temperatura sobre o desempenho adsorativo na condição de equilíbrio, bem como o cálculo dos principais parâmetros termodinâmicos serão abordados na **Seção 4.7**.

4.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A capacidade de adsorção em função do tempo nas diferentes temperaturas é apresentada na **Figura 31**. Nota-se que, de forma geral, o desempenho adsorativo é otimizado com o aumento da temperatura. Esse efeito é mais pronunciado nas três menores temperaturas (5, 10 e 25 °C), enquanto resultados bastante semelhantes entre si são obtidos nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

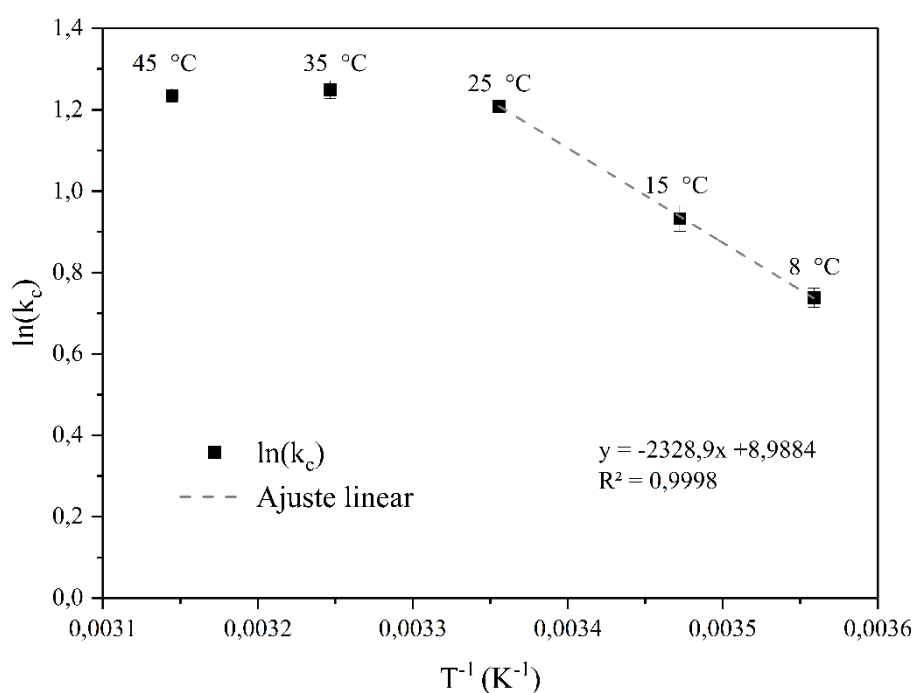
Quanto ao comportamento em função do tempo, a capacidade de adsorção demonstrou um sutil crescimento após 240 min (tempo de contato estabelecido anteriormente). Dessa forma, utilizou-se a média aritmética dos resultados nos dois últimos pontos (300 e 360 min) para a avaliação dos parâmetros termodinâmicos.

Figura 31. Capacidade de adsorção de SA pelo adsorvente composto em função do tempo nas diferentes temperaturas avaliadas



Fonte: a autora (2026)

Na **Figura 32**, apresenta-se o gráfico de k_c em função de T^{-1} (gráfico da equação de van't Hoff). Considerando que tanto a constante de equilíbrio quanto a capacidade de adsorção são diretamente proporcionais à variação de concentração ($c_0 - c_t$), o comportamento observado anteriormente na **Figura 31** reflete o formato da curva. Assim, nota-se uma região linear, entre 8 e 25 °C, seguida de um segmento com tendência à estabilização entre 25 e 45 °C.

Figura 32. Gráfico de van't Hoff para a adsorção de SA pelo compósito

Fonte: a autora (2026)

Comumente, a equação de van't Hoff é utilizada na forma linearizada, com o pressuposto de que ΔH_{ads}° e ΔS_{ads}° não variam com a temperatura. Porém, existem processos em que se observa essa dependência da temperatura, resultando em desvios da linearidade (Bezerra *et al.*, 2024). Embora haja métodos que não recorrem ao ajuste linear para o cálculo desses parâmetros (Bullerjahn; Hanson, 2024; Bezerra *et al.*, 2024), optou-se por utilizar a forma linearizada, porém considerando apenas a faixa linear identificada no gráfico (8 a 25 °C). O ajuste linear é apresentado na **Figura 32** e os resultados obtidos para os parâmetros termodinâmicos são apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos da adsorção da SA pelo compósito nas diferentes temperaturas avaliadas

T (K)	k_c	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	R^2
281	2,09	-1,72			
288	2,54	-2,23	+19,28	+74,73	0,9998
298	3,35	-2,99			
308	3,49	-3,20			
318	3,43	-3,27	-	-	-

Fonte: a autora (2026)

Os valores negativos de ΔG°_{ads} indicam que o processo é favorável e espontâneo (Piccin *et al.*, 2017). Além disso, os valores tornam-se mais negativos à medida que a temperatura aumenta, sugerindo que a espontaneidade do processo se intensifica com acréscimos de temperatura. Essa característica foi identificada em processos endotérmicos: na adsorção de SA por filtro de chá (Al-Kinani *et al.*, 2023) e na adsorção de azure A pelo engaço de uva (Geçibesler; Toprak, 2017).

Al-Kinani *et al.* (2023) atribuíram o melhor desempenho adsorptivo em temperaturas mais elevadas a um aumento na disponibilidade de sítios ativos, além da redução da viscosidade na fase líquida e aumento dos poros, que proporcionaria uma taxa mais elevada de difusão intrapartícula. De forma análoga, no trabalho de Al-Qaim *et al.* (2024), que avaliaram a adsorção de azul de metileno por folhas de uva tratadas com ácido fosfórico, o ganho no desempenho com aumento da temperatura foi justificado pela presença de mais sítios ativos e pelo inchamento da estrutura interna do material adsorvente, que permitiria uma penetração mais profunda do corante.

O valor positivo de ΔH°_{ads} também indica o caráter endotérmico da adsorção (Piccin *et al.*, 2017). Além disso, a magnitude desse parâmetro indica que o processo é

predominantemente físico, uma vez que valores inferiores a 20 kJ mol^{-1} são característicos de interações físicas, enquanto valores entre 80 e 450 kJ mol^{-1} estão associados à adsorção química (Piccin *et al.*, 2017). Resultados semelhantes foram obtidos por Kamel *et al.* (2021), na adsorção de SA por um compósito de PVA e sílica, que obtiveram $\Delta H^\circ_{ads} = +17,48 \text{ kJ mol}^{-1}$. A adsorção de SA endotérmica e física também foi identificada por Alhumaimess (2019), utilizando como adsorvente a serragem fosforilada, e Abbaz *et al.* (2023), utilizando *beads* de alginato e casca de romã. Os trabalhos obtiveram, respectivamente, 12,48 e $9,30 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Entretanto, existem também relatos de adsorventes à base de PVA que apresentam adsorção exotérmica (Mok *et al.*, 2020b), ou em que a adsorção não apresenta uma forte dependência em relação à temperatura (Umoren; Etim; Israel, 2013). Levando isso em conta, considera-se a possibilidade de que os diferentes componentes do compósito, como o engaço de uva e o PVA, possam apresentar contribuições distintas para o comportamento do material em função da temperatura, o que pode ter contribuído para a estagnação de $q(t)$ observada em temperaturas mais elevadas.

Além de indicar o caráter físico da adsorção, a magnitude de ΔH°_{ads} também aponta para possíveis interações entre o adsorvato e o adsorvente. Abbaz *et al.* (2023) e Ghosh *et al.* (2021) associaram seus resultados de ΔH°_{ads} à ocorrência de interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio, típicas de processos com ΔH°_{ads} abaixo dos 20 e 25 kJ mol^{-1} , respectivamente.

Para ΔS°_{ads} , obteve-se $+74,73 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Esse resultado positivo indica um aumento da desordem da interface sólido-líquido durante o processo de adsorção (Al-Qaim *et al.*, 2024), podendo também ser interpretado como indício de afinidade favorável entre adsorvente e adsorvato. Essa associação foi apresentada por Al-Kinani *et*

al. (2023) e Lemos *et al.* (2023), que obtiveram, respectivamente, $\Delta S_{ads}^{\circ} = 780,02$ e $50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Portanto, a avaliação dos parâmetros termodinâmicos da adsorção de SA pelo material compósito indica que o processo é favorável, espontâneo e endotérmico. Além disso, há evidências de que a adsorção ocorre predominantemente por interações físicas, como forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio, bem como indícios da afinidade entre o material adsorvente e a molécula.

4.8 COMPARAÇÃO COM O DESEMPENHO ADSORTIVO DOS PRECURSORES

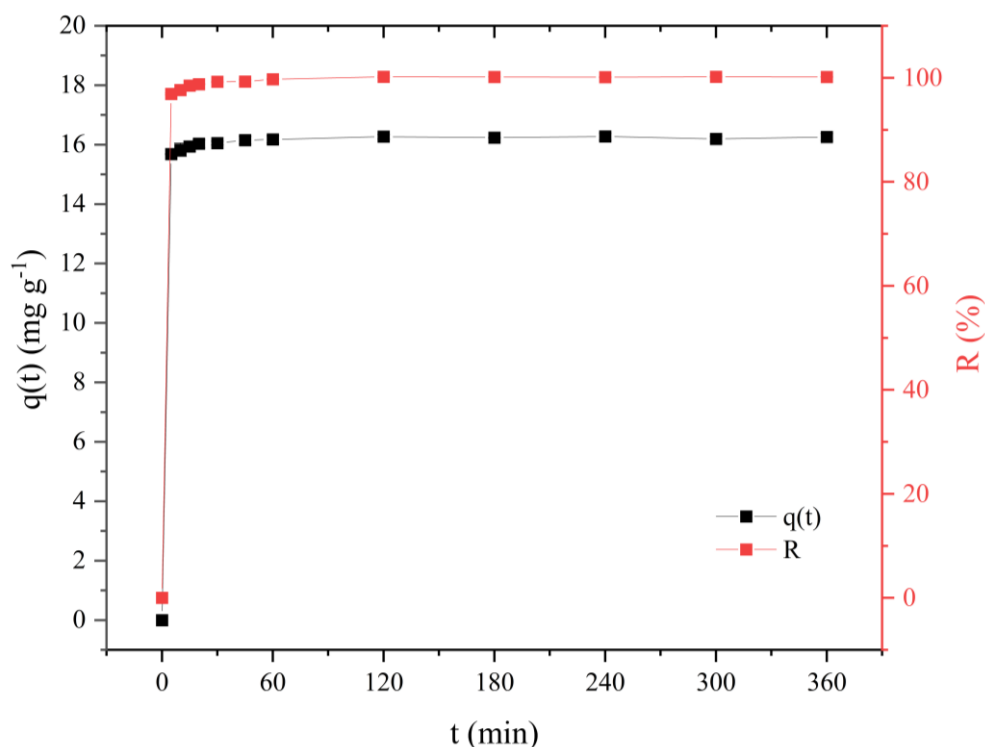
Nesta seção são apresentados os resultados relativos à adsorção de SA pelos precursores (engaco de uva em pó e filme de PVA) em comparação aos resultados já reportados nas seções anteriores para o material compósito. Os ensaios foram conduzidos até 360 min, considerando que o tempo de equilíbrio para a adsorção com estes adsorventes era desconhecido. Dessa forma, o material submetido à caracterização após os ensaios (inclusive o material compósito, para fins de comparação) também provém da condição de máximo tempo de contato (360 min).

4.8.1 Adsorção de safranina pelo engaco de uva

Na **Figura 33** são apresentados a capacidade de adsorção e o percentual de remoção de SA pelo engaco de uva em pó em função do tempo. Nota-se que a adsorção avança rapidamente, e o equilíbrio se estabelece em torno dos 60 min, não havendo variações significativas de $q(t)$ a partir desse ponto até o final do tempo de contato ($16,18 \text{ mg g}^{-1}$ em 60 min e $16,26 \text{ mg g}^{-1}$ em 360 min). Portanto, observa-se que a capacidade de adsorção foi superior à do compósito nas mesmas condições experimentais

($q(t) = 12,99 \text{ mg g}^{-1}$ para o compósito em 360 min), além de atingir o equilíbrio em menor tempo.

Figura 33. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA para o engaço de uva em pó em função do tempo



Fonte: a autora (2026)

Quanto ao %R, observa-se a adsorção praticamente total do corante. Os percentuais calculados superam ligeiramente os 100% (100,17% em 360 min), possivelmente porque, mesmo utilizando uma curva de calibração própria que considera o extrato de engaço presente na água, a concentração final de corante é tão baixa que não pôde ser diferenciada dos compostos extraídos do engaço de uva.

É interessante observar que a remoção próxima de 100% aconteceu também com o engaço de uva no experimento preliminar, no qual, entretanto, a capacidade de adsorção

foi superior ($q(t) = 24,32 \text{ mg L}^{-1}$ em 240 min, para a concentração inicial de 100 mg L^{-1}). Esse experimento utilizou uma massa de adsorvente menor (200 mg). Portanto, os resultados reportados nesta seção não refletem o desempenho máximo desse material, mas sim o melhor desempenho possível para um adsorvente nas condições utilizadas no ensaio, que é o que proporciona a remoção total do contaminante.

Essa afirmação se reforça pelo desempenho do engaço de uva livre na adsorção de corantes em massas inferiores. No trabalho de Lemos *et al.* (2023), foi determinada a capacidade máxima de adsorção de verde malaquita segundo a isoterma de Langmuir para o engaço de uva, utilizando 20 mg do adsorvente em 25 mL da solução de corante. Obteve-se $q_{max} = 214.2 \text{ mg g}^{-1}$, sendo que valores experimentais de q_e se aproximam deste, especialmente na concentração de equilíbrio mais elevada (quando $c_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$).

A área superficial disponível para contato com o corante é maior quando o engaço está livre em solução do que quando imobilizado. O compósito é constituído de grandes quantidades de engaço em uma estrutura compacta e densa, resultando em massas unitárias elevadas, além de um acesso mais limitado aos sítios ativos. Assim, comprando-se os desempenhos adsorptivos utilizando a mesma massa de adsorvente, é natural que o engaço de uva na forma livre supere o compósito.

No trabalho de Naz *et al.* (2018), a adsorção pela biomassa livre também foi superior à forma imobilizada. Foi utilizada biomassa proveniente de larvas de *Trogoderma granarium* após a extração de gorduras, na forma livre (pó) e imobilizada em *beads* de alginato, para remoção do corante *Drimarine Yellow HF-3GL*. O desempenho superior do material em pó foi associado ao provável bloqueio parcial de sítios ativos decorrente da imobilização. Assim, as moléculas do corante encontrariam maior resistência para encontrar os sítios de adsorção no interior dos *beads*.

O aumento da velocidade da adsorção com o uso de biomassas livres também está relacionado ao aumento da quantidade de sítios disponíveis (Safa; Bhatti, 2011). Assim como mencionado na discussão do efeito da massa de adsorvente, a maior disponibilidade de sítios pode provocar o aumento da velocidade no início do processo. Por outro lado, a presença de uma estrutura mais compacta pode impor resistência à difusão do adsorvato, aumentando o tempo necessário para que as moléculas alcancem os sítios internos.

Essa disparidade de velocidades pode também ser observada comparando os trabalhos de Abbaz *et al.*, (2023) e Abbaz, Arris e Meniai (2025), que estudaram, respectivamente, a adsorção de safranina pela casca de romã imobilizada em *beads* de alginato e na forma livre, utilizando a mesma dose de adsorvente e as mesmas concentrações iniciais do corante. A partir dos gráficos de $q(t)$ em função do tempo, nota-se que a casca de romã em pó atingiu o equilíbrio nos primeiros 10 min em todas as concentrações, enquanto para os *beads* esse tempo foi de 20 a 40 min, a depender da concentração.

Portanto, o engaço de uva em pó apresentou um excelente desempenho, promovendo a remoção de aproximadamente 100% do corante. A capacidade de adsorção e percentual de remoção superiores decorrem da maior exposição de sítios ativos na biomassa livre, que também influenciou a velocidade do processo, possibilitando um menor tempo de equilíbrio. Além disso, a capacidade de adsorção apresentada pelo engaço neste experimento foi limitada pela quantidade de corante disponível para ser removido, e estudos sobre o desempenho adsorativo desse material sugerem um potencial ainda maior.

4.8.2 Adsorção de safranina pelo filme de PVA

O desempenho adsorptivo do filme de PVA, como mencionado na **Seção 3.5.5**, foi avaliado utilizando-se a massa e a área superficial externa equivalentes à quantidade otimizada de adsorvente compósito. Para tanto, foram mensuradas a massa e as dimensões dos CPs de filme, apresentadas na **Tabela 6**, que também contém as quantidades de filme utilizadas na adsorção em cada comparativo. Não foi possível realizar o experimento com massas e áreas exatamente iguais, tendo em vista que o intuito da comparação era também trabalhar com os CPs do filme de PVA em sua forma íntegra.

