

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**



**APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CAROÇO DE
ABACATE (*Persea americana mill*) COMO
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE
VIOLETA CRISTAL**

Alexandre Bazzo

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, Março de 2015

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CAROÇO DE
ABACATE (*Persea americana mill*) COMO
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE
VIOLETA CRISTAL**

Alexandre Bazzo

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias pela oportunidade e por confiar no trabalho realizado, assim como pela disponibilidade ao discutir ideias, trocar experiências e orientar o trabalho de forma ética e profissional.

Aos professores da banca examinadora pelo exemplo de competência, isenção e cordialidade a serem seguidos bem como pelas sugestões e discussões a respeito dos resultados do presente trabalho, sempre com o objetivo de aprimora-lo.

Aos meus pais, Armando e Carmen Regina Bazzo, pela dedicação e ensinamentos ao longo dos anos. Sem esse apoio não seria possível chegar tão longe, trilhando um caminho honesto e de muita humildade.

A minha esposa Kamila, que faz parte da minha vida a mais de sete anos, pelo seu amor, dedicação e companheirismo. Muito obrigado por compartilhar comigo minhas alegrias, dúvidas e preocupações durante o período em que a dissertação foi desenvolvida.

Ao colega técnico-administrativo, Júlio César Pacheco Vaghetti, pela orientação e realização de alguns ensaios de caracterização de algumas amostras, realizados no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) da UFRGS.

Aos meus colegas técnico-administrativos do Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ) da UFRGS, setor o qual trabalho como servidor desde julho de 2009, Greice Vanin Oliveira, Marco Antônio Vieira dos Santos e Jéssica Daiane Thomé pela amizade e companheirismo, tornando o ambiente de trabalho saudável para o desenvolvimento do trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica Ricardo Laste e Alan Pereira Magalhães pela ajuda desenvolvida ao longo de todo o período em que as práticas laboratoriais foram executadas.

A UFRGS e ao PPGCIMAT pela oportunidade de poder desenvolver meu projeto assim como os professores os quais tive o prazer de conviver e aprender durante o período em que o trabalho foi desenvolvido.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	3
2.2 CORANTES.....	4
2.2.1 Tipos de Fixação do Corante	4
2.2.2 Classificação dos Corantes	5
2.2.3 Toxicologia dos Corantes	6
2.2.4 Corante Violeta Cristal	7
2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	9
2.3.1 Isotermas de Adsorção	10
2.3.2 Modelo de Langmuir	11
2.3.3 Modelo de Freundlich	12
2.3.4 Modelo de Liu	12
2.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	13
2.4.1 Modelo de Pseudo Primeira Ordem	14
2.4.2 Modelo de Pseudo Segunda Ordem	14
2.4.3 Modelo de Ordem Geral	15
2.4.4 Modelo de Difusão Intra-partícula	18
2.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARAMETROS CINÉTICOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	18
2.6 BIODSORVENTES.....	20
2.7 ADSORVENTES NATURAIS: SEMENTE DE ABACATE (<i>Persea americana mill</i>) 21	
2.7.1 Origem, Produção e Variedades	21
2.7.2 Composição do Carço de Abacate	23
2.8 FATORES QUE AFETAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	23
2.8.1 Propriedades Morfológicas	23
2.8.2 Concentração Inicial do Adsorvato	25
2.8.3 Variação do pH na Solução do Adsorvato	26
2.8.4 Efeito da Temperatura	26
2.9 O ABACATE E SUA UTILIZAÇÃO COMO BIODSORVENTE	27
3. OBJETIVOS	29
3.1 OBJETIVO GERAL.....	29