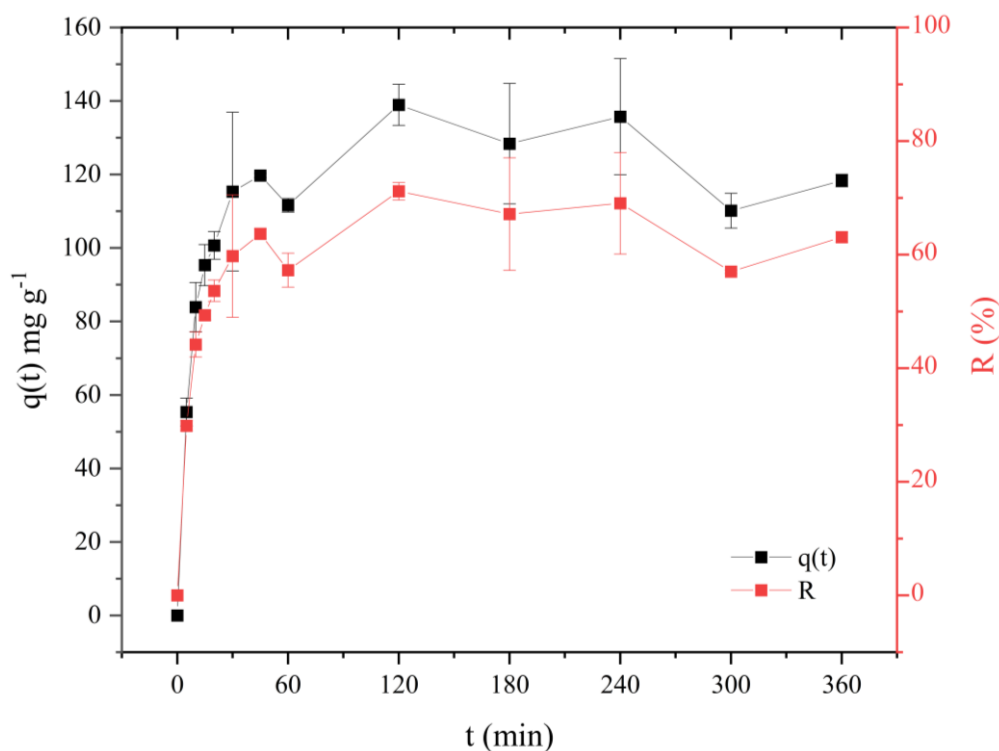
Tabela 6. Massa e dimensões dos CPs de filme de PVA, e quantidades de adsorvente calculadas para os comparativos

Adsorvente	m (mg)	Espessura (cm)	Lado (cm)	a_s (cm ²)	m_{total} (mg)	$a_{s\ total}$ (cm ²)	Número de CPs
Compósito	150	0,183	1	2,732	600	10,928	4
Filme de	10,5	0,0082	1,054	2,256	52,5	11,280	5
PVA					598,5	128,592	57

Fonte: a autora (2026)

Os resultados de capacidade de adsorção e percentual de remoção em função do tempo para o filme de PVA (utilizando a massa de 52,5 mg, comparação pela área superficial externa) são apresentados na **Figura 34**. Não foi realizada a análise em função do tempo para comparação com base na massa, em virtude da demanda por uma grande quantidade de filme. De forma semelhante ao procedimento adotado para o compósito, o tempo de contato foi inicialmente avaliado em uma massa menor, possibilitando identificar o tempo de equilíbrio.

Figura 34. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA pelo filme de PVA em função do tempo



Fonte: a autora (2026)

Assim como observado para o engaçó de uva, a adsorção avança rapidamente no início do tempo de contato (atingindo 119,75 mg g⁻¹ nos primeiros 30 min), exibindo também uma velocidade superior à do material compósito. Porém, nota-se um comportamento de oscilação após o crescimento, que parece se atenuar nos últimos intervalos (300 e 360 min). Em virtude dos grandes desvios observados principalmente em 180 e 240 min, não é possível distinguir se esse episódio corresponde a uma oscilação de $q(t)$ em torno da condição de equilíbrio ou se ocorre uma redução do desempenho no final do tempo de contato.

Possivelmente, esse comportamento pode estar associado a fatores semelhantes aos discutidos para o compósito: com o número reduzido de CPs, as possíveis diferenças em suas morfologias e dimensões podem se converter em efeitos mais significativos sobre

o resultado; ou então, ocorre uma reversão parcial do equilíbrio, com a dessorção e redistribuição das moléculas de adsorvato (Al-Raimi *et al.*, 2025). Considerando a maior estabilidade observada nos tempos finais, adotou-se 360 min como tempo de contato para as etapas subsequentes (comparação com base na massa).

Quanto à capacidade de adsorção, nota-se que foi bastante elevada, atingindo 118,33 mg g⁻¹ em 360 min. Ao contrário do comportamento observado anteriormente para o engaçó de uva (**Seção 4.8.1**), em virtude da menor massa de adsorvente utilizada (52,5 mg), a quantidade de corante disponível para ser adsorvida não atuou como um limitante do desempenho do filme de PVA.

No trabalho de Mok *et al.* (2020b), também se obteve capacidade de adsorção nessa ordem de grandeza para filmes de PVA, reticulados com ácido maleico, na remoção do azul de metileno. Para estes filmes, o melhor resultado foi de 89,89 mg g⁻¹, com 25 mg de filme em 50 mL da solução de corante, a 50 mg L⁻¹. Os autores utilizaram 30% do reticulante, o que promoveu a estabilização do material em meio aquoso sem que o efeito da diminuição dos grupos OH comprometesse o desempenho adsorativo.

Assim, demonstra-se a importância dos grupos hidroxila do PVA como sítios ativos para a adsorção dos corantes. Isso sugere que o polímero presente na formulação do compósito não atua somente como agente de ligação entre as partículas de engaçó de uva, mas também como fonte de novos sítios de adsorção.

Portanto, o filme de PVA demonstrou grande eficiência, visto que a massa utilizada foi capaz de remover 63,09% do corante em 360 min. No entanto, embora a capacidade de adsorção obtida seja significativamente superior à do compósito, comparando os dois resultados de remoção (obtidos utilizando a mesma área superficial externa de adsorvente), o desempenho do compósito foi superior (80,03% em 360 min).

Esse resultado pode ser interpretado à luz das características estruturais dos materiais. Os filmes de PVA são usualmente densos, com a superfície lisa e com a presença discreta de poros, limitada à formação ocasional de bolhas de ar decorrentes do processo produtivo (Merck *et al.*, 2020). Em contraste, o material compósito apresenta uma superfície bastante irregular, contendo espaços vazios (**Seção 4.2.3**), o que pode favorecer o aumento da área superficial efetiva e da quantidade de sítios ativos acessíveis. Portanto, a incorporação do engaço de uva à formulação do material adsorvente pode ter aumentado essa área superficial externa, bem como o número de sítios de adsorção disponíveis.

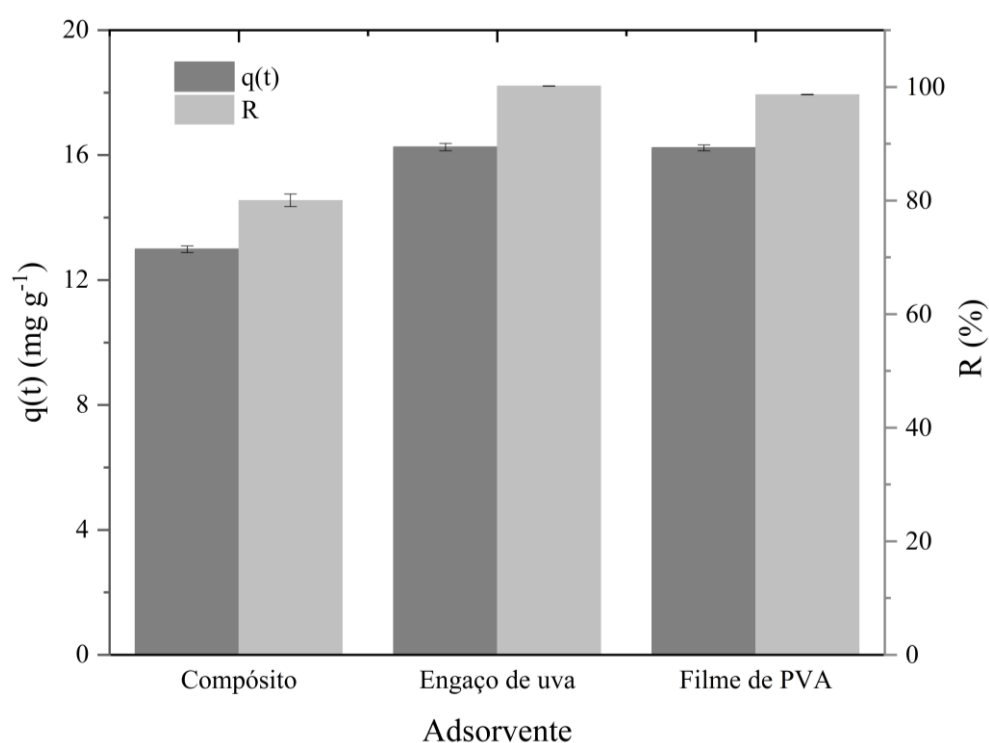
Há também uma maior variedade de grupos funcionais presentes no adsorvente compósito, em decorrência da contribuição do engaço de uva. Dentre eles, pode-se citar os anéis aromáticos da lignina, grupos metóxi, carbonilas e hidroxilas, conforme abordado na **Seção 4.2.1**.

Por fim, considera-se que a adsorção não se restringe à superfície externa dos materiais. O corante pode difundir-se para o interior da estrutura a fim de encontrar sítios ativos, o que contribui para o maior tempo de equilíbrio observado para o compósito (**Seção 4.8.1**). Considerando essa possibilidade, a presença de espaços vazios evidenciada pelas micrografias de MEV-FEG poderia contribuir para esse processo. Entretanto, dada a espessura do compósito, bastante superior à do filme, o corante pode não penetrar as camadas mais internas do material, o que representaria uma massa de adsorvente não aproveitada, que é computada no cálculo da capacidade de adsorção, mas não interage com o adsorvato.

Quanto aos experimentos com o filme de PVA utilizando a massa de 600 mg, o resultado foi bastante semelhante ao do engaço de uva, como pode ser observado na

Figura 35. Nessa condição, o filme foi capaz de remover 98,66% do corante, obtendo $q(t)$ de 16,23 mg g⁻¹ em 360 min. Esse resultado também demonstra que a massa de adsorvente utilizada limitou o avanço de $q(t)$ para os materiais precursores, pois promoveu a remoção total do corante sem a ocupação de todos os sítios de adsorção disponíveis.

Figura 35. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA para o compósito, engaço de uva e filme de PVA em 360 min, considerando a mesma massa de adsorvente (600 mg)



Fonte: a autora (2026)

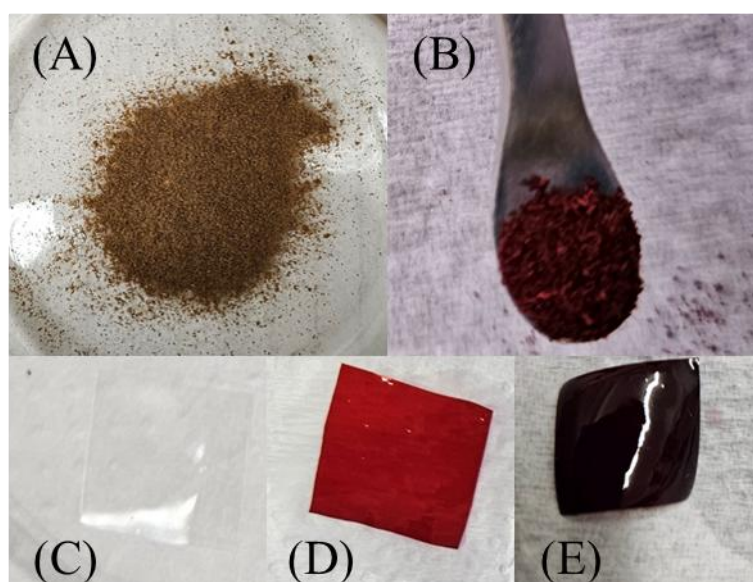
Portanto, apesar de não superar o desempenho dos precursores isolados, o material compósito apresenta bom desempenho na remoção da SA ($q(t) = 12,99$ mg g⁻¹ e $R = 80,03\%$). Considerando que os resultados obtidos para o filme de PVA e para o engaço de uva revelam que a remoção total da safranina nessas condições ocorreria com

$q(t)$ em torno de $16,25 \text{ mg g}^{-1}$, o desempenho do compósito mostra-se bastante próximo desse limite. Dessa forma, acredita-se que a produção do material com menor espessura possa resultar em desempenho ainda mais próximo ao de seus precursores.

4.8.3 Caracterização dos adsorventes após adsorção de safranina

Os registros fotográficos dos adsorventes antes e após adsorção da SA são apresentados na **Figura 36**.

Figura 36. Engaço de uva e filme de PVA antes e após a adsorção de SA



Fonte: a autora (2026)

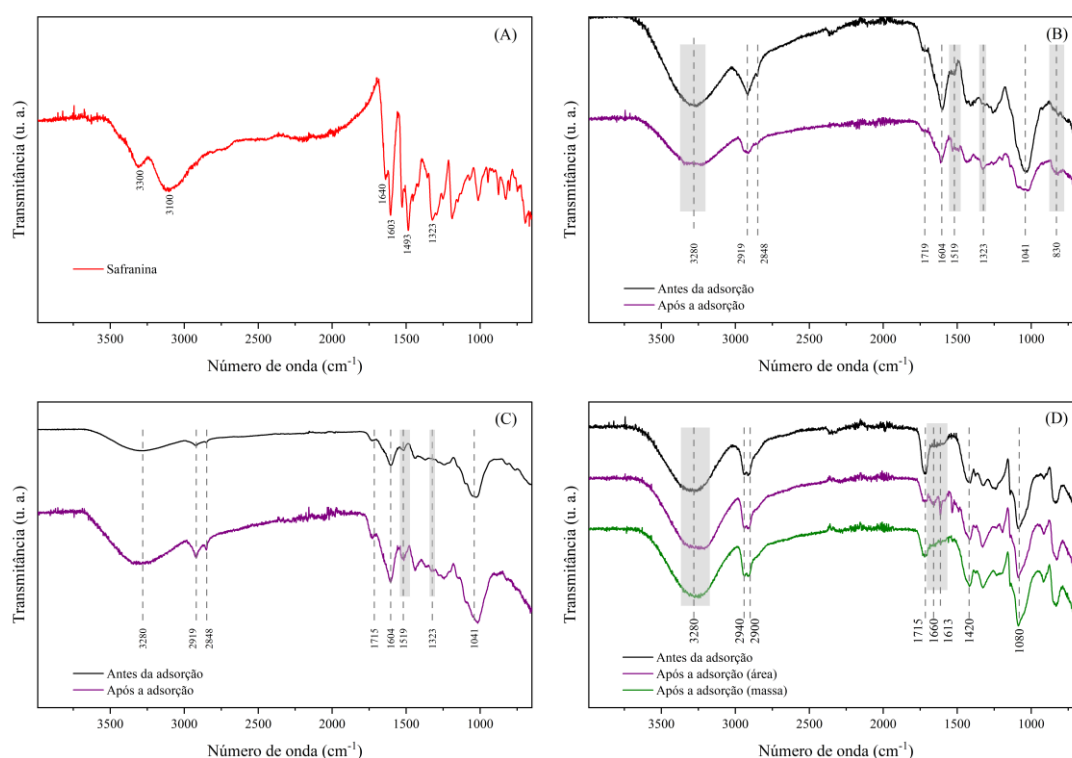
Nota: Engaço de uva: antes da adsorção (A), após a adsorção (B); Filme de PVA: antes da adsorção (C), após a adsorção – comparação por massa (D), após a adsorção – comparação por área superficial externa (E).

Nota-se que todos sofreram alterações de cor, evidenciando o acúmulo do corante em sua superfície. O pó de engaço de uva e o filme de PVA adquirem coloração vermelha. Além disso, com a menor massa de adsorvente, a cor resultante do filme de PVA foi um

vermelho mais intenso, o que está de acordo com o aumento observado na capacidade de adsorção. As imagens do adsorvente compósito são apresentadas na **Seção 4.9.3**.

A avaliação dos efeitos da adsorção sobre os materiais foi aprofundada por meio da análise de FTIR, cujos resultados são apresentados a seguir. Os espectros dos materiais após a adsorção de SA, em comparação com o estado inicial e com o espectro do corante sólido, são apresentados na **Figura 37**.

Figura 37. Espectros de FTIR dos adsorventes antes e após a adsorção de SA



Fonte: a autora (2026)

Nota: (A) safranina sólida; (B) adsorvente compósito; (C) engaço de uva; (D) filme de PVA.

No espectro da SA sólida, as bandas em 3300 e 3100 cm^{-1} correspondem à deformação axial de N—H dos grupos NH_2 presentes na molécula do corante (Sieren *et al.*, 2020). Em 1640 e 1603 cm^{-1} , identificam-se as vibrações de C=C dos anéis

aromáticos (Sahu; Sahu; Patel, 2015). A banda em 1493 cm^{-1} está relacionada aos grupos CH_3 e em 1323 cm^{-1} à ligação $\text{C}=\text{N}$ em estruturas aromáticas (Sieren *et al.*, 2020).

Quanto ao adsorvente compósito, observam-se diferenças sutis entre os espectros do material antes e após a adsorção da SA. A banda em 3280 cm^{-1} , relacionada às deformações de grupos OH, tornou-se mais larga após a adsorção. Alhumaimess (2019) identificou esse alargamento após a adsorção da SA, associando-o à formação de ligações de hidrogênio entre grupos $\text{O}-\text{H}$ presentes no adsorvente e grupos $\text{N}-\text{H}$ da SA.