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
4. PARTE EXPERIMENTAL	30
4.1 ESCOLHA DO BIOSSORVENTE	30
4.2 PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	30
4.3 REAGENTES E SOLUÇÕES	31
4.4 POTENCIAL DE CARGA ZERO	31
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	32
4.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho	32
4.5.2 Análise Granulométrica	32
4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	33
4.5.4 Determinação da Área Superficial Específica do Biossorvente	34
4.5.5 Determinação do Volume e Distribuição dos Poros do Biossorvente... ..	35
4.5.6 Análise Termogravimétrica.....	36
4.6 ESTUDOS DE ADSORÇÃO	37
4.7 CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE CORANTES DE UM EFLUENTE SINTÉTICO	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	40
5.2 POTENCIAL DE CARGA ZERO	43
5.3 DOSAGEM DE ADSORVENTE	44
5.4 EFEITO DA ACIDEZ NA ADSORÇÃO.....	46
5.5 ESTUDOS CINÉTICOS.....	48
5.6 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO	54
5.7 ESTUDOS TERMODINÂMICOS.....	59
5.8 EFLUENTE SIMULADO DE INDÚSTRIA TEXTIL	61
6. CONCLUSÕES	63
7. TRABALHOS FUTUROS	64
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do corante Violeta Cristal.	8
Figura 2. Fórmula tridimensional otimizada do corante Violeta Cristal	8
Figura 3. Representação esquemática das isotermas de adsorção.	11
Figura 4. Principais variedades de abacate comercializados na CEAGESP ...	23
Figura 5. Distribuição do tamanho de poro do bioissorvente CA, obtido pelo método BJH.....	40
Figura 6. Perfil termogravimétrico (TGA e DTG) para o CA.	411
Figura 7. Imagens de MEV do adsorvente CA (ampliação 350x)	42
Figura 8. Imagens de MEV do adsorvente CA (ampliação 400x)	42
Figura 9. Espectro FTIR para o CA. Os números dentro do gráfico correspondem às bandas mais expressivas em cm^{-1}	43
Figura 10. Curva para obtenção do pH_{pzc} em $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, após 48 horas sob agitação constante para o bioissorvente CA.	44
Figura 11. Efeito da massa do bioissorvente sobre o percentual e quantidade adsorvida do corante VC usando CA como bioissorvente.	45
Figura 12. Efeito do pH na capacidade de adsorção de 50 mg L^{-1} de VC em 100 mg de CA durante 240 min (capacidade de adsorção)	46
Figura 13. Efeito do pH na capacidade de adsorção de 50 mg L^{-1} de VC em 100 mg de CA durante 240 min (percentual de remoção).....	48
Figura 14. Modelos cinéticos para a adsorção do VC com concentração inicial de 50 mg L^{-1} utilizado CA.	52
Figura 15. Modelos cinéticos para a adsorção do VC com concentração inicial de 100 mg L^{-1} utilizado CA.....	52
Figura 16. Modelo cinético de difusão intra-partícula para adsorção do VC com concentração inicial de 50 mg L^{-1} utilizado CA.	54
Figura 17. Modelo cinético de difusão intra-partícula para adsorção do VC com concentração inicial de 100 mg L^{-1} utilizado CA.	54
Figura 18. Isoterma de adsorção a 288 K do CA em VC em processo de batelada com dosagem do bioissorvente de $100,0 \text{ mg}$, $\text{pH } 7,0$ e um tempo de contato de 4 h	57

Figura 19. Isoterma de adsorção a 298 K do CA em VC em processo de batelada com dosagem do bioissorvente de 100,0 mg, pH 7,0 e um tempo de contato de 4 h.....	57
Figura 20. Isoterma de adsorção a 308 K do CA em VC em processo de batelada com dosagem do bioissorvente de 100,0 mg, pH 7,0 e um tempo de contato de 4 h.....	58
Figura 21. Isoterma de adsorção a 318 K do CA em VC em processo de batelada com dosagem do bioissorvente de 100,0 mg, pH 7,0 e um tempo de contato de 4 h.....	58
Figura 22. Isoterma de adsorção a 328 K do CA em VC em processo de batelada com dosagem do bioissorvente de 100,0 mg, pH 7,0 e um tempo de contato de 4 h.....	59
Figura 23. Espectro do Efluente A antes e depois do tratamento com CA.....	62
Figura 24. Espectro do Efluente B antes e depois do tratamento com CA.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Classificação de poros segundo IUPAC.	25
Tabela II. Séries de peneiras padrão Tyler.	33
Tabela III. Composição química do efluente simulado.....	39
Tabela IV. Parâmetros cinéticos para remoção do VC usando CA, utilizando 100 mg de adsorvente, pH 7,0 a 298 K.....	50
Tabela V. Parâmetros para isotermas de adsorção para remoção do VC usando CA, utilizando 100 mg de adsorvente, pH 7,0 e 4 h de tempo de contato, com variação de temperatura conforme mostrado abaixo.....	55
Tabela VI. Comparação da capacidade máxima de adsorção de diferentes adsorventes frente ao corante VC.....	58
Tabela VII. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante VC no biossorvente CA utilizando 100 mg de adsorvente, tempo de contato de 90 min e pH 7,0 em cinco faixas de temperatura distintas.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS

BET: método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de área superficial específica;