Adicionalmente, a banda em torno de 1519 cm^{-1} também apresenta aumento de largura, estendendo-se até aproximadamente 1480 cm^{-1} . Esse comportamento pode estar relacionado à sobreposição com absorções características da SA (1486 cm^{-1}) (Sieren *et al.*, 2020), evidenciando a presença do corante na superfície do adsorvente. Tendência semelhante, embora menos pronunciada, foi observada no espectro do engaço de uva. Também se verifica o surgimento de uma banda em 830 cm^{-1} , que pode estar relacionada a deformações angulares das ligações $\text{N}-\text{H}$ da SA. Januário *et al.* (2022) associaram o surgimento de bandas na região de 804 a 447 cm^{-1} no espectro do adsorvente após adsorção à presença da SA adsorvida, tendo em vista que o espectro do corante também apresentou absorções nessa região.

Observa-se ainda o surgimento da banda em 1323 cm^{-1} nos espectros do compósito e do engaço de uva após a adsorção, atribuída às ligações $\text{C}=\text{N}$ da molécula de SA. No trabalho de Sieren *et al.* (2020), o surgimento dessa banda e o seu deslocamento em relação à posição original (no espectro do corante puro) foram associados à participação dessas ligações $\text{C}=\text{N}$ na adsorção em três diferentes adsorventes (paligorsquita, sepiolita, zeólita).

Quanto ao filme de PVA, no espectro da amostra proveniente da comparação por massa, não foi possível observar indícios claros da presença de SA. Porém, para a comparação por área superficial externa, foram observadas alterações semelhantes às verificadas para o compósito, incluindo o alargamento da banda em 3280 cm^{-1} (estiramento de OH) e a presença de absorções associadas a anéis aromáticos.

Portanto, foi possível identificar a presença da SA adsorvida na superfície do material compósito e de seus precursores. As alterações identificadas nos espectros de FTIR reafirmam a participação de ligações de hidrogênio no processo de adsorção, bem como o envolvimento de grupos aromáticos do engaço de uva e do corante. Para o engaço de uva e o compósito, as alterações foram mais evidentes. Possivelmente, porque a maior diversidade de grupos funcionais proporciona uma maior variedade de interações entre as moléculas de SA e o adsorvente. Nesse contexto, podem ocorrer interações π - π entre os anéis aromáticos da SA e os componentes lignocelulósicos do engaço (Ghosh *et al.*, 2021), bem como interações cátion- π entre o grupo N^+ da SA e os anéis aromáticos presentes no material adsorvente (Abbaz *et al.*, 2023).

Ainda assim, a partir do espectro do filme de PVA após o experimento com a massa reduzida (comparação por área), o maior acúmulo de SA na superfície do filme possibilitou a visualização dos efeitos da adsorção, demonstrando que as interações possíveis para o filme de PVA também desempenham papel relevante no mecanismo de adsorção.

4.9 REGENERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DO ADSORVENTE

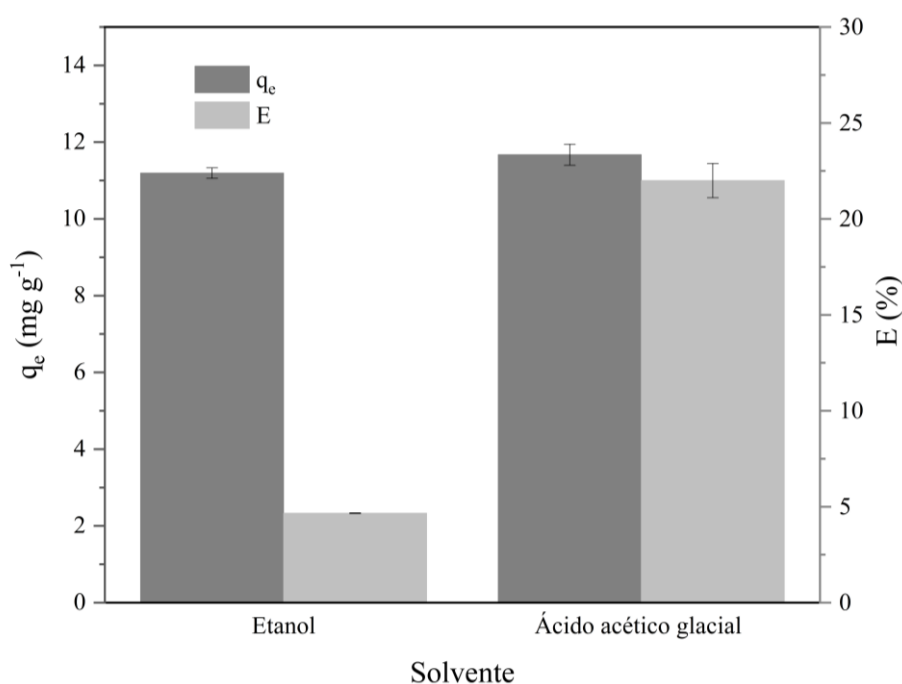
Esta seção aborda o estudo da dessorção de SA do adsorvente compósito, iniciando pela determinação do solvente para a extração da SA e, em seguida, os

resultados de ciclos sucessivos de adsorção e dessorção nas condições otimizadas para ambos os processos. Por fim, abordam-se os efeitos dessas operações sobre a estrutura do adsorvente, com base na caracterização do material em sua condição final.

4.9.1 Determinação do solvente para extração de safranina

Na **Figura 38**, são apresentados os resultados de capacidade de adsorção e eficiência de dessorção (E) obtidos para os dois solventes testados após um ciclo de adsorção e dessorção. Não se observa uma variação expressiva na capacidade de adsorção entre as duas amostras: para a amostra de adsorvente posteriormente empregada na dessorção com etanol, $q_e = 11,19 \text{ mg g}^{-1}$; no caso do ácido acético glacial, $q_e = 1,67 \text{ mg g}^{-1}$.

Figura 38. Capacidade de adsorção de SA pelo adsorvente compósito e eficiência de dessorção de SA pelos solventes etanol e ácido acético glacial



Fonte: a autora (2026)

Por outro lado, há uma diferença considerável na eficiência da dessorção entre os dois solventes: enquanto o etanol obteve 4,67%, o ácido acético glacial atingiu 22,0% (um desempenho superior ao do etanol em mais de quatro vezes). Os registros fotográficos dos solventes após a extração de SA (apresentados na **Figura 39**) também evidenciam o melhor desempenho do ácido acético glacial na remoção do corante.

Figura 39. Solventes etanol (à direita) e ácido acético glacial (à esquerda) após etapa de dessorção de SA do adsorvente compósito



Fonte: a autora (2026)

O desempenho superior do ácido acético pode estar relacionado ao mecanismo de adsorção da SA pelo compósito. A solução de ácido acético glacial $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou pH de 2,90. Conforme discutido na **Seção 4.4.2**, essa condição está abaixo do pH_{pcz} do adsorvente (4,02). Portanto, a superfície do adsorvente adquire carga líquida positiva, o que torna desfavorável a atração eletrostática pelo corante catiônico, facilitando a dessorção. Assim, o êxito da dessorção com o ácido acético também aponta para a relevância da atração eletrostática no mecanismo de adsorção.

Além do efeito do pH sobre a superfície do adsorvente, o solvente também contribui para a dessorção do corante por meio de interações diretas com as moléculas de corante. O ácido acético é um ácido fraco, com $pK_a = 4,8$ (Park *et al.*, 2006). Nas condições em que foi realizada a dessorção, ocorre a formação de íons acetato (CH_3COO^-), que podem interagir com as moléculas de SA em solução. Ghosh *et al.* (2021), que também otimizaram a dessorção de SA utilizando o ácido acético como solvente, sugerem que esses íons favorecem o processo por meio de interações eletrostáticas com o corante.

Outros estudos associaram a maior eficiência da dessorção observada em pH ácido ao mecanismo de troca iônica na adsorção. No trabalho de Mok *et al.* (2020b), o ácido clorídrico na concentração de 1 mol L^{-1} foi eficiente na extração do AM de filmes à base de PVA, ácido maleico e quitina em diversas formulações, possibilitando a reutilização do material por até cinco ciclos. De forma semelhante, Chandane e Singh (2016) relataram maior eficiência na dessorção de SA da casca de soja em $pH = 2,0$, evidenciando a influência do meio ácido no processo.

No caso do etanol, a dessorção pode ocorrer tanto pela solubilização da SA quanto pela competição com as moléculas do corante por sítios ativos do adsorvente. No entanto, a baixa eficiência observada sugere que apenas interações mais fracas foram rompidas, resultando em remoção limitada do corante (Coltre *et al.*, 2020).

Dessa forma, a comparação entre os solventes evidencia a superioridade do ácido acético glacial na dessorção da SA, com eficiência de 22,0%. Esse resultado está diretamente relacionado ao efeito do pH sobre a superfície do adsorvente e ao papel das interações eletrostáticas no processo. Assim, a solução aquosa de ácido acético glacial

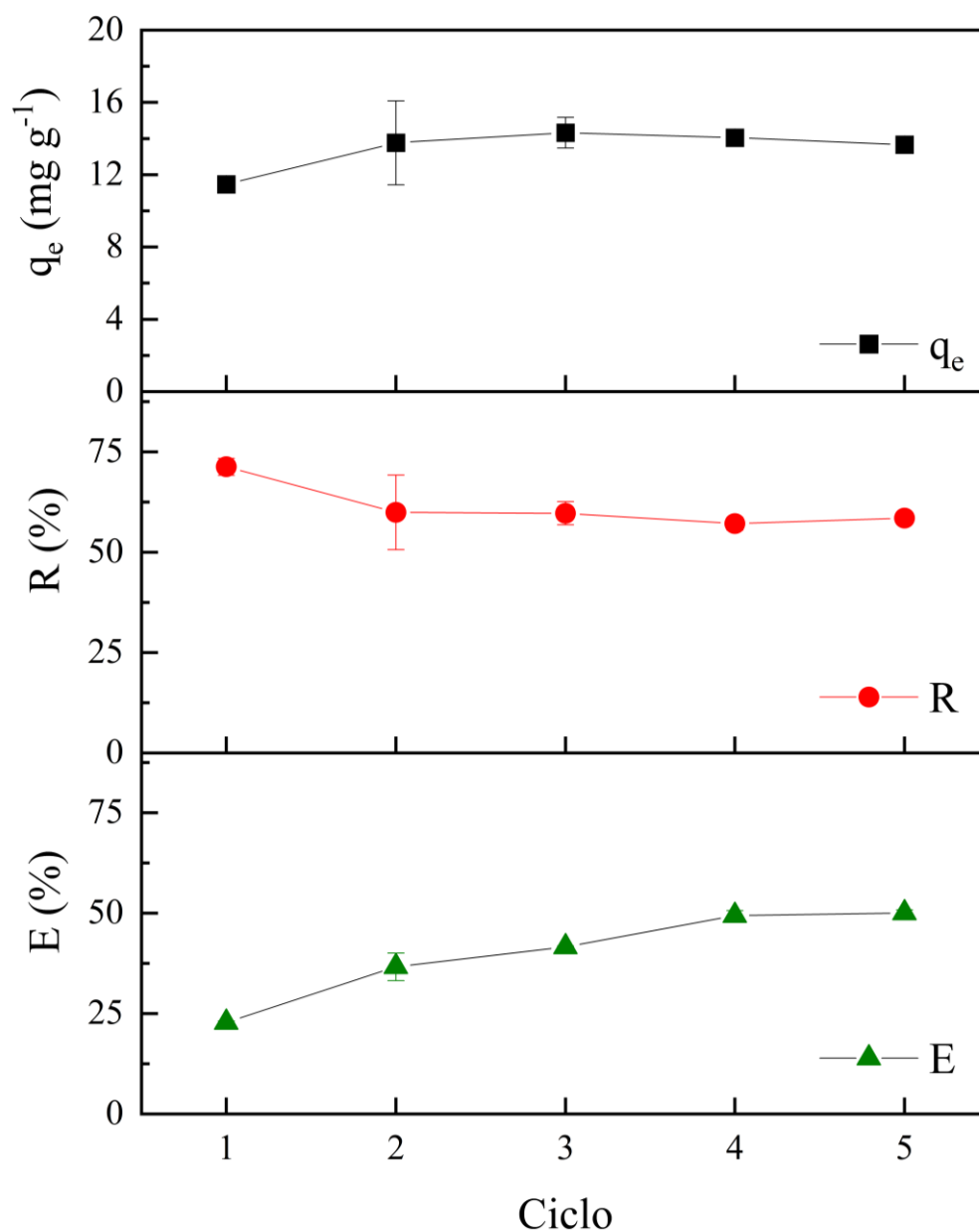
0,1 mol L⁻¹ foi selecionada para os ensaios subsequentes de dessorção, em função de seu melhor desempenho

4.9.2 Experimentos de adsorção e dessorção

Na **Figura 40** são apresentados a capacidade de adsorção e o percentual de remoção de SA pelo adsorvente compósito, bem como a eficiência de dessorção da SA pelo ácido acético glacial ao longo dos cinco ciclos de adsorção e dessorção. Percebe-se um aumento da capacidade de adsorção entre o primeiro e o segundo ciclo (de 11,47 para 13,56 mg g⁻¹), a partir do qual não são observadas maiores alterações, obtendo-se 13,66 mg g⁻¹ no quinto ciclo. Por outro lado, comportamento oposto é identificado para %R, que decresceu de 71,30% para 59,93% entre o primeiro e o segundo ciclo, mantendo-se praticamente constante até o quinto ciclo, em que se obteve 58,53%. Verificou-se, ainda, que após a secagem do material para início do segundo ciclo, a massa de adsorvente diminuiu consideravelmente (de 0,6001 para 0,4276 mg), o que possivelmente contribuiu para o aumento observado de q_e , considerando o que já foi abordado na avaliação do efeito da massa de adsorvente (**Seção 4.4.3**).

Cabe destacar que a massa inicial (0,6001 mg) não foi determinada imediatamente após a secagem em estufa, procedimento adotado nas etapas subsequentes. Assim, a diferença observada pode estar associada à remoção de umidade e/ou de compostos voláteis remanescentes na estrutura do compósito. Além disso, durante a etapa de adsorção, pode ocorrer a extração de componentes do material, comportamento já observado para o engajo de uva em pó.

Figura 40. Capacidade de adsorção e percentual de remoção de SA pelo adsorvente composto e eficiência de dessorção de SA pela solução de ácido acético glacial ao longo dos ciclos de adsorção e dessorção



Fonte: a autora (2026)

A partir do segundo ciclo, não foram observadas variações expressivas na massa, resultando em 0,4151 mg no quinto ciclo, de modo que o comportamento de % R ao longo dos ciclos reflete a variação da massa de adsorvente. Portanto, a partir do segundo ciclo, o desempenho adsorptivo do material se manteve constante até o quinto ciclo, o que

demonstra grande potencial para reutilizações sucessivas, contribuindo para sua viabilidade em uma aplicação em maior escala (Al-Raimi *et al.*, 2025).

Quanto à eficiência da dessorção, ela passa de 22,82% no primeiro ciclo a 49,39% no quarto. Já do quarto ao quinto ciclo não se observa alteração ($E = 50,03\%$ no quinto ciclo). Isso indica o acúmulo do corante na superfície do adsorvente, de modo que a cada nova etapa de dessorção, haverá uma quantidade maior de corante a ser extraído, o que pode aumentar o gradiente de concentração de SA entre o adsorvente e o solvente. A estabilização observada ao final sugere que o solvente atingiu seu desempenho máximo na extração de SA.

Portanto, mesmo com o aumento dos percentuais a cada ciclo, a dessorção não promove a remoção total da SA adsorvida pelo compósito. Segundo Mok *et al.* (2020b), a adsorção incompleta indica que as moléculas do corante estão fortemente ligadas à superfície do adsorvente, e a continuidade do bom desempenho adsorptivo, apesar da perda de sítios ativos ao longo do tempo, demonstra um grande potencial de reutilização.

Ademais, no trabalho de Ferreira *et al.* (2015), que estudaram a adsorção do corante *crystal violet* pelo bagaço de cana-de-açúcar funcionalizado com carboxilato, a dessorção incompleta em pH ácido foi associada à presença de outras interações entre o corante e o adsorvente, responsáveis por manter a ligação forte, mesmo na condição desfavorável à atração eletrostática. Assim, a atração eletrostática pode não ser a única responsável pela interação entre a SA e o compósito, como já discutido na **Seção 4.4.2**. Em cenários de pH ácido, como no caso da dessorção, a adsorção pode se manter por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio.