BJH: método de Barret, Joyner e Halenda para determinação de distribuição do volume de poros;

CA: caroço de abacate;

C_e : concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1});

CEAGESP: Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo;

CEASA/RS: Centrais de Abastecimento do Rio Grande do Sul S.A

CI: Colour Index – índice de corantes do Catálogo da Society of Dyers and Colourists;

DTG: curvas das derivadas termogravimétricas;

DQO: demanda química de oxigênio;

F_{error} : função erro;

FTIR: espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier;

IES: imagem em elétrons secundários

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry;

k_f : constante da taxa de pseudo-primeira ordem (h^{-1});

k_s : constante da taxa de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$);

k_N : constante da taxa de adsorção [$\text{h}^{-1}(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})^{n-1}$];

K_F : constante de Freundlich [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/nF}$];

K_G : constante de Liu (L mg^{-1});

K_L : constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1});

LD_{50} : dose letal de 50% da população estudada;

MEV: microscopia eletrônica de varredura;

n : ordem de adsorção com relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente;

n_F : expoente de Freundlich (adimensional);

n_g : expoente de Liu (adimensional);

pH_{pzc} : potencial de carga zero;

$Q_{MÁX}$: capacidade máxima de adsorção do material ($mg\ g^{-1}$);

q_e : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$);

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida em qualquer tempo t ($mg\ g^{-1}$);

t : tempo de contato;

TGA: curvas termogravimétricas;

ABSTRACT

This study presents removal of cristal Violet (CV) dye from aqueous solutions using a solid food waste, avocado kernel seed powder (ASP). ASP was used in the native form for biosorption study. The effects of different experimental conditions such as pH of the solution, initial dye concentration, contact time and temperature were investigated using batch study. Maximum removal of CV (95.9 mg g^{-1}) by ASP (100 mg) was observed at pH 7 and 328 K. The kinetics data were evaluated using pseudo-first-order, pseudo-second-order and general-order kinetic adsorption models. The general-order kinetic adsorption model gave the best description of the biosorption kinetic of CV onto ASP biosorbent. Similarly, the intra-particle diffusion plots showed three linear portions during biosorption process. Freundlich, Langmuir and Liu models were used to analyze the isothermal data; Liu equilibrium model was the best fitted model of the isothermal data of CV biosorption onto ASP. The calculations from thermodynamic studies showed that CV biosorption onto ASP was as exothermic process and a feasible process. The combined data showed that avocado seed powder could be efficiently utilized for the treatment of dyes-containing wastewaters.

RESUMO

Este estudo apresenta a remoção do corante violeta cristal (VC) de soluções aquosas usando resíduos sólidos alimentícios, no caso o pó do caroço de abacate (CA). CA foi utilizado em sua forma nativa para o estudo de biossorção. Os efeitos de diferentes condições experimentais, tais como pH da solução, concentração inicial de corante, tempo de contato e temperatura foram investigados utilizando estudo em batelada. A máxima remoção de VC (95.5 mg g^{-1}) foi observada utilizando 100 mg de CA em pH 7 e 328 K. Os dados cinéticos foram avaliados utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem geral. O modelo cinético de ordem geral forneceu a melhor descrição da cinética de biossorção do corante VC no biossorvente CA. Da mesma forma o gráfico de difusão intra-partícula mostrou três porções lineares durante o processo de biossorção. Os modelos de Freundlich, Langmuir e Liu foram utilizados para analisar os dados de isoterma. O modelo de equilíbrio de Liu foi o modelo que melhor se ajustou aos dados de isoterma de biossorção do VC no CA. Os cálculos de estudos termodinâmicos mostraram que a biossorção do VC no CA foi um processo exotérmico e factível. Os dados combinados mostraram que o pó do caroço de abacate pode ser eficientemente utilizado para o tratamento de águas residuais que contém corantes

1. INTRODUÇÃO

A geração de efluentes contaminados com corantes provenientes de diferentes atividades continua preocupando grande parte da comunidade científica e empresarial ao passo que, à medida que as pesquisas e o processo industrial avançam, a geração desses contaminantes cresce vertiginosamente.

Não obstante, cada vez mais as indústrias precisam produzir de forma sustentável, de forma que seus produtos beneficiem a população sem agredir o meio ambiente e, cada vez mais, esse vem sendo um desafio constante da indústria que, para tentar manter sua competitividade, vem implantando sistemas de gestão ambiental mais engajados na resolução desse desafio [1].