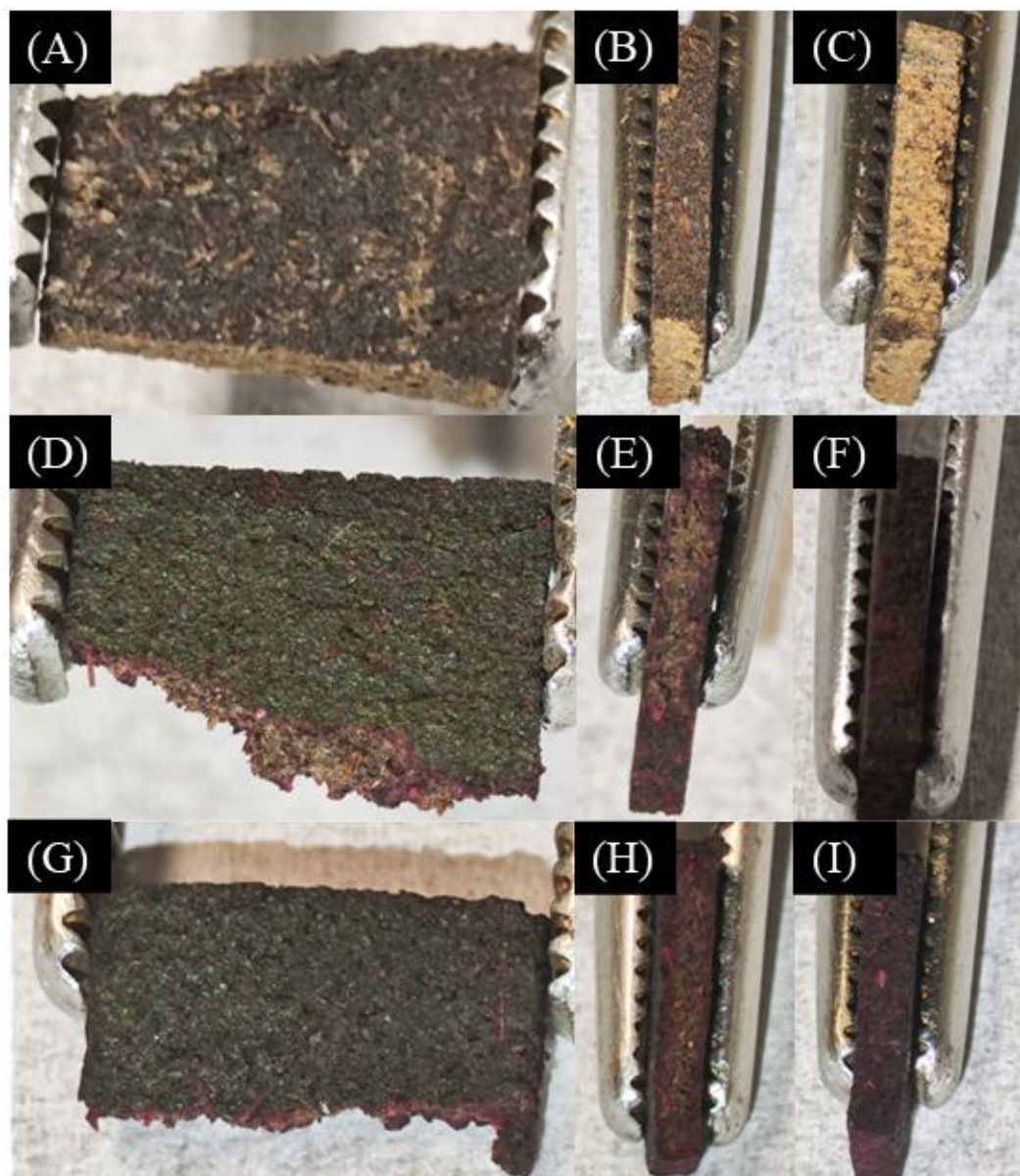
4.9.3 Caracterização do adsorvente compósito após a dessorção

Na **Figura 41**, são apresentadas fotografias do compósito antes da adsorção, após a adsorção e após o quinto ciclo de adsorção e dessorção de SA. Nota-se, na imagem **D**, que o material apresenta coloração esverdeada e avermelhada em pontos de sua superfície após a adsorção. Na imagem **F** também se observa uma alteração na cor, passando para um marrom-escuro com algumas regiões avermelhadas. Na secção transversal **E**, nota-se que as manchas vermelhas se propagam na direção do centro, porém não preenchendo toda a espessura do CP.

As alterações de cor observadas estão associadas ao acúmulo de SA na superfície externa do material. O corante utilizado, na forma sólida, apresentava coloração verde-escura, tornando-se vermelha na presença de umidade. A descrição da SA sólida como pó verde-escuro é disponibilizada em sites de diversos fornecedores (ChemSupply Australia, 2023; Glentham, s.d.; Bioshop, 2024). Assim, as regiões esverdeadas observadas na superfície externa do CP podem estar relacionadas a áreas com menor teor de umidade, enquanto as regiões avermelhadas, predominantes no centro e nas laterais, indicam maior umidade local.

Comparando-se as amostras após a adsorção e após os ciclos de dessorção, observa-se uma diferença importante na distribuição do corante. As imagens da secção transversal (**E** e **H**) indicam que, após cinco ciclos, a coloração avança mais profundamente em direção ao centro do CP (**imagem H**). Esse comportamento sugere que, ao longo do uso, o corante passa a ocupar regiões mais internas do material. Essa característica é relevante, pois indica que sítios inicialmente pouco acessíveis também passam a contribuir para a adsorção com o tempo de utilização.

Figura 41. Registros fotográficos do adsorvente compósito antes da adsorção (A-C), após a adsorção (D-F) e após os cinco ciclos de adsorção e dessorção de SA (G-I)



Fonte: a autora (2026)

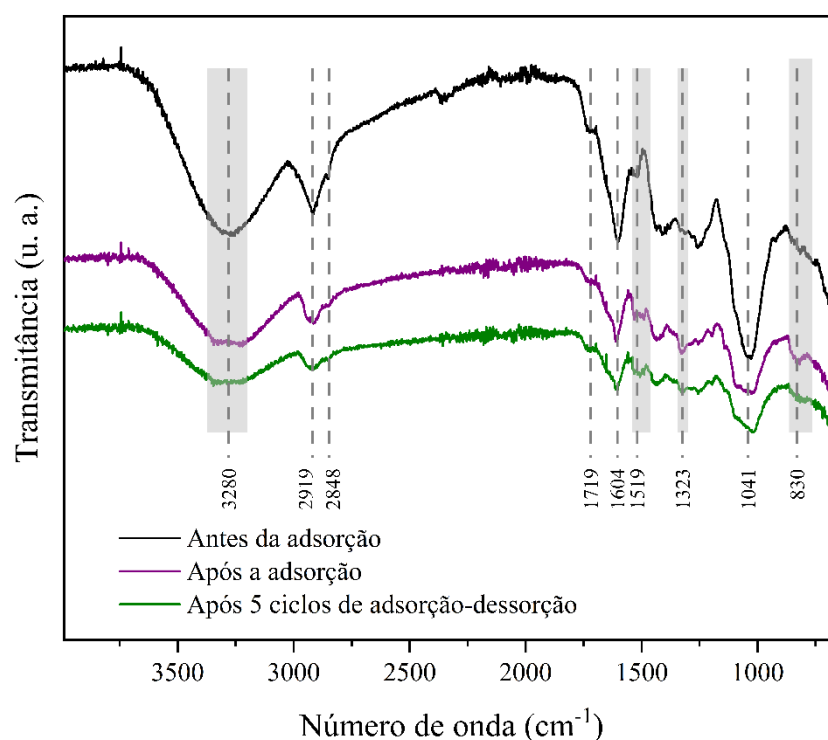
Nota: as colunas representam, respectivamente: face (A, D e G), secção transversal (B, E e H) e lateral (C, H e I); as linhas representam, respectivamente: compósito antes da adsorção (A, B e C), após um ciclo de adsorção (D, E e F) e após cinco ciclos de adsorção e dessorção (G, H, I).

Esse transporte para o interior do adsorvente pode ocorrer em virtude da diminuição de sítios de adsorção disponíveis nas regiões mais externas, tendo em vista que a regeneração do adsorvente não é capaz de remover todo o corante. Esse fenômeno também ajuda a explicar a manutenção da capacidade de adsorção ao longo dos ciclos, mesmo diante da ocupação parcial de sítios ativos na superfície externa.

Na **Figura 42** é apresentado o espectro de FTIR obtido para o adsorvente compósito após o último ciclo de adsorção e dessorção de SA, em comparação com o material na condição original (antes da adsorção) e após um ciclo de adsorção. Nota-se que as alterações identificadas no espectro após a adsorção (conforme **Seção 4.8.3**) permanecem após a dessorção, incluindo o alargamento da banda referente à deformação axial de O—H (3280 cm^{-1}), o alargamento da banda em 1519 cm^{-1} na direção de números de onda mais baixos e o surgimento de bandas em 1323 e 830 cm^{-1} . Dessa forma, o resultado corrobora o obtido para a eficiência de dessorção, pois demonstra a permanência de parte das moléculas de SA adsorvidas na superfície do material.

Além da presença residual de SA, o adsorvente mantém as vibrações características de seus grupos funcionais (O—H, C=O, C=C, CO), indicando preservação estrutural mesmo após sucessivos ciclos de adsorção e dessorção. Tanure *et al.* (2024) reportaram esse comportamento após um ciclo de adsorção e dessorção do corante *remazol golden yellow* por um adsorvente a partir do bagaço da cana-de-açúcar, utilizando uma solução aquosa de ácido nítrico para a extração do corante. Os autores atribuíram esse resultado à ausência de degradação ou perda de grupos funcionais, enquanto as vibrações associadas a traços do corante foram interpretadas como evidência de dessorção incompleta.

Figura 42. Espectros de FTIR do adsorvente compósito antes da adsorção, após a adsorção e após cinco ciclos de adsorção e dessorção de SA



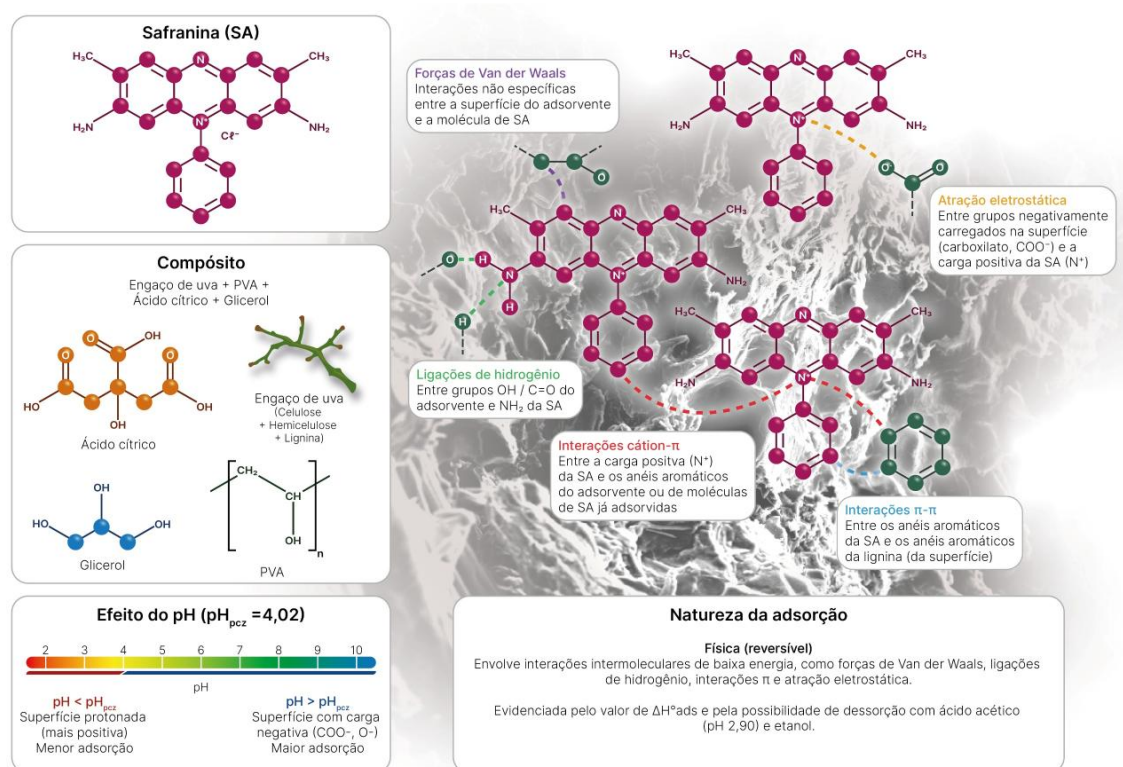
Fonte: a autora (2026)

Portanto, a caracterização do material compósito confirma a ocorrência da dessorção incompleta da SA, em concordância com os valores de E obtidos (50,03% no último ciclo). Os registros fotográficos da superfície externa do adsorvente (**Figura 41 G**) e o espectro de FTIR após a dessorção (**Figura 42**) evidenciam a permanência do corante na superfície. Além disso, as imagens da secção transversal (**Figura 41 E e H**) indicam a ocupação progressiva das camadas mais internas do adsorvente ao longo dos ciclos de adsorção/dessorção. Dessa forma, a dessorção incompleta ocasiona a redução da disponibilidade de sítios ativos na superfície externa, e leva o corante a encontrar sítios desocupados no interior do adsorvente, o que implica maior resistência ao transporte na etapa de dessorção e impacta a dinâmica de adsorção e dessorção ao longo dos ciclos.

4.10 MECANISMO PROPOSTO PARA A ADSORÇÃO DE SAFRANINA PELO COMPÓSITO

A partir dos resultados da caracterização do material compósito e da avaliação de seu desempenho adsorativo, foi proposto o mecanismo de adsorção de SA, apresentado na **Figura 43**. A reversibilidade demonstrada no estudo da dessorção, aliada à magnitude de ΔH°_{ads} , indica que o processo é predominantemente físico (Piccin *et al.*, 2017).

Figura 43. Representação esquemática do mecanismo de adsorção de SA pelo compósito



Fonte: a autora (2026)

O engaço de uva apresenta uma grande variedade de grupos funcionais, associados aos seus constituintes estruturais majoritários (hemicelulose, celulose e lignina). Dentre esses grupos, destacam-se hidroxilas, carbonilas, grupos metóxi e estruturas aromáticas

(Prozil *et al.*, 2013; Villaescusa *et al.*, 2011). Os demais componentes do adsorvente compósito (PVA, ácido cítrico e glicerol) também contribuem com grupos funcionais, especialmente hidroxilas, carbonilas e carboxilas (Göksen *et al.*, 2021; Huang *et al.*, 2023; Syahputra *et al.*, 2023). Em conjunto, esses grupos fornecem múltiplos sítios ativos capazes de interagir com as moléculas do corante por meio de interações intermoleculares. Além disso, a depender do pH do meio, podem se formar íons de carga negativa (em sua maioria carboxilatos) na superfície, capazes de promover a adsorção por meio da atração eletrostática (Olivella *et al.*, 2015).

Tendo em vista o efeito do pH inicial do meio na adsorção e dessorção, a atração eletrostática entre os grupos negativamente carregados na superfície do adsorvente e a molécula positivamente carregada de SA desempenha um papel relevante no mecanismo de adsorção (Ghosh *et al.*, 2021). Esse comportamento é evidenciado considerando o desempenho inferior em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ (pH 2, e 3) e o maior êxito da dessorção com o uso do ácido acético (que também proporciona $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, com pH final de 2,90). Porém, como foi observada manutenção do desempenho adsorptivo em uma faixa ampla de pH inicial (de 4,0 a 11,0), e também observada dessorção da SA pelo etanol, evidencia-se que a atração eletrostática não é a única forma de interação responsável pela adsorção do corante (Januário *et al.*, 2022).

Nesse contexto, outras interações intermoleculares também contribuem para o processo. É possível a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos OH do adsorvente e NH_2 da SA, como sugerido pelas alterações observadas no espectro de FTIR após a adsorção (Alhumaimess, 2019) e pelo valor obtido para $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ (Ghosh *et al.*, 2021). Adicionalmente, o desempenho expressivo do filme de PVA, rico em grupos hidroxila, reforça a importância dessas interações.

As interações envolvendo sistemas π também são prováveis, incluindo interações π - π entre os anéis aromáticos presentes na molécula de SA e os presentes na lignina (Abbaz *et al.*, 2023), bem como interações cátion- π entre a carga positiva do corante (N^+) e os sistemas aromáticos do adsorvente ou de moléculas de corante previamente adsorvidas (Kamel *et al.*, 2021).

Portanto, a adsorção da SA pelo compósito pode ser descrita como um processo físico, governado por um conjunto de interações intermoleculares, como as forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, interações π e atração eletrostática entre as cargas opostas da superfície do adsorvente e do corante.

5 CONCLUSÃO

Por meio deste trabalho, foi desenvolvido um material adsorvente a partir do engaço de uva imobilizado com o auxílio do PVA. A formulação otimizada conta com uma proporção de 5:1 entre engaço de uva e PVA, bem como 6% m/m_{PVA 10%} de glicerol e 2% m/m_{PVA} de ácido cítrico. O método de produção com espessura controlada proporcionou que os CPs de 1,0 cm² apresentassem espessura de 0,183 cm.

A caracterização do material em comparação com o engaço de uva em pó e com filme de PVA (também com ácido cítrico, na concentração de 10% m/m_{PVA}) demonstrou que o compósito manteve a presença dos grupos funcionais característicos do engaço (anéis aromáticos, hidroxilas, carbonilas e grupos metóxi) na superfície, contando também com hidroxilas e carbonilas provenientes do PVA, glicerol e ácido cítrico. Houve também um sutil aprimoramento da estabilidade térmica do compósito em relação à biomassa livre, possivelmente associado às interações entre as partículas de engaço e o

PVA, e à absorção de calor pelo PVA, que inicia sua degradação em temperaturas mais elevadas.

Do ponto de vista morfológico, o compósito apresentou superfície heterogênea, com regiões irregulares e presença de vazios. Além disso, as partículas de engaço de uva mostraram-se organizadas em aglomerados interconectados, com superfícies mais lisas em comparação ao material em pó. Dessa forma, acredita-se que houve uma obstrução de possíveis poros pela adição do PVA à formulação que, assim como a imobilização das partículas de engaço, contribui para a redução da área superficial específica do material.

Quanto à adsorção de SA pelo material compósito, a avaliação dos efeitos das condições experimentais proporcionou a otimização do processo. Utilizando o tempo de contato de 240 min, o pH inicial natural da solução de corante, a massa de 600 mg de adsorvente, a velocidade de agitação de 180 rpm e a concentração inicial de 195 mg L⁻¹, obteve-se $q(t) = 10,56 \text{ mg g}^{-1}$ e $\%R = 65,03\%$.

A partir do estudo da cinética de adsorção, observou-se um crescimento suave de $q(t)$ até o equilíbrio, e o melhor ajuste foi obtido para o modelo reacional de Elovich, o que sugere que o adsorvente compósito apresenta uma superfície energeticamente heterogênea. Através do modelo de difusão intrapartícula, foi possível constatar que essa não é a única etapa que rege a cinética da adsorção, havendo, portanto, a participação da difusão externa.

Quanto ao equilíbrio, foi possível determinar que a adsorção é favorável e espontânea. Não foi observada saturação do adsorvente dentro do intervalo de concentrações utilizado. Entretanto, o comportamento de aparente estagnação de $q(t)$ entre 140 e 160 mg L⁻¹ seguido do retorno do crescimento dificultou o ajuste adequado das isotermas, uma vez que os dados experimentais não permitiram confirmar a

ocorrência de uma possível inflexão. Porém, considerando os primeiros pontos, o melhor ajuste é obtido para a equação de Sips.

A avaliação da termodinâmica revelou um caráter endotérmico até 25 °C, seguido de um desempenho adsorptivo constante com a temperatura até os 45 °C. Isso pode indicar que há comportamentos divergentes em relação à temperatura entre o engaço de uva e o PVA. A espontaneidade do processo foi confirmada pelos valores negativos de ΔG_{ads}° . Além disso, a magnitude de ΔH_{ads}° caracteriza a adsorção como física, indicando a participação de forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio no mecanismo. O valor positivo de ΔS_{ads}° aponta para o aumento da desordem na interface sólido-líquido durante a adsorção, frequentemente associado, na literatura, a interações favoráveis entre o adsorvente e o corante.

No que se refere à comparação do desempenho do compósito com os materiais precursores, nota-se que a massa de adsorvente utilizada foi suficiente para que os precursores atingissem a remoção total de SA em 360 min, enquanto o compósito removeu 80,03%. Obteve-se a capacidade de adsorção de 12,99 mg g⁻¹, enquanto esta foi de 16,23 mg g⁻¹ para o filme de PVA e 16,26 mg g⁻¹ para o engaço de uva. Assim, o material compósito obteve um desempenho próximo ao dos precursores, consumindo menos PVA para sua produção e apresentando as vantagens operacionais da biomassa imobilizada, como a maior facilidade de remoção do meio aquoso e regeneração.

A regeneração do adsorvente compósito se mostrou mais eficiente pela extração utilizando solução de ácido acético 0,1 mol L⁻¹, o que reafirma o papel da atração eletrostática no mecanismo de adsorção. Foi possível a regeneração e reutilização do material por ao menos cinco ciclos, nos quais, após a queda de desempenho no primeiro ciclo, a remoção de SA se manteve praticamente constante.

Assim, foi possível desenvolver um adsorvente capaz de remover a SA em meio aquoso, principalmente por interações de Van der Waals, interações π , ligações de hidrogênio e atração eletrostática. Apesar da elevada espessura, observou-se a ocupação dos sítios disponíveis nas camadas mais internas do material ao longo dos ciclos de adsorção e dessorção, contribuindo para a manutenção do seu desempenho.

Portanto, embora o desempenho em ciclo único seja inferior ao dos materiais precursores, o compósito apresentou potencial para ser regenerado e reutilizado, com o aproveitamento progressivo do material ao longo do tempo. Assim, além do reaproveitamento do engaço de uva (um subproduto da indústria vitivinícola que usualmente não é economicamente explorado), a reusabilidade do adsorvente contribui para o caráter sustentável do projeto.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como desdobramentos deste estudo, propõem-se:

- aumentar o tempo de contato para além de 360 min e os intervalos entre 240 e 360 min, para melhor entender o comportamento de oscilação/dessorção observado;
- avaliar o equilíbrio de adsorção em mais concentrações, tanto acima de 195 mg L⁻¹ quanto em valores intermediários entre 140 e 195 mg L⁻¹, para averiguar a presença de inflexão na isoterma;
- estudar a dessorção em função do tempo, para otimizar a operação sem prolongá-la por um período desnecessário;

- analisar a cinética de adsorção após a dessorção, a fim de verificar alterações no tempo de equilíbrio em virtude da diminuição dos sítios disponíveis na superfície, tendo em vista a progressiva ocupação das porções mais internas do adsorvente;
- aprofundar a avaliação da termodinâmica de adsorção em intervalos de temperaturas superiores a 25 °C, considerando as possíveis variações de ΔH°_{ads} e ΔS_{ads} com a temperatura;
- determinar a área superficial específica, volume de poros e distribuição de diâmetros de poros do engaço de uva e adsorvente compósito pelos métodos de BET e BHJ, com ajustes nas condições experimentais em função da baixa área superficial esperada;
- verificar o desempenho do adsorvente em efluentes reais e em matrizes mais complexas, como misturas de corantes;
- investigar a adsorção em sistema contínuo, visando avançar na aplicação em escala prática;
- realizar a análise de custos referente à produção do adsorvente compósito e à operação de adsorção.

REFERÊNCIAS

ABBAZ, Amina *et al.* Adsorption of Safranin O Dye by Alginate/Pomegranate Peels Beads: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies. **Gels**, [s. l.], vol. 9, nº 11, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/gels9110916>.

ABBAZ, Amina; ARRIS, Sihem; MENIAI, Abdeslam Hassen. Equilibrium isotherm, kinetic, and thermodynamic studies of Safranin O adsorption on pomegranate (*Punica granatum*) peels as a low-cost adsorbent. **Comptes Rendus Chimie**, [s. l.], vol. 28, p. 651–671, 2025. DOI: <https://doi.org/10.5802/crchim.404>.

ABDULHAMEED, Ahmed Saud *et al.* Chitosan polymer-loaded chemically treated mango (*Mangifera indica* L.) peel biomass for the adsorption of safranin O dye using Box-Behnken design. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], vol. 15, nº 14, p. 21349–21364, 2025. <https://doi.org/10.1007/s13399-025-06669-4>.

ABID, Mohammad Fadhil; ZABLOUK, Mumtaz Abdulahad; ABID-ALAMEER, Abeer Muhssen. Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration. **Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering**, [s. l.], vol. 9, nº 17, 2012. DOI: 10.1186/1735-2746-9-17.

ACEMİOĞLU, Bilal; BILIR, Melike Hilal; ALMA, Mehmet Hakkı. Adsorption of safranin-O dye by peanut shell-based polyurethane type foam. **International Journal of Chemistry and Technology**, [s. l.], vol. 2, nº 2, p. 95–104, 2018. DOI: 10.32571/ijct.454516

ADEGOKE, Kayode Adesina; BELLO, Olugbenga Solomon. **Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>.

ADOMAS, Barbara *et al.* Exposure of *Lemna minor* L. to gentian violet or Congo red is associated with changes in the biosynthesis pathway of biogenic amines. **Chemosphere**, [s. l.], vol. 254, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126752>.

AHMAD, Akil *et al.* Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater. [S. l.]: **Royal Society of Chemistry**, 2015. DOI: 10.1039/c4ra16959j.

AHMAD, Mohd Azmier; RAHMAN, Nazira Khabibor. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], vol. 170, n° 1, p. 154–161, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.03.045

ALHUMAIMESS, Mosaed S. Adsorption, kinetic and thermodynamic studies of safranin and methylene blue on a novel adsorbent based on phosphorylated sawdust. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], vol. 151, p. 199–211, 2019. DOI: 10.5004/dwt.2019.23915.

AL-KINANI, Emad M. *et al.* Using tea bag filter as a sufficient cellulosic membrane for removal of Safranin-O dye from water: adsorption and density functional theory studies. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], vol. 287, p. 233–244, 2023. DOI: 10.5004/dwt.2023.29365.

AL-QAIM, Fouad Fadhil *et al.* Application of the response surface approach to the adsorption of methylene blue from water using acid-modified grape leaves. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s. l.], vol. 137, n° 1, p. 399–422, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02542-5>.

AL-RAIMI, Doaa S. *et al.* Eco-Friendly Synthesis of Silver–Cellulose Nanocomposite Adsorbent from Agricultural Residues for Binary Dye System Remediation. **Polymers**, [s. l.], vol. 17, n° 18, 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17182555>.

AL-TOHAMY, Rania *et al.* A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. [S. l.]: **Academic Press**, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.

ALVES, Bruno Miguel Fernandes. **Desenvolvimento de algoritmos para inferir a cor do substrato tingido a partir da concentração de corante esgotado**. 2021. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Integrado em Engenharia Têxtil, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga (Portugal), 2021.

ANTUNES, Márjore. **Utilização do bagaço da uva Isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

ARAGAW, Tadele Assefa; BOGALE, Fekadu Mazengiaw. Biomass-Based Adsorbents for Removal of Dyes From Wastewater: A Review. [S. l.]: **Frontiers Media S.A.**, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.764958>.

ARANOVICH, Grigoriy L.; DONOHUE, Marc D.. Multilayer Adsorption of Slightly Soluble Organic Compounds from Aqueous Solutions. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 178, n. 2, p. 764-769, mar. 1996. DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1996.0175>.

ARAÚJO, Karla Santos De *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água**, [s. l.], vol. 11, nº 2, p. 387-401, 2016. DOI: [10.4136/ambi-agua.1862](https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862).

ARGUN, Mehmet Emin *et al.* Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], vol. 141, nº 1, p. 77–85, 2007. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.06.095](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.095).

ARORA, Sucharita. Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, [s. l.], vol. 05, nº 03, 2014. DOI: [10.4172/2155-6199.1000e146](https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000e146).

ARSHAD, Hadeeqa; IMRAN, Muhammad; ASHRAF, Muhammad. Toxic effects of Red-S3B dye on soil microbial activities, wheat yield, and their alleviation by pressmud application. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], vol. 204, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111030>.

ARSHAD, Rabia, *et al.* Gamma Radiation Induced Degradation of Anthraquinone Reactive Blue-19 Dye Using Hydrogen Peroxide as Oxidizing Agent. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 168, p. 108637, mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108637>.

ATATOPRAK, Tuğba *et al.* Grape stalk valorization for fermentation purposes. **Food Chemistry: Molecular Sciences**, [s. l.], vol. 4, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fochms.2021.100067>.

ATAV, Riza, *et al.* Effect of Chromophore Type on Efficiency of Reactive Dye Removal Using Polyamidoamine Dendrimer. **Coloration Technology**, v. 141, n. 3, p. 356–66, jun. 2025. DOI: <https://doi.org/10.1111/cote.12786>.

ATKINS, Peter. Físico-Química - Vol. 2, 10ª edição. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2017. ISBN 9788521634751.

AYAWEI, Nimibofa; EBELEGI, Augustus Newton; WANKASI, Donbebe. **Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms**. [S. l.]: Hindawi Limited, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.

AZIMVAND, J.; DIDEHBAN, Kh; MIRSHOKRAIE, S. A. Safranin-O removal from aqueous solutions using lignin nanoparticle-g-polyacrylic acid adsorbent: Synthesis, properties, and application. **Adsorption Science and Technology**, [s. l.], vol. 36, n° 7–8, p. 1422–1440, 2018. DOI: 10.1177/0263617418777836.

BAI, Yan *et al.* Structural changes in apple rings during convection air-drying with controlled temperature and humidity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], vol. 50, n° 11, p. 3179–3185, 2002. DOI: 10.1021/jf011354s.

BARTOŠOVÁ, Alica, *et al.* Usage of FTIR-ATR as Non-Destructive Analysis of Selected Toxic Dyes. **Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology**, v. 25, n. 40, p. 103–11, jun. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1515/rput-2017-0012>.

BAS-BELLVER, Claudia *et al.* Impact of Disruption and Drying Conditions on Physicochemical, Functional and Antioxidant Properties of Powdered Ingredients Obtained from Brassica Vegetable By-Products. **Foods**, [s. l.], vol. 11, n° 22, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods11223663>.

BEEBE, Ralph A.; BECKWITH, John B.; HONIG, Jurgen M.. The Determination of Small Surface Areas by Krypton Adsorption at Low Temperatures. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 67, n. 9, p. 1554-1558, set. 1945. American DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01225a048>.

BELAID, Kumar Djamel *et al.* Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], vol. 1, n° 3, p. 496–503, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.003>.

BELPAIRE, Claude *et al.* Toxic textile dyes accumulate in wild European eel *Anguilla anguilla*. **Chemosphere**, [s. l.], vol. 138, p. 784–791, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.007>.

BENVENUTI, Jaqueline *et al.* Hybrid sol–gel silica adsorbent material based on grape stalk applied to cationic dye removal. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, [s. l.], vol. 39, nº 4, 2020. DOI: 10.1002/ep.13398.

BERGER, Camila *et al.* Production of sustainable polymeric composites using grape pomace biomass. **Biomass Conversion And Biorefinery**, [S.L.], v. 12, n. 12, p. 5869–5880, 21 ago. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-020-00966-w>.

BERRADI, Mohamed *et al.* Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, [S.L.], v. 5, n. 11, p. E02711, nov. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>.

BERRIO, Julián *et al.* Influence of drying temperature on the properties of Colombian banana fibers for its potential use as reinforcement in composite materials. **Scientific Reports**, [s. l.], vol. 14, nº 1, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-76460-4>.

BEZERRA, Fabio C. *et al.* Nonlinear van't Hoff Behavior in the Interaction of Two Water-Soluble Porphyrins with Bovine Serum Albumin (BSA). **ACS Omega**, [s. l.], vol. 9, nº 48, p. 47699–47709, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c07367>.

Bioshop life science products. SAFRANIN O, Certified. 2024. Disponível em: <https://bioshopcanada.com/Products/Details/SAF001>.

BLANCHARD, G; MAUNAYE, M; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, [S.L.], v. 18, n. 12, p. 1501–1507, jan. 1984. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6).

BOLTO, Brian *et al.* Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 34, n. 9, p. 969–981, set. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.05.003>.

BONETTO, Luís Rafael. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. 2016. 153f. Dissertação (Mestrado) -

Curso de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

BORTOLUZ, Jordana. **Caracterização e aplicações de serragem de *Pinus elliottii* da indústria moveleira na remoção do corante azul de metileno.** 2020. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2020.

BREBU, Mihai; VASILE, Cornelia. Thermal degradation of lignin: a review. **Cellulose Chemistry and Technology**, [s. l.], vol. 44, nº 9, p. 353-363, 2010.

BRIÃO, Giani de Vargas *et al.* Correlation of type II adsorption isotherms of water contaminants using modified BET equations. **Colloids and Interface Science Communications**, [s. l.], vol. 46, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100557>.

BULLERJAHN, Jakob T.; HANSON, Sonya M. Extracting thermodynamic properties from van 't Hoff plots with emphasis on temperature-sensing ion channels. **Temperature**, [s. l.], vol. 11, nº 1, p. 60–71, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1080/23328940.2023.2265962>.

BURKINSHAW, S. M.; JEONG, D. S.; CHUN, T.I. The Coloration of Poly(Lactic Acid) Fibres with Indigoid Dyes: Part 2: Wash Fastness. **Dyes and Pigments**, v. 97, n. 2, p. 374–87, maio 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.12.026>.

CANCELLI, Umberto *et al.* Grape stalk: a first attempt to disentangle its fibres via electrostatic separation. **Food and Bioproducts Processing**, [s. l.], vol. 124, p. 455–468, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.10.006>.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião Vicente. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber, 2003.

CAO, Xue Li *et al.* Tailoring nanofiltration membranes for effective removing dye intermediates in complex dye-wastewater. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], vol. 595, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117476>.

CARDOSO, Juliano Carvalho; BESSEGATO, Guilherme Garcia; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Análise crítica dos processos empregados no tratamento de efluentes têxteis. In: ZANONI, Maria Valnice Boldrin; YAMANAKA, Hideko. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. Cap. 13. p. 215-239.

CARNEIRO, Patricia A. *et al.* Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], vol. 174, n° 1–3, p. 694–699, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.106.

CHANDANE, Vishal; SINGH, V. K. Adsorption of safranin dye from aqueous solutions using a low-cost agro-waste material soybean hull. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], vol. 57, n° 9, p. 4122–4134, 2016. DOI: 10.1080/19443994.2014.991758.

ChemSupplyAustralia. Safety data sheet SAFRANIN O. 20 jun. 2023. Disponível em: <https://shop.chemsupply.com.au/documents/XJ6WTVEW.pdf>.

CHEN, Jingying *et al.* Mechanistic Study on Citric Acid-Based Esterification: A Versatile Reaction for Preparation of Hydrophilic Polymers. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], vol. 13, n° 1, p. 559–570, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c07569>.

CHIANG, Tsung Ling; WANG, Yu Chen; DING, Wang Hsien. Trace determination of rhodamine B and rhodamine 6G dyes in aqueous samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography coupled with fluorescence detection. **Journal of the Chinese Chemical Society**, [s. l.], vol. 59, n° 4, p. 515–519, 2012. DOI: 10.1002/jccs.201100318.

CHIEN, S. H.; CLAYTON, W. R. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. **Soil Science Society Of America Journal**, [S.L.], v. 44, n. 2, p. 265-268, mar. 1980. DOI: <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x>.

CHITTAL, Vaibhavi, *et al.* Biodecolorization and Biodegradation of Azo Dye Reactive Orange-16 by Marine Nocardiosis Sp. **Iranian Journal of Biotechnology**, v. 17, n. 3, p. 18–26, set. 2019. DOI: <https://doi.org/10.29252/ijb.1551>.

CHOWDHURY, Shamik *et al.* Removal of safranin from aqueous solutions by NaOH-treated rice husk: thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption. **Asia-Pacific Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 236-249, 19 nov. 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/apj.525>.