O corante Violeta Cristal (VC), que será objeto de estudo no presente trabalho, é utilizado na comunidade médica como um agente bacteriostático e na coloração de Gram. Na indústria têxtil é utilizado como corante roxo de fibras sintéticas [2].

Não apenas a toxicidade do corante sintético como também efeitos indesejáveis como sua presença na água, que dificulta a penetração da luz, faz com que a fotossíntese no meio aquático seja prejudicada bem como a diminuição do oxigênio dissolvido o que prejudica o desenvolvimento da biota.

Dessa forma, muitos métodos de remoção desses corantes vêm sendo estudados e aplicados, sendo a eletro-flotação, a precipitação, a ozonização, os processos oxidativos avançados e processos de adsorção alguns dos mais utilizados.

Os processos de adsorção usualmente empregam diferentes tipos de adsorventes. Alguns adsorventes sintéticos como as sílicas organofuncionalizadas [3] e as resinas poliméricas de troca iônica [4] vem sendo amplamente utilizadas. Entretanto, existem outros tipos de adsorventes, oriundos da biomassa, que vem se tornando objeto de estudo de diversas linhas de pesquisa devido a sua grande abundância, baixo custo e grande potencial de adsorção. São denominados de biossorventes.

Esses biossorventes, que podem ser cascas, sementes ou caroços oriundos da biomassa corriqueiramente são tratados como resíduos e não tem valor de mercado. Aliado a sua boa capacidade de adsorção, os biossorventes

vem se tornando uma alternativa viável e eficaz na remoção de corantes, fármacos, pesticidas, hormônios e metais pesados em efluentes industriais.

As propriedades de adsorção de sementes, cascas e caroços são relatadas costumeiramente na forma de materiais carbonizados, embora não haja evidências de que as formas não carbonizadas apresentem baixa eficiência.

Pensando nisso, o presente estudo focou-se em estudar o processo de adsorção do corante VC em meio aquoso utilizando como adsorvente o caroço de abacate *in natura* (CA). O abacate é cultivado em quase todos os estados brasileiros e é uma das plantas frutíferas mais produtivas por unidade de área cultivada [5]. Os dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura, em 2013, mostram que o Brasil é o nono produtor mundial de abacate, sendo o México o maior produtor [6].

As sementes de frutos não são consideradas, ainda, como a solução final para a adsorção de efluentes, embora cada vez mais estudos sobre o assunto vêm sendo desenvolvidos. Na verdade elas são tratadas como um subproduto no processamento de alimentos. No caso do abacate estudado, entre 10 e 13% do peso total do fruto corresponde a semente, o que é considerado resíduo após o consumo [7]. A semente do abacate é constituída, principalmente, por compostos fenólicos [8] e proantocianinas [9].

No presente trabalho é proposto o uso da CA *in natura* como biossorvente de baixo custo, para remoção do corante VC de soluções aquosas através do processo de adsorção em batelada. Como parte do trabalho, deseja-se caracterizar os processos de adsorção, o que abrange estudos cinéticos e de isotermas, além do estudo termodinâmico como forma de propor mecanismos para explicar as interações adsorvente-adsorvato.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção da dissertação será apresentada uma revisão da literatura sobre efluentes têxteis, os tipos de corantes existentes bem como sobre as características do adsorvente escolhido.

2.1 EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Vários corantes são usados em diversos segmentos da indústria, seja ele alimentício, cosmético, da fabricação de papel ou têxtil.

O efluente da indústria têxtil tem sido citado como um dos mais poluentes entre os setores da indústria em termos de volume e composição. Muitos desses efluentes são corantes e podem ser tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos [10].

Esses corantes, utilizados na indústria têxtil, são projetados para serem resistentes a luz ultra violeta e seguidas lavagens expõem o tecido ao contato direto com água, aos produtos químicos presentes nos sabões bem como o próprio atrito. Dessa forma, tratar esse tipo de efluente, vem se tornando um desafio cada vez maior.

O maior problema relatado está na não biodegradabilidade desses efluentes devido aos corantes, surfactantes e aditivos utilizados nos processos da indústria têxtil. Além disso, cada vez mais há o aumento na produção industrial o que implica um aumento no descarte desses efluentes.

Pensando nisso, vários tratamentos foram desenvolvidos e continuam a ser estudados como forma de aprimorar o tratamento desses efluentes, sendo a precipitação, oxidação, troca-iônica, coagulação bem como os processos biológicos. O problema é que, muitas vezes, alguns desses tratamentos são caros, possuem limitada eficiência e geram resíduos que também precisam ser tratados.

As atuais pesquisas giram em torno de tecnologias baratas que sejam, ao mesmo tempo, eficientes na remoção desses contaminantes. A biossorção vem se apresentando como uma alternativa promissora visto tratar-se de adsorventes oriundos da biomassa, que possuem baixo custo e eficiência cada vez mais comprovada em publicações.

2.2 CORANTES

Corantes são substâncias orgânicas que possuem a característica de ser coloridas ou fluorescentes, podendo ser de origem natural ou sintetizado, tendo a propriedade de alterar a cor de diversos materiais pela adsorção seletiva da luz.

2.2.1 Tipos de Fixação do Corante

A forma de fixação da molécula do corante a fibra têxtil geralmente é feita em solução aquosa e envolve basicamente quatro tipos de interações, são elas: ligações iônicas, covalentes, de hidrogênio e Van der Waals.

- Interações Iônicas: são tingimentos baseados na interação mútua entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e da carga iônica da molécula do corante. Exemplos desse tipo de interação são encontrados na tintura de tecidos de lã, seda e poliamida [11].
- Interações Covalentes: são provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo um grupo eletrofílico e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos desse tipo de interação são as tinturas de fibra de algodão [11].
- Interações de Hidrogênio: são tingimentos provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Alguns dos exemplos de tingimentos encontrados nessa interação ocorrem com a lã, a seda e as fibras sintéticas como o acetato de celulose [11].
- Interações de Van der Waals: são tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal forma que as moléculas do corante são “capturadas” firmemente sobre a fibra sem formar uma ligação propriamente dita. Exemplos característicos desse tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster [11].

2.2.2 Classificação dos Corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo como o método pelo qual ele se fixa a fibra têxtil.

No que tange a estrutura química, basicamente existem os corantes dos grupos azóicos, antraquinonas, nitro e quinolinas [12]. Dentre esses, os corantes azóicos são considerados como a classe química mais importante para a indústria de tingimento, com participação que varia entre 50 e 65% das formulações comerciais, sendo que, além da indústria têxtil, essa classe de corante é bastante utilizada nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos [13].

A seguir, são listadas algumas classes de corantes conforme a fixação que ocorre entre fibra e corante em meio aquoso:

- **Corantes Reativos:** são compostos que contém um grupamento eletrofílico capaz de formar ligações covalentes com diversos grupos presentes nas fibras, tais como grupos hidroxila, amino e tióis. Dentro dessa classe de corantes reativos, podemos citar os azóicos e antraquinonas que possuem grupos cromóforos distintos. São comumente utilizados para tingir fibras proteicas e celulósicas;
- **Corantes Ácidos:** também chamados de corantes aniônicos por apresentarem grupos sulfônicos em sua estrutura (de um a três). Esses grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água e são muito utilizados no tingimento de fibras proteicas e de poliamida;
- **Corantes Básicos:** apresentam grupo catiônico e, assim como os corantes ácidos, ligam-se através de ligações iônicas com grupos de carga oposta que são encontradas nas fibras. Trata-se de corantes hidrossolúveis e um exemplo muito comum desse tipo de corante é o azul de metileno;
- **Corantes Dispersos:** trata-se de uma classe de corantes insolúveis em água que são comumente aplicados em fibras de celulose e algumas outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Tais corantes possuem agente

dispersantes com longas cadeias que comumente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre corante e fibra hidrofóbica;

- Corantes Diretos: são corantes aniônicos solúveis em água. Esses corantes tingem as fibras celulósicas através de interações do tipo Van der Waals sendo que a maioria dos corantes dessa classe possuem um ou mais grupos azo em sua estrutura molecular.

Além desses, existem outros corantes menos citados, tais como: os corantes à cuba, corantes de enxofre bem como os corantes pré-metalizados [11].

2.2.3 Toxicologia dos Corantes

Um dos maiores problemas ambientais da indústria têxtil é o efluente gerado, principalmente pela elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO) e sua coloração devido à presença de pigmentos e produtos químicos auxiliares que fazem com que seja necessário tratar esse tipo de efluente [14].

É importante ressaltar que os riscos toxicológicos dos corantes estão relacionados ao modo e ao tempo de exposição como, por exemplo, quando em contato com a pele e as vias aéreas os corantes podem provocar dermatites, asma e rinite alérgica. Esses danos são pequenos quando comparados ao que pode acontecer pela ingestão de tais corantes visto que, muitos deles, são cancerígenos [15].