COLTRE, Dayane Samara de Carvalho *et al.* Study of dye desorption mechanism of bone char utilizing different regenerating agents. **SN Applied Sciences**, [s. l.], vol. 2, n° 12, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03911-8>.

D'AMBROSIO, Sergio *et al.* Grape Stalk Valorization: An Efficient Re-Use of Lignocellulosic Biomass through Hydrolysis and Fermentation to Produce Lactic Acid from *Lactobacillus rhamnosus* IMC501. **Fermentation**, [s. l.], vol. 9, n° 7, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/fermentation9070616>.

DASGUPTA, J. *et al.* Response surface-optimized removal of Reactive Red 120 dye from its aqueous solutions using polyethyleneimine enhanced ultrafiltration. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], vol. 121, p. 271–278, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.041>.

DAVARNEJAD, Reza; AFSHAR, Saeedeh; ETEHADFAR, Parisa. Activated carbon blended with grape stalks powder: Properties modification and its application in a dye adsorption. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], vol. 13, n° 5, p. 5463–5473, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.03.025>.

DEIANA, A.C. *et al.* Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 172, n. 1, p. 13-19, dez. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.095>.

DENIZ, Fatih; SAYGIDEGER, Saadet D. Removal of a Hazardous Azo Dye (Basic Red 46) from Aqueous Solution by Princess Tree Leaf. **Desalination**, v. 268, n. 1–3, p. 6–11, mar. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.043>.

DOTTO, Guilherme Luiz *et al.* Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. In: BONILLA-PETRICIOLET, Adrián *et al.* **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Sl: Springer, 2017. Cap. 3. p. 53-76.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A.A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous**

Materials, [s. l.], vol. 187, nº 1–3, p. 164–170, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.016.

ESCUADERO, Leticia B.; AGOSTINI, Elizabeth; DOTTO, Guilherme L. Application of tobacco hairy roots for the removal of malachite green from aqueous solutions: Experimental design, kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Communications**, [s. l.], vol. 205, nº 1, p. 122–133, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1377699>.

FARSAD, Salaheddine *et al.* Harnessing a carbon-based material from food waste digestate for dye adsorption: the role of hydrogel beads in enhancing the material stability and regenerative capacity. **Materials Advances**, [s. l.], vol. 4, nº 24, p. 6599–6611, 2023. DOI: 10.1039/d3ma00505d.

FARZANA, Nawshin, *et al.* Influence of Molecular Weight of Anthraquinone Acid Dyes on Color Strength, Migration, and UV Protection of Polyamide 6 Fabrics. **Physchem**, v. 5, n. 3, p. 31, ago. 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/physchem5030031>.

FÁVARO, Silvia Luciana *et al.* Chemical, morphological, and mechanical analysis of rice husk/post-consumer polyethylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], vol. 41, nº 1, p. 154–160, 2010. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.09.021.

FERRARINI, Fabrício. **Síntese, Caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante vermelho do congo em solução aquosa**. 2014. 61 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

FERREIRA, Bruno Christiano Silva *et al.* Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], vol. 65, nº 1, p. 521–534, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.020>.

FERRY, L., *et al.* Chemical Modification of Lignin by Phosphorus Molecules to Improve the Fire Behavior of Polybutylene Succinate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 113, p. 135–43, mar. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.015>.

FIOL, Núria; VILLAESCUSA, Isabel. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], vol. 7, nº 1, p. 79–84, 2009. DOI: 10.1007/s10311-008-0139-0.

FRADJ, Anouar Ben *et al.* Investigation on the interaction of Safranin T with anionic polyelectrolytes by spectrophotometric method. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], vol. 131, p. 169–176, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.028>.

FREITAS, Pedro Augusto Vieira de *et al.* Antioxidant and antimicrobial extracts from grape stalks obtained with subcritical water. Potential use in active food packaging development. **Food Chemistry**, [s. l.], vol. 451, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139526>.

FREUNDLICH, Herbert. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift Für Physikalische Chemie**, [S.L.], v. 57, n. 1, p. 385-470, 1 out. 1907. DOI: <http://dx.doi.org/10.1515/zpch.1907-5723>.

GARCIA-SEGURA, Sergi, *et al.* Comparative Degradation of the Diazo Dye Direct Yellow 4 by Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton and Photo-Assisted Electro-Fenton. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, p. 36–43, ago. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.06.002>.

GEÇİBESLER, İbrahim Halil; TOPRAK, Mahmut. Azure A Removal from Aqueous System Using Natural and Modified (Grape Stalk and Pomegranate Peel) Adsorbents. **Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A - Physical Sciences**, [s. l.], vol. 87, nº 2, p. 171–179, 2017. DOI: 10.1007/s40010-017-0352-y.

GHARAVI-NAKHJAVANI, Maryam S. *et al.* Malachite green and leucomalachite green in fish: a global systematic review and meta-analysis. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 30, n. 17, p. 48911–48927, 15 mar. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-023-26372-z>.

GHOSH, Indrajit *et al.* Adsorptive removal of Safranin-O dye from aqueous medium using coconut coir and its acid-treated forms: Adsorption study, scale-up design, MPR and GA-ANN modeling. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, [s. l.], vol. 19, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100374>.

Glenthams Life Sciences. GT4125 Safranin O (C.I. 50240). Disponível em <https://www.glenthams.com/en/products/product/GT4125/>.

GÖKSEN, Gülten *et al.* Biodegradable active food packaging structures based on hybrid cross-linked electrospun polyvinyl alcohol fibers containing essential oils and their application in the preservation of chicken breast fillets. **Food Packaging and Shelf Life**, [s. l.], vol. 27, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100613>.

GÓMEZ, María L.; PREVITALI, Carlos M.; MONTEJANO, Hernán A. Photophysical properties of safranin O in protic solvents. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], vol. 60, n° 11, p. 2433–2439, 2004. DOI: 10.1016/j.saa.2003.12.020.

GRECCO, Luís Henrique; SOUZA, Bárbara Camila; ZANONI, Maria Valnice. ELETROCOAGULAÇÃO/ELETROFLOCULAÇÃO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: eletrodos não convencionais e acoplamento de técnicas. **Química Nova**, [S.L.], v. 45, n. 4, p. 410-423, nov. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170846>.

GUERRA, Eugenia; LLOMPART, Maria; GARCIA-JARES, Carmen. Analysis of Dyes in Cosmetics: challenges and recent developments. **Cosmetics**, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 47, 23 jul. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/cosmetics5030047>.

GUPTA, Vinod K. *et al.* Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal and recovery of Safranin-T dye from industrial effluents. **Separation Science and Technology**, [s. l.], vol. 46, n° 5, p. 839–846, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.036>.

GÜRSES, Ahmet; AÇIKYILDIZ, Metin; GÜNEŞ, Kübra; GÜRSES, M. Sadi. **Dyes and Pigments**. [S.L.]: Springer, 2016. 83 p. Disponível em: <http://www.springer.com/series/10045>.

HARRINGTON-BROCK, Karen, *et al.* Analysis of the Genotoxicity of Anthraquinone Dyes in the Mouse Lymphoma Assay. **Mutagenesis**, v. 6, n. 1, p. 35–46, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1093/mutage/6.1.35>.

HARRIS, Rodney G; WELLS, John D; JOHNSON, Bruce B. Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces. **Colloids And Surfaces A**:

Physicochemical and Engineering Aspects, [S.L.], v. 180, n. 1-2, p. 131-140, maio 2001. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757\(00\)00747-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757(00)00747-0).

Hangzhou Emperor Chemical Co., Ltd. Basic Dyes Basic Red 2 Powder Dyes Basic Safranine. Disponível em: <https://enochdye.en.made-in-china.com/product/XwsEKUCDExWR/China-Basic-Dyes-Basic-Red-2-Powder-Dyes-Basic-Safranine.html>.

HICKEY, Alla S.; PEPPAS, Nikolaos A. Mesh size and diffusive characteristics of semicrystalline poly(vinyl alcohol) membranes prepared by freezing/thawing techniques. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 107, n. 3, p. 229-237, nov. 1995. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00119-0](http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388(95)00119-0).

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], vol. 76, n° 2, p. 183–191, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1205/095758298529326>.

HOMAEI, Ahmad Abolpour *et al.* Enzyme immobilization: an update. **Journal Of Chemical Biology**, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 185-205, 29 ago. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s12154-013-0102-9>.

HUANG, Ssu Meng *et al.* Effect of Citric Acid on Swelling Resistance and Physicochemical Properties of Post-Crosslinked Electrospun Polyvinyl Alcohol Fibrous Membrane. **Polymers**, [S. l.], vol. 15, n° 7, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15071738>.

HUSSAIN, Amna Faris Abdul; HALBOOS, Mohanad H. Adsorption of safranin dye from their aqueous solutions by using CA and Nano FeO/CA. 2020. **Journal of Physics: Conference Series**. [S. l.]: IOP Publishing Ltd, 2020. DOI: 10.1088/1742-6596/1660/1/012080.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Produção Agrícola Municipal. Rio de Janeiro: IBGE, 2023. In: SECRETARIA DE PLANEJAMENTO, GOVERNANÇA E GESTÃO (Rio Grande do Sul). **Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul**. 8. ed. Porto Alegre: nov. 2024. ISBN: 978-65-01-24580-5. Disponível em: <https://atlassocioeconomico.rs.gov.br>.

ISAWI, Heba *et al.* Using natural antioxidant Rhubarb extracts in PVA/chitosan bio-adsorbent films for efficient removal of cationic and anionic dyes from polluted water. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 141, p. 626-644, jan. 2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2024.09.049>.

ISLAM, Tarekul *et al.* Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 9207-9242, 2 dez. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-022-24398-3>.

JABBARI, Raoof; GHASEMI, Nahid. Evaluating the Efficiency of Two-Parameter Adsorption Isotherm Models in the Adsorption of Methylene Blue. **Iranian Journal Of Chemistry And Chemical Engineering**, [S.L.], v. 43, p. 1533-1549, nov. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.30492/ijcce.2023.2001321.6002>.

JAIN, Suyog N. *et al.* Nonlinear regression approach for acid dye remediation using activated adsorbent: Kinetic, isotherm, thermodynamic and reusability studies. **Microchemical Journal**, [s. l.], vol. 148, p. 605–615, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.024>.

JANUÁRIO, Eduarda Freitas Diogo *et al.* Investigation of Citrus reticulata peels as an efficient and low-cost adsorbent for the removal of safranin orange dye. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [s. l.], vol. 43, n° 27, p. 4315–4329, 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2021.1946601>.

KAMEL, Mahmoud M. *et al.* A glassy polyvinyl alcohol/silica gel hybrid composite for safranin removal: Adsorption, kinetic and thermodynamic studies. **Research on Chemical Intermediates**, [s. l.], vol. 47, n° 3, p. 925–944, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11164-020-04309-2>.

KARG, E.; Ferron, G. A.; Schumann, G.; Schmid, O. Specific BET Surface Area Measurement of Low-Mass-Samples. **12th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles**. 28 jun. 2008. Disponível em: https://www.nanoparticles.ch/archive/2008_Karg_PR.pdf.

KHALFAOUI, M. *et al.* New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], vol. 263, n° 2, p. 350–356, 2003. DOI:10.1016/S0021-9797(03)00139-5.

KISHOR, Roop *et al.* Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], vol. 9, n° 2, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105012>.

KWOK, Thomas T., *et al.* Applying Direct Yellow 11 to a Modified Simons' Staining Assay. **Cellulose**, v. 24, n. 6, junho de 2017, p. 2367–73, jun. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1269-y>.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LAPHAM, Darren P.; LAPHAM, Julie L. BET surface area measurement of commercial magnesium stearate by krypton adsorption in preference to nitrogen adsorption. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], vol. 568, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.118522>.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal Of the American Chemical Society**, [S.L.], v. 40, n. 9, p. 1361-1403, set. 1918. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>.

LEMOS, Eliana S. *et al.* Malachite Green Removal by Grape Stalks Biosorption from Natural Waters and Effluents. **Adsorption Science and Technology**, [s. l.], v. 2023, 6695937, jan. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2023/6695937>.

LESJAK, Polonca, *et al.* Oxidation by-products of the C.I. Direct Blue 106 dye after ozonation. **Tekstil : časopis za tekstilnu i odjevnu tehnologiju**, 63., n. 7–8, p. 228–35, set. 2014. <https://hrcak.srce.hr/clanak/210310>.

LI, Hai-hong, *et al.* Bacterial Degradation of Anthraquinone Dyes. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE B**, v. 20, n. 6, p. 528–40, jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1631/jzus.B1900165>.

LIMA, Rodrigo Otávio Alves de *et al.* Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, [s. l.], vol. 626, n° 1–2, p. 53–60, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mrgentox.2006.08.002>.

LIMA, Luiz Fernando de Sousa. **Síntese e modulação de propriedades texturais de nanocompósitos sílica/pentóxido de nióbio**. 2020. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciências - Química, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

MA, Xiaoyu *et al.* “Self-heating” enabled one-pot synthesis of fluorescent carbon dots. **Engineered Science**, [s. l.], vol. 9, p. 44–49, 2020. DOI: 10.30919/es8d805.

MAGDY, Ahmed *et al.* Kinetics and adsorption isotherms studies for the effective removal of Evans blue dye from an aqueous solution utilizing forsterite nanoparticles. **Scientific Reports**, [s. l.], vol. 14, nº 1, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-73697-x>.

MALEKBALA, Mohamad Rasool *et al.* Equilibrium and Kinetic Studies of Safranin Adsorption on Alkali-Treated Mango Seed Integuments. **International Journal Of Chemical Engineering And Applications**, [S.L.], p. 160-166, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.7763/ijcea.2012.v3.179>.

MALEŠ, Laura, *et al.* Efficiency of Differently Processed Membranes Based on Cellulose as Cationic Dye Adsorbents. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, p. 642, mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10040642>.

MANEA, L R; BERTEA, A; BERTEA, A P. A study on the exhaustion of reactive dyes as an influence factor on the colour of reactive dyeing wastewater. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S.L.], v. 572, n. 1, p. 012111, 1 jul. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/572/1/012111>.

MARKANDEYA; MOHAN, Devendra; SHUKLA, Sheo Prasad. Hazardous consequences of textile mill effluents on soil and their remediation approaches. **Cleaner Engineering And Technology**, [S.L.], v. 7, p. 100434, abr. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clet.2022.100434>.

MAURYA, N. S.; MITTAL, A. K. Removal mechanism of cationic dye (Safranin O) from the aqueous phase by dead macro fungus biosorbent. **Water Science and Technology**, [s. l.], vol. 68, nº 5, p. 1048–1054, 2013. DOI: 10.2166/wst.2013.339.

MERCK, Juliana Zanol *et al.* Development of poly(vinyl alcohol)-based membranes by the response surface methodology for environmental applications. **Revista Eletrônica**

em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, [s. l.], vol. 24, p. e5, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5902/2236117062660>.

MERCK, Juliana Zanol *et al.* Avaliação do efeito da reticulação com ácido cítrico sobre as propriedades do poli (vinil álcool). In: XXX Encontro de Jovens Pesquisadores e XII Mostra Acadêmica de Inovação e Tecnologia. **Anais [...]**. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 2022. Disponível em: <https://jovenspesquisadores.com.br/2022/galeria-virtual/exatas/67>.

M'HAMDI, A. Ismaili *et al.* Treatment and Physicochemical Characterisation of Red Wood Sawdust. 2016. **Energy Procedia**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2016. p. 546–550. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.09.083>.

MIRALLES, Nuria *et al.* Grape stalks waste as low cost biosorbents: An alternative for metal removal from aqueous solutions. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, [s. l.], vol. 26, nº 3, p. 261–270, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/07366290802053660>.

MISHRA, Saurabh; MAITI, Abhijit. Applicability of enzymes produced from different biotic species for biodegradation of textile dyes. **Clean Technologies And Environmental Policy**, [S.L.], v. 21, n. 4, p. 763-781, 1 mar. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-019-01681-5>.

MIYAMOTO, Nobuyoshi, *et al.* Adsorption and Aggregation of a Cationic Cyanine Dye on Layered Clay Minerals. **Applied Clay Science**, v. 16, n. 3–4, p. 161–70, mar. 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00051-4).

MOK, Chun Fah *et al.* Adsorption of Dyes Using Poly(vinyl alcohol) (PVA) and PVA-Based Polymer Composite Adsorbents: a review. **Journal Of Polymers And The Environment**, [S.L.], v. 28, n. 3, p. 775-793, 5 fev. 2020a. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-020-01656-4>.

MOK, Chun Fah *et al.* Adsorbents for removal of cationic dye: nanocellulose reinforced biopolymer composites. **Journal of Polymer Research**, [s. l.], vol. 27, nº 12, 2020b. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02347-3>.

MOORTHY, Abarna *et al.* Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], vol. 82, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2020.103552>.

MOSAFFA, Elias *et al.* Efficient Decontamination of Cationic Dyes from Synthetic Textile Wastewater Using Poly(acrylic acid) Composite Containing Amino Functionalized Biochar: A Mechanism Kinetic and Isotherm Study. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], vol. 31, n° 6, p. 2486–2503, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02744-3>.

MUTHUKUMAR, M.; SARGUNAMANI, D.; SELVAKUMAR, N. Statistical Analysis of the Effect of Aromatic, Azo and Sulphonic Acid Groups on Decolouration of Acid Dye Effluents Using Advanced Oxidation Processes. **Dyes and Pigments**, [s. l.], vol. 65, n° 2, p. 151–58, maio de 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.07.012>.

Nações Unidas Brasil. Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6: Água potável e saneamento. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/6>.

NAGARKAR, Rigved; PATEL, Jatin. Polyvinyl Alcohol: A Comprehensive Study. **Acta Scientific Pharmaceutical Sciences**. [S.L.], v. 3, n. 4, p. 34-44, abr. 2019.

NANNI, Alessandro *et al.* Functionalization and use of grape stalks as poly(butylene succinate) (PBS) reinforcing fillers. **Waste Management**, [s. l.], vol. 126, p. 538–548, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2021.03.050>.

NASCIMENTO, Fabiana Campos do *et al.* Formulation and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) membranes: effects of the crosslinking agents. **Polymer Bulletin**, [s. l.], vol. 78, n° 2, p. 917–929, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03142-2>.

NATAL, Jean Paulo Silva *et al.* Removal of methylene blue and safranin orange pollutants from liquid effluents by soy residue. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], vol. 101, n° 10, p. 5561–5575, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.24861>.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 2723800, red 2. 2024. Disponível <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Basic-red-2>.

NAVAS, Cintia *et al.* Biocomposites: could agroindustrial wastes be used as reinforcements in polymers?. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [s. l.],

vol. 42, n° 13, p. 2085–2094, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2019.1691665>.

NAVAS, Cintia S.; REBOREDO, María M.; GRANADOS, Dolly L. Comparative Study of Agroindustrial Wastes for their use in Polymer Matrix Composites. **Procedia Materials Science**, [s. l.], vol. 8, p. 778–785, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.135>.

NAZ, Iram *et al.* Efficient utilization of bio-energy process residue for removal of drimarine yellow HF-3GL dye from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], vol. 102, p. 326–339, 2018. DOI: [10.5004/dwt.2018.21859](https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21859).

NEAMTU, Mariana, *et al.* Decolorization of Disperse Red 354 Azo Dye in Water by Several Oxidation Processes—a Comparative Study. **Dyes and Pigments**, v. 60, n. 1, p. 61–68, jan. 2004. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00129-3).

NICULESCU, Violeta Carolina; IONETE, Roxana Elena. An Overview on Management and Valorisation of Winery Wastes. **Applied Sciences**, [S.L.], v. 13, n. 8, p. 5063, 18 abr. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/app13085063>.

NURCHI, Valeria M. *et al.* Sorption of ofloxacin and chrysoidine by grape stalk. A representative case of biomass removal of emerging pollutants from wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], vol. 12, n° 7, p. 1141–1147, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.006>.

OGUGBUE, Chimezie Jason; SAWIDIS, Thomas; ORANUSI, Nathaniel A. Bioremoval of Chemically Different Synthetic Dyes by Aeromonas Hydrophila in Simulated Wastewater Containing Dyeing Auxiliaries. **Annals of Microbiology**, v. 62, n. 3, p. 1141–53, set. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13213-011-0354-y>.

OLIVEIRA, Margarida; DUARTE, Elizabeth. Integrated approach to winery waste: waste generation and data consolidation. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, [s. l.], vol. 10, n° 1, p. 168–176, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11783-014-0693-6>.

OLIVELLA, M. Àngels *et al.* Assessment of vegetable wastes for basic violet 14 removal: role of sorbent surface chemistry and porosity. **Desalination and Water**

Treatment, [s. l.], vol. 53, n° 8, p. 2278–2288, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.867415>.

OPLATOWSKA-STACHOWIAK, Michalina; ELLIOTT, Christopher T. Food colors: Existing and emerging food safety concerns. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s. l.], vol. 57, n° 3, p. 524–548, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2014.889652>.

PANSWAD, Thongchai; LUANGDILOK, Worrawit. Decolorization of Reactive Dyes with Different Molecular Structures under Different Environmental Conditions. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4177–84, dez. 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00200-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00200-1).

PARK, Jung Mee *et al.* Dissociation mechanism of acetic acid in water. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], vol. 128, n° 35, p. 11318–11319, 2006. DOI: [10.1021/ja060454h](https://doi.org/10.1021/ja060454h).

PEREZ-CALDERON, John *et al.* Eco-friendly PVA-chitosan adsorbent films for the removal of azo dye Acid Orange 7: Physical cross-linking, adsorption process, and reuse of the material. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, [s. l.], vol. 6, n° 3, p. 239–254, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.12.001>.

PERIYASAMY, Aravin Prince. Recent Advances in the Remediation of Textile-Dye Containing Wastewater: prioritizing human health and sustainable wastewater treatment. **Sustainability**, [S.L.], v. 16, n. 2, p. 495, 5 jan. 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/su16020495>.

PICCIN, Jeferson Steffanello *et al.* Adsorption Isotherms in Liquid Phase: experimental, modeling, and interpretations. In: BONILLA-PETRICIOLET, Adria'n *et al.* **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Sl: Springer, 2017. Cap. 2. p. 19-51.

PICCIN, Jeferson S. *et al.* Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data. **Journal of chemical & engineering data**, [S. L.], v. 58, n. 4, p. 873-82, abr. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/je301076n>.

PLAZINSKI, Wojciech; RUDZINSKI, Wladyslaw; PLAZINSKA, Anita. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. **Advances**

In Colloid And Interface Science, [S.L.], v. 152, n. 1-2, p. 2-13, nov. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>.

PORTINHO, Rodrigo; ZANELLA, Odivan; FÉRIS, Liliana Amaral. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], vol. 202, p. 178–187, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.033>.

PROTAS, José Fernando da Silva; LAZZAROTTO, Joelsio José; MACHADO, Carlos Alberto Ely. **Panorama da vitivinicultura brasileira em 2022**. Bento Gonçalves: Embrapa, 2024. 21 p. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/274202/1/ComTec_233-2024.pdf.

PROZIL, Sónia O.; MENDES, Joana A.; EVTUGUIN, Dmitry V.; LOPES, Luísa P. Cruz. Caracterização química e estrutural do engaço da uva e avaliação do seu potencial como matéria-prima lenhocelulósica. **Millenium**, [S.L.], v. 44, p. 23-40, abr. 2013.

PTL. **FAQ's on Gas Adsorption Surface Area Measurements**. 22 mar. 2022. Disponível em: <https://particletechlabs.com/ptl-press/faqs-on-gas-adsorption-surface-area-measurements/>.

PUJOL, David *et al.* Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], vol. 50, p. 494–500, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.051>.

QIU, Hui *et al.* Critical review in adsorption kinetic models. **Journal Of Zhejiang University-Science A**, [S.L.], v. 10, n. 5, p. 716-724, maio 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1631/jzus.a0820524>.

RADOOR, Sabarish *et al.* Ecofriendly and low-cost bio adsorbent for efficient removal of methylene blue from aqueous solution. **Scientific Reports**, [s. l.], vol. 12, nº 1, 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-022-22936-0>.

RAOTA, Camila Suliani. **Desenvolvimento de uma membrana verde à base de poli (vinil álcool) para a remoção de diclofenaco de sódio de matrizes aquosas**. 2023. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2023.

RAOTA, Camila *et al.* Process optimization for the removal of sodium diclofenac from water using a green polymeric membrane. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], vol. 12, n° 5, 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2024.113237>.

RÁPÓ, Eszter; TONK, Szende. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: a review of results from the last five years (2017-2021). **Molecules**, [S.L.], v. 26, n. 17, p. 5419, 6 set. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26175419>.

RASHIDZADEH, A.; OLAD, A. Novel polyaniline/poly (vinyl alcohol)/clinoptilolite nanocomposite: Dye removal, kinetic, and isotherm studies. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], vol. 51, n° 37–39, p. 7057–7066, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.766904>.

REDDY, Y. Subba *et al.* Sustainable mesoporous graphitic activated carbon as biosorbent for efficient adsorption of acidic and basic dyes from wastewater: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials Advances**, [s. l.], vol. 9, p. 100214, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100214>.

REJEITOS de fábricas de jeans deixam água do Rio Capibaribe vermelha. G1, 25 jan. 2017. Jornal Nacional. Disponível em: <https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2017/01/rejeitos-de-fabricas-de-jeans-deixam-agua-do-rio-capibaribe-vermelha.html>.

REJNIAK, Leopold; PIOTROWSKA, Halina. Effect of Malachite Green, Congo Red and Safranin on Cell Division in Gemmae of *Allium Cepa*. **Nature**, [s. l.], v. 209, n. 5022, p. 517–18, jan. 1966. DOI: <https://doi.org/10.1038/209517a0>.

REYNS, Tim *et al.* Multi-dye residue analysis of triaryl methane, xanthene, phenothiazine and phenoxazine dyes in fish tissues by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, [s. l.], vol. 953–954, n° 1, p. 92–101, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.02.002>.

RUDY, Stanisław *et al.* Impact of Drying Process on Grindability and Physicochemical Properties of Celery. **Foods**, [s. l.], vol. 13, n° 16, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods13162585>.

SAFA, Yusra; BHATTI, Haq Nawaz. Adsorptive removal of direct dyes by low cost rice husk: Effect of treatments and modifications. **African Journal of Biotechnology**, [s. l.], vol. 10, nº 16, p. 3128–3142, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.5897/ajb10.1302>.

SAHU, Manoj Kumar; SAHU, Uttam Kumar; PATEL, Raj Kishore. Adsorption of safranin-O dye on CO₂ neutralized activated red mud waste: Process modelling, analysis and optimization using statistical design. **RSC Advances**, [s. l.], vol. 5, nº 53, p. 42294–42304, 2015. DOI: [10.1039/c5ra03777h](https://doi.org/10.1039/c5ra03777h).

SANTOS, Hélio F. Dos. Análise Conformacional de Modelos de Lignina. **Química Nova**, v. 24, n. 4, agosto de 2001. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000400009>.

SECRETARIA DE PLANEJAMENTO, GOVERNANÇA E GESTÃO (Rio Grande do Sul). **Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul**. 8. ed. Porto Alegre: nov. 2024. ISBN: 978-65 01-24580-5. Disponível em: <https://atlassocioeconomico.rs.gov.br>. Acesso em 28 jan. 2025.

SEZEROTTO JÚNIOR, Edelson L.P.; BOUDINOV, Henri. Optimizing the dielectric characteristics of polyvinyl alcohol for organic electronics. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 782, p. 140034, out. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2023.140034>.

SHALTOUT, Walaa A. *et al.* Synthesis and characterization of ferric@nanocellulose/nanohydroxyapatite bio-composite based on sea scallop shells and cotton stalks: adsorption of Safranin-O dye. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], vol. 14, nº 4, p. 4759–4776, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02753-1>.

SHARMA, Deepak Kumar, *et al.* Isolation and Characterization of Microorganisms Capable of Decolorizing Various Triphenylmethane Dyes. **Journal of Basic Microbiology**, v. 44, n. 1, p. 59–65, fev. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1002/jobm.200310334>.

SHARMA, Jyotshana; SHARMA, Shubhangani; SONI, Vineet. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: a review. **Regional Studies In Marine Science**, [S.L.], v. 45, p. 101802, jun. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>.

SIEREN, Ben *et al.* Sorptive removal of color dye safranin O by fibrous clay minerals and zeolites. **Advances in Materials Science and Engineering**, [s. l.], vol. 2020, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1155/2020/8845366>.

SILVA, Nathália F. *et al.* Composite carbon materials from winery composted waste for the treatment of effluents contaminated with ketoprofen and 2-nitrophenol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], vol. 9, n° 4, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2021.105421>.

SIPS, Robert. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, [S.L.], v. 16, n. 5, p. 490-495, 1 maio 1948. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1746922>.

SIVALINGAM, Sivamani; GOPAL, Vijayaraghavan. Coagulation Study on Extracted Algal Alginate from Red Algae as Natural Coagulant for Remediation of Textile Dye Congo Red. **Environment And Natural Resources Journal**, [S.L.], v. 21, n. 2, p. 1-12, 13 jan. 2023. Faculty of Environment and Resource Studies - Mahidol University. <http://dx.doi.org/10.32526/enrj/21/202200221>.

SOLOMAKOU, Nikoletta; FOTIOU, Dimitrios; GOULA, Athanasia M. The Use of Agricultural Waste in Developing Nutrient-Rich Pasta: The Use of Beet Stalk Powder. **Recycling**, [s. l.], vol. 10, n° 6, 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/recycling10060217>.

SONKER, Amit Kumar; VERMA, Vivek. Influence of crosslinking methods toward poly(vinyl alcohol) properties: Microwave irradiation and conventional heating. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], vol. 135, n° 14, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.46125>.

SOUZA, Thielle Nayara Vieira de, *et al.* Adsorption of Basic Dyes onto Activated Carbon: Experimental and Theoretical Investigation of Chemical Reactivity of Basic Dyes Using DFT-Based Descriptors. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 662–70, ago. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.087>.

SRIVASTAVA, Ankita *et al.* Emerging bioremediation technologies for the treatment of textile wastewater containing synthetic dyes: a comprehensive review. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 97, n. 1, p. 26-41, 17 set. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.6891>.

ŠULEKOVÁ, M. *et al.* Organic Colouring Agents in the Pharmaceutical Industry. **Folia Veterinaria**, [s. l.], vol. 61, n° 3, p. 32–46, 2017. DOI: 10.1515/fv-2017-0025.

SYAHPUTRA, R. A. *et al.* ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF GLYCEROL BY TRANSESTERIFICATION OF USED COOKING OIL. **Rasayan Journal of Chemistry**, [s. l.], vol. 16, n° 2, p. 648–682, 2023. DOI: <http://doi.org/10.31788/RJC.2023.1628178>.

TAMBOSI, José Luiz. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TANURE, Natália Roberta Marques *et al.* Removal of a model reactive azo dye from aqueous solution by a bioadsorbent in batch and fixed-bed column modes: Application of the developed technology to a textile wastewater. **Water Resources and Industry**, [s. l.], vol. 32, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2024.100261>.

TAVARES, Felipe Fernando da Costa *et al.* Thermal treatment of açaí (*Euterpe oleracea*) fiber for composite reinforcement. **Polimeros**, [s. l.], vol. 30, n° 1, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.09819>.

TEIXEIRA, Natércia *et al.* Wine industry by-product: Full polyphenolic characterization of grape stalks. **Food Chemistry**, [s. l.], vol. 268, p. 110–117, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.06.070>.

TITCHOU, Fatima Ezzahra *et al.* An overview on the elimination of organic contaminants from aqueous systems using electrochemical advanced oxidation processes. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 41, p. 102040, jun. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102040>.

TKACZYK, Angelika; MITROWSKA, Kamila; POSYNIAK, Andrzej. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: a review. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 717, p. 137222, maio 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.

TRAN, Hai Nguyen *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water Research**, [S.L.], v. 120, p. 88-116, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.

UMOREN, S A; ETIM, U J; ISRAEL, A U. Adsorption of methylene blue from industrial effluent using poly (vinyl alcohol). **J. Mater. Environ. Sci**, [s. l.], vol. 4, n° 1, p. 75–86, 2013.

UNESCO, UN World Water Development Report. Statistics. 26 fev. 2024. Disponível em: [https://www.unesco.org/reports/wwdr/en/2024/s#:~:text=SDG%20%20indicators,Water%20demand%20and%20use,\)%20uses%20\(about%2012%25\)](https://www.unesco.org/reports/wwdr/en/2024/s#:~:text=SDG%20%20indicators,Water%20demand%20and%20use,)%20uses%20(about%2012%25)).

VACCHI, Francine Inforçato *et al.* Quantifying the contribution of dyes to the mutagenicity of waters under the influence of textile activities. **Science of the Total Environment**, [s. l.], vol. 601–602, p. 230–236, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.103>.

VILLAESCUSA, Isabel *et al.* Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of Π - Π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, [s. l.], vol. 270, n° 1–3, p. 135–142, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.037>.

WAINWRIGHT, Mark. Dyes in the development of drugs and pharmaceuticals. **Dyes And Pigments**, v. 76, n. 3, p. 582-589, jan. 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.01.015>.

WANG, Jianmin *et al.* Adsorption Characteristics of Dye onto Sludge Particulates. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 208, n. 2, p. 518-528, dez. 1998. DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1998.5875>.

WEBER, Thomas W.; CHAKRAVORTI, Ranjit K.. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **Aiche Journal**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 228-238, mar. 1974. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690200204>.

WEBER, Walter J.; MORRIS, J. Carrell. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal Of The Sanitary Engineering Division**, [S.L.], v. 89, n. 2, p. 31-59, abr. 1963. American Society of Civil Engineers (ASCE). <http://dx.doi.org/10.1061/jsedai.0000430>.

WU, Limin *et al.* Impacts of an azo food dye tartrazine uptake on intestinal barrier, oxidative stress, inflammatory response and intestinal microbiome in crucian carp (*Carassius auratus*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], vol. 223, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112551>.

WU, Linjun *et al.* Synthesis and characterization of biomass lignin-based PVA super-absorbent hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], vol. 140, p. 538–545, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.142>.

WU, Feng Chin; TSENG, Ru Ling; JUANG, Ruey Shin. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], vol. 150, n° 2–3, p. 366–373, 2009. DOI: [10.1016/j.cej.2009.01.014](http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014).

XU, Meng; MCKAY, Gordon. Removal of Heavy Metals, Lead, Cadmium, and Zinc, Using Adsorption Processes by Cost-Effective Adsorbents. In: BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; REYNEL-ÁVILA, Hilda Elizabeth. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Sl: Springer, 2017. Cap. 5. p. 109-138.

YANG, Haiping, *et al.* In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. **Energy & Fuels**, [s. l.], vol. 20, n° 1, p. 388–93, jan. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef0580117>.