Alguns estudos mostram que, o grau de toxicidade oral de corantes, medido através da LD₅₀ (50% de dose letal da população estudada), mostram que apenas os corantes catiônicos e os bis-azo podem apresentar toxicidade aguda (LD₅₀ < 5g/kg) [16,17].

Estudos biocénóticos mostram que os corantes azoicos, solúveis em água, se ingeridos, são metabolizados na flora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis [17,18].

Na verdade, os riscos crônicos desses corantes e de seus intermediários não está na bioacumulação e sim no seu potencial mutagênico e carcinogênico e, dentro dessa classe, podemos citar os corantes que possuem a função azo-

aromática como cromóforo que são, inclusive, os corantes orgânicos mais produzidos em todo o mundo o que potencializa ainda mais o problema.

O maior problema desses corantes é a biotransformação que ocorre após ingestão, formando produtos intermediários como aminas e benzidinas, essas com potencial carcinogênico. Os principais mecanismos dessas biotransformações são: oxidação, redução, hidrólise e a conjugação [19]. Além disso, mais de 3000 corantes azo comerciais já foram catalogados como carcinogênicos sendo a maior parte deles não mais produzidos. Entretanto, em alguns países menos desenvolvidos, como Brasil, México, Argentina e Índia, ainda não houve o banimento total de tais corantes como, por exemplo, o Vermelho do Congo 14, um corante a base de benzidina.

Por último temos os corantes reativos que, embora altamente solúveis, são produzidos de forma a reagirem fortemente com substâncias portadoras de grupo amina e hidroxila, presentes nas fibras naturais, embora também presentes em todos os organismos vivos que são constituídos por enzimas, proteínas e etc [20].

Dessa forma, podemos aferir que o principal perigo de contaminação para a população em geral, ocorre via ingestão oral, na biotransformação, que desencadeia-se no organismo humano, formando intermediários que tem alto poder mutagênico e carcinogênico.

2.2.4 Corante Violeta Cristal

Chamado também de violeta genciana. Trata-se de um corante catiônico que é largamente empregada em processos de tingimento de papel, couro e fibras acrílicas, visto que, normalmente, esses materiais possuem grupos com características aniônicas. Outra utilização muito comum do VC é na identificação de bactérias, sendo um dos principais para esse tipo de aplicação. É utilizado também para tratamento de queimaduras sérias e outras lesões de pele e gengiva. No Brasil é comum sua utilização no carimbo de cortes de carne e na mistura em rações para aves. Além disso, possui atividade antisséptica e antimicótica sendo, dessa forma, utilizado como desinfetante de intensidade moderada [21].

O VC apresenta diversos equilíbrios de protonação. Em valores de pH ácidos (≤ 1), ele adquire coloração verde e todos os três átomos de nitrogênio ficam carregados positivamente, sendo dois deles na forma protonada. Para valores de pH próximos de 2, um dos nitrogênios sofre desprotonação e a molécula fica com duas cargas positivas e uma coloração azulada. Quando o pH está próximo de 7 (objeto de estudo do presente trabalho) todos os átomos de nitrogênio estão desprotonados tendo sido liberados para a solução, dessa forma o corante apresenta uma carga positiva [67].

A estrutura, bem como a fórmula tridimensional otimizada, obtidos através do *software* ChemBio 3D, são apresentadas nas Figuras 1 e 2.

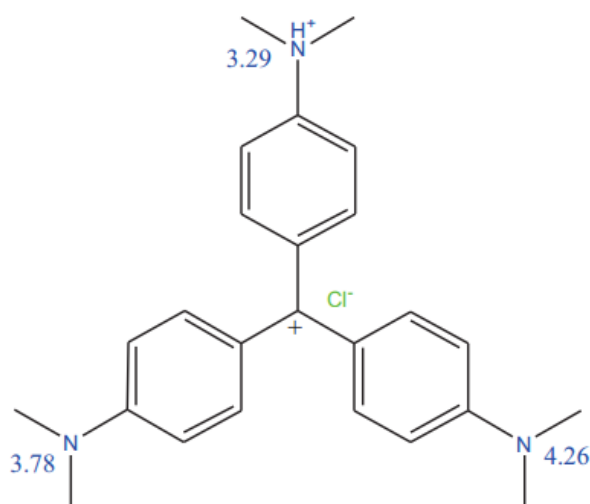


Figura 1. Estrutura química do corante Violeta Cristal.

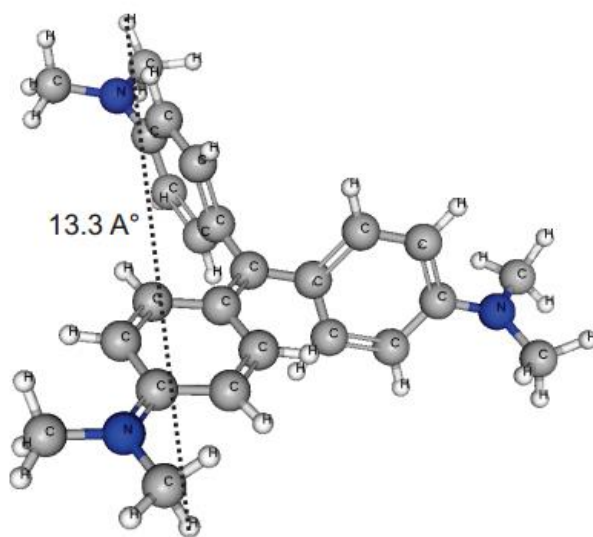


Figura 2. Fórmula tridimensional otimizada do corante Violeta Cristal

2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Vários métodos de remoção de contaminantes (corantes, metais pesados, substâncias cancerígenas, entre outros) em meio aquoso, vem sendo estudados ao longo dos anos. O processo físico de adsorção se mostra um dos mais importantes e estudados visto seu baixo custo e sua elevada taxa de remoção desses contaminantes.

A teoria da adsorção é considerada um processo de separação onde há a transferência de um ou mais analitos de um meio para uma superfície. Denomina-se adsorvato, a espécie que está sendo transferida à superfície e adsorvente a superfície que adsorve o adsorvato [22].

Dentro desse processo a adsorção sólido-líquido é um dos mais utilizados visto que certos sólidos tem um grande potencial de concentrar, em sua superfície, contaminantes presentes em soluções aquosas.

As moléculas desses contaminantes acabam por ser adsorvidas pela superfície vazia do adsorvente e as forças que as mantêm unidas se diferenciam quanto sua origem: física ou química [22].

Na adsorção física ou fisissorção há uma interação entre o adsorvato e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e essa interação ocorre por meio das forças de Van der Waals, sendo tal interação comprovadamente fraca quando verificamos seu baixo valor médio da entalpia de ligação que é da ordem de 20 kJ mol^{-1} . Outra característica importante na fisissorção é a formação de monocamadas sobrepostas na superfície do adsorvente onde, à medida que o número de monocamadas aumenta, a força de adsorção diminui [22].

A adsorção química ou quimissorção é caracterizada pela formação de ligações químicas e as forças de interação entre adsorvente e adsorvato são relativamente superiores quando comparadas as forças presentes na fisissorção. Na adsorção química as moléculas são atraídas para centros ativos específicos e não por todos os pontos da superfície do adsorvente. Além disso, esse tipo de adsorção se dá em uma única camada, podendo haver, após isso, a formação de outras camadas apenas pelo processo da fisissorção.

2.3.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção expressam a quantidade (mg) de adsorvato removido da fase aquosa por unidade de massa do adsorvente (g).

Elas são utilizadas para calcular a quantidade de adsorvato que um adsorvente consegue adsorver e representam, também, às relações de equilíbrio que existem entre a concentração de um componente na fase aquosa e nas partículas de um adsorvente em uma dada temperatura [23].

As isotermas são essenciais na escolha do material já que descrevem a forma como o adsorvato interage com o adsorvente. Elas também calculam alguns parâmetros que descrevem o comportamento de adsorção para diferentes sistemas. Esses parâmetros de equilíbrio de isotermas são importantes, pois podem fornecer informações sobre a afinidade do adsorvente, os mecanismos de adsorção e as propriedades da superfície do adsorvente [24,25].

A isoterma irreversível é caracterizada por uma alta e constante adsorção inicial o que define uma elevada afinidade do adsorvente pelo adsorvato. A isoterma favorável é chamada dessa forma pois representa processos que extraem quantidades altas mesmo quando a concentração do adsorvato em solução é baixa.

Nas isotermas lineares há a indicação de que a adsorção é proporcional a concentração do adsorvato em solução, ou seja, não existe uma capacidade máxima para a adsorção. Por ultimo, temos as isotermas desfavoráveis que demonstram uma baixa capacidade de adsorção em baixas concentrações [26]. Existem quatro curvas específicas que caracterizam as isotermas de adsorção e na Figura 3 podemos visualiza-las.

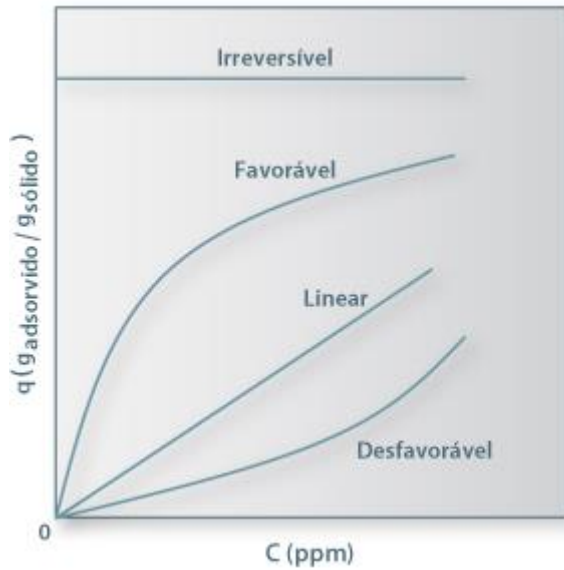


Figura 3. Representação esquemática das isothermas de adsorção.

Existem diversas equações que analisam os dados obtidos experimentalmente. As isothermas podem ser representadas por modelos teóricos, empíricos ou uma combinação de ambos. As mais conhecidas e utilizadas são: Langmuir [24], Freundlich [27], Sips [28] e Redlich-Peterson [25].

2.3.2 Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir é baseado na proposição de que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios sendo que cada sítio ativo pode reter apenas uma única espécie adsorvente. Além disso, pode-se definir que todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as espécies adsorvidas [24].

No equilíbrio, a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 1 [29]:

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 1}$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), $Q_{\text{MÁX}}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}) assumindo uma única camada de recobrimento do adsorvato

sobre o adsorvente, K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir ($L\ mg^{-1}$) e C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ($mg\ L^{-1}$)

2.3.3 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente aumenta indefinidamente com a concentração do adsorvato. Trata-se de um modelo empírico que é amplamente utilizado em sistemas heterogêneos.

Esse modelo segue um comportamento exponencial dado pela Equação 2 [27]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad \text{Equação 2}$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$), K_F é a constante de Freundlich ou coeficiente de adsorção relacionado com a capacidade do adsorvente que é determinada empiricamente [$mg\ g^{-1}\ (mg\ L^{-1})^{-1/n_F}$], C_e é a concentração de equilíbrio de soluto em solução ($mg\ L^{-1}$) e n_F é o expoente de Freundlich que nos informa qual a afinidade do adsorvente pelo soluto (adimensional) [30].

2.3.4 Modelo de Liu

Outro modelo que descreve isotermas de adsorção é o proposto por Liu *et al* (2003). Nele há uma combinação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Hill e é expresso pela Equação 3 [31]:

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx.}} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{(1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L})} \quad \text{Equação 3}$$

Onde K_g é a constante de equilíbrio de Liu (mg^{-1}), n_L é o expoente de Liu (adimensional) e $Q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$). O modelo

de Liu não possui restrições quanto ao valor do expoente, o que não o torna limitado [31].

2.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Estudar a cinética de adsorção é, sem dúvida alguma, extremamente importante na otimização dos processos de adsorção visto que ela nos fornece informações sobre os mecanismos de reações permitindo que sua eficácia seja avaliada.

Para que se possa caracterizar o comportamento cinético de adsorção é necessário determinar como varia a taxa de adsorção à medida que ela progride e esse dado é crucial para definir qual o mecanismo da adsorção, uma vez que uma série de fatores, tais como temperatura, pH, tamanho de partícula e concentração inicial de corante, afetam a cinética de adsorção [31].

Considerando esses adsorventes como sólidos porosos, o mecanismo de adsorção pode ser dividido em quatro etapas:

- Transferência do soluto presente na solução aquosa até o filme presente na interface sólido-líquido que engloba o adsorvente (esta é a etapa rápida do processo caso a agitação do sistema seja eficiente);
- Difusão do soluto pelo filme até a superfície do adsorvente, também chamada de transferência de massa no filme ou difusão através da camada interfacial;
- Difusão do soluto pelos poros do adsorvente (difusão intrapartícula);
- Ligação do soluto aos sítios ativos do adsorvente.

Com exceção da primeira e da última etapa, que são muito rápidas, essas etapas podem ser vistas como um conjunto