YANG, Haiping *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, [s. l.], vol. 86, n° 12–13, p. 1781–1788, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

ZANELLA, Odivan. **Produção de carvão ativado a partir do engaço da uva e estudo da regeneração eletroquímica do mesmo em um reator desenvolvido em escala laboratorial**. 2015. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

Zeldowitsch, J. Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO₂. **Acta Phys Chim URSS**, [s. l.], 1, 364–449, 1934.

ZHANG, Zhen *et al.* Determination of malachite green and crystal violet in environmental water using temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography. **Analytical Methods**, [s. l.], vol. 4, n° 2, p. 429–433, 2012. DOI: 10.1039/C2AY05665H.

ZHANG, Wei, *et al.* Combining Dyeing and Wrinkle-resistance Finishing of Cotton in a One-step Process Using a Hemicyanine Fluorescent Dye. **Coloration Technology**, v. 131, n. 1, p. 43–47, fev. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1111/cote.12126>.

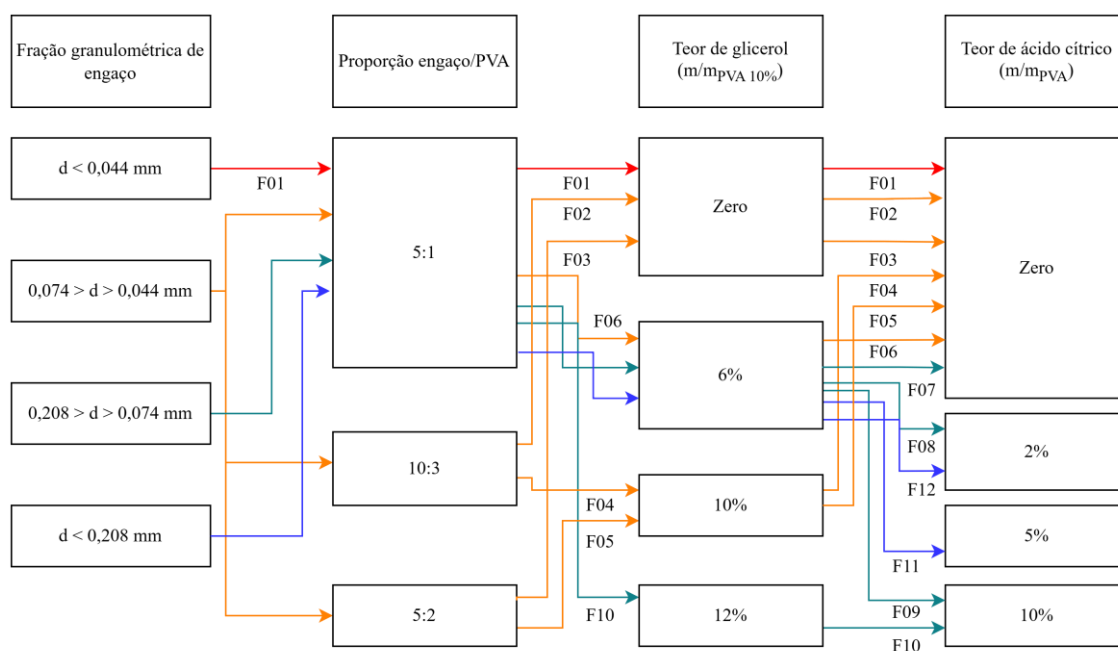
ZHANG, Yun; LI, Xiaoli; LI, Yanfeng. Influence of solution chemistry on heavy metals removal by bioadsorbent tea waste modified by poly (vinyl alcohol). **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], vol. 53, n° 8, p. 2134–2143, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.861775>.

ZHOU, Yanbo; LU, Jian; ZHOU, Yi; LIU, Yongdi. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 252, p. 352–365, set. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.

ZOLLINGER, Heinrich. **Color chemistry**: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2. ed. rev. Weinheim, GW: VCH, 1991. 496 p. ISBN 3527283528.

APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DA FORMULAÇÃO DO COMPÓSITO

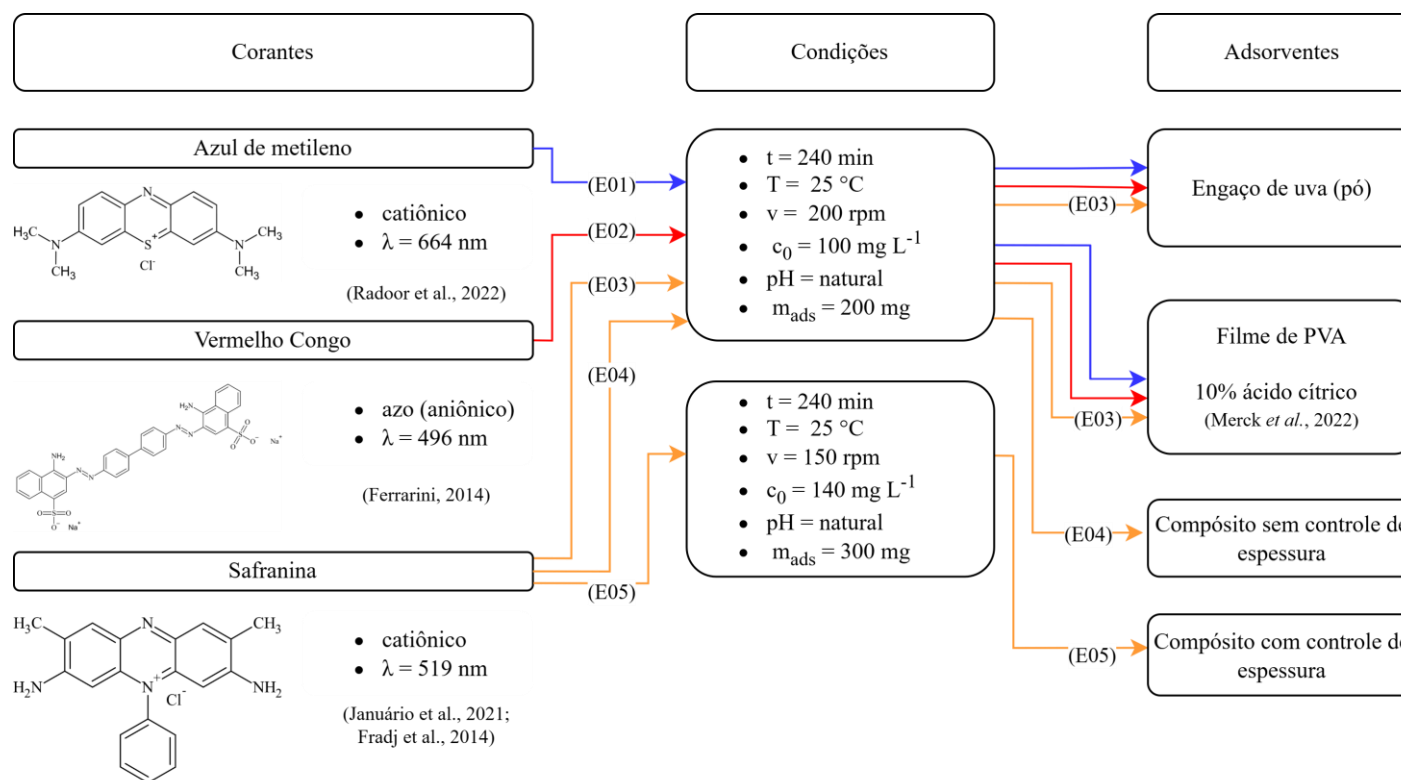
Figura A.1. Fluxograma representativo do desenvolvimento da formulação do adsorvente composto.



Fonte: a autora (2026)

APÊNDICE B – ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO

Figura B.1. Fluxograma representativo dos experimentos preliminares de adsorção de corantes.



Fonte: a autora (2026)

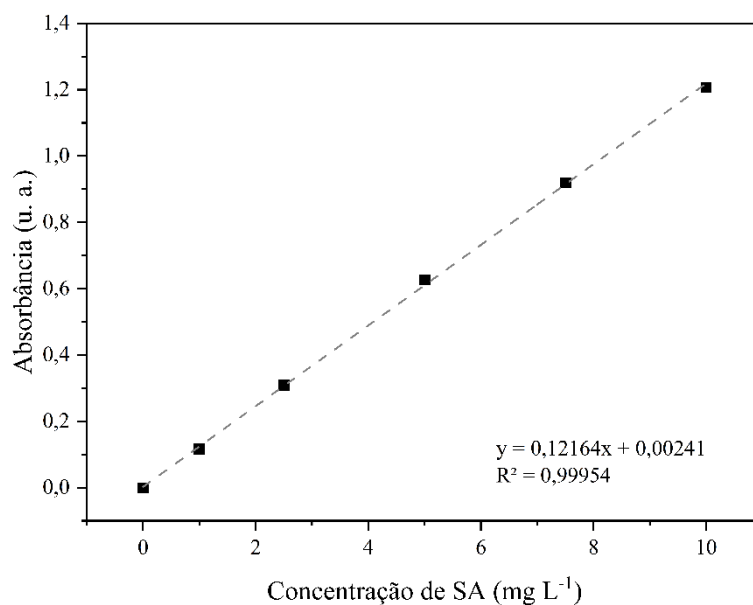
Tabela B.1. Resultados dos experimentos preliminares de adsorção de corantes.

Experimento	Corante	Adsorvente	c_0 (mg L ⁻¹)	c_f (mg L ⁻¹)	m_{ads} (mg)	$q(t)$ (mg g ⁻¹)	%R (%)
E01	Azul de metileno	Engaço de uva	111,94	1,1939	0,1999	27,70	98,93
		Filme de PVA	111,94	0,3479	0,2024	27,57	99,69
E02	Vermelho	Engaço de uva	90,90	29,00	0,2003	15,45	68,10
	Congo	Filme de PVA	90,90	109,64	0,2018	-4,64	-20,63
E03	Safranina	Engaço de uva	101,34	3,56	0,2010	24,32	96,47
		Filme de PVA	101,34	20,50	0,2035	19,86	79,77
E04	Safranina	Compósito (espessura não controlada)	102,94	21,07	0,2190	18,69	79,53
E05	Safranina	Compósito (espessura controlada)	143,398	52,982	0,3022	14,96	63,05

Fonte: a autora (2026)

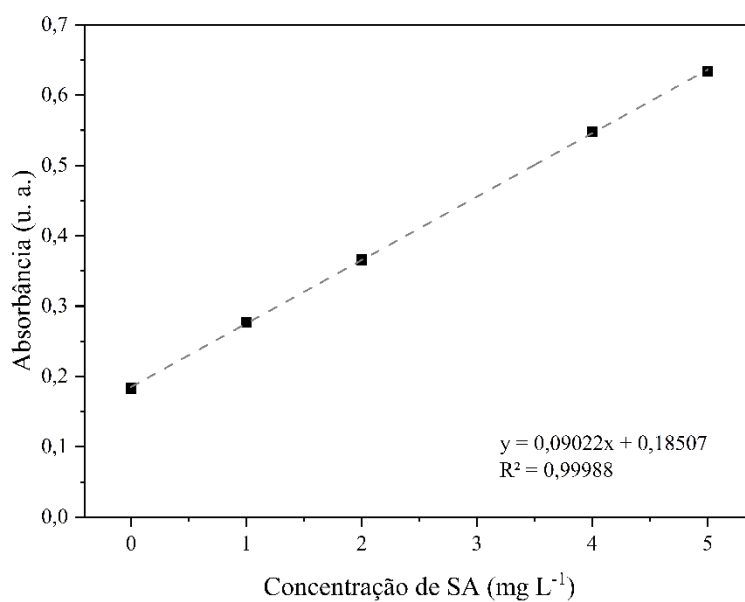
APÊNDICE C – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS NA QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES

Figura C.1. Curva de calibração utilizada na quantificação da SA em água ultrapura.



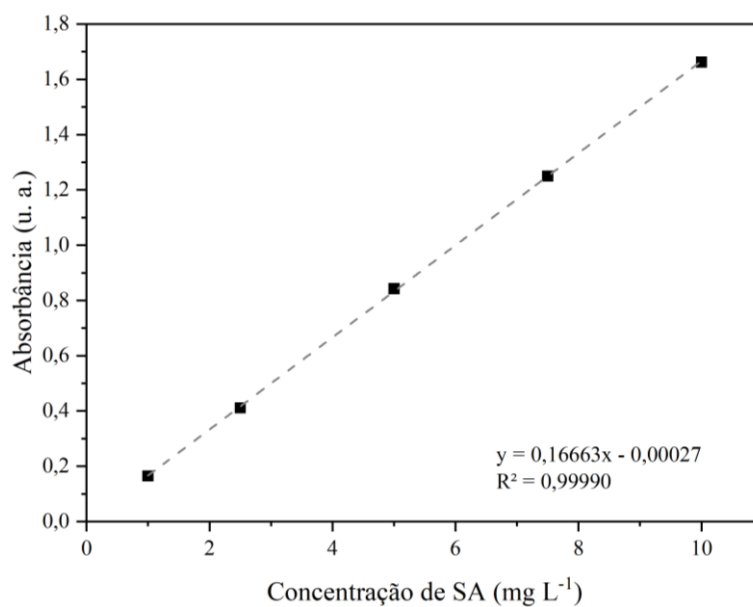
Fonte: a autora (2026)

Figura C.2. Curva de calibração utilizada na quantificação da SA em extrato aquoso de engaço de uva.



Fonte: a autora (2026)

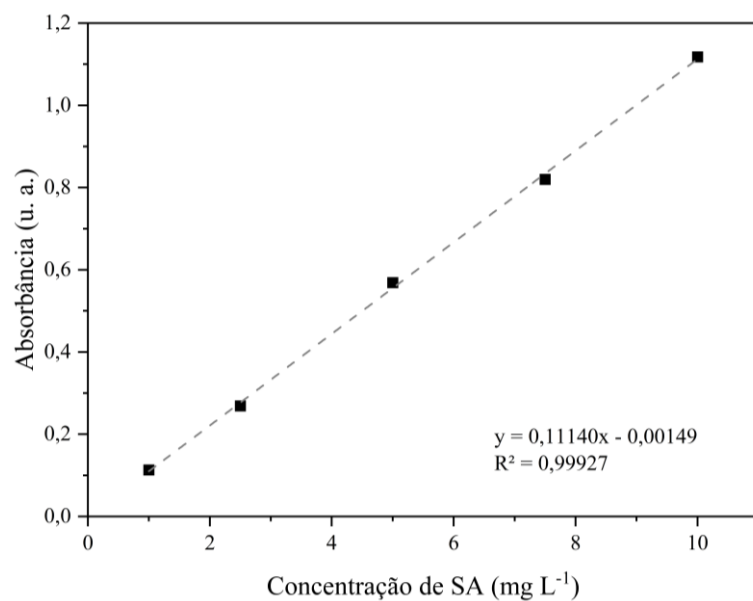
Figura C.3. Curva de calibração utilizada na quantificação da SA em etanol.



Fonte: a autora (2026)

Nota: utilizou-se $\lambda = 534 \text{ nm}$ na quantificação de SA em etanol (Gómez; Previtali; Montejano, 2004).

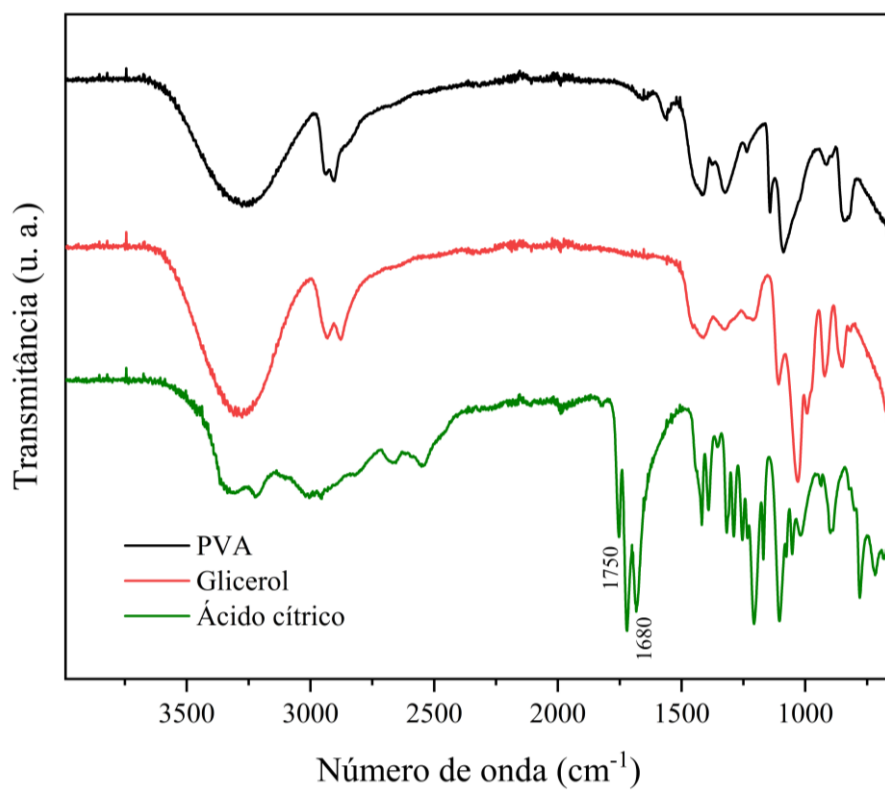
Figura C.4. Curva de calibração utilizada na quantificação da SA em ácido acético na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: a autora (2026)

APÊNDICE D – ESPECTROS DE FTIR DOS COMPONENTES ISOLADOS DO COMPÓSITO

Figura D.1 Espectros de FTIR do PVA puro, glicerol e ácido cítrico utilizados na preparação do material compósito.



Fonte: a autora (2026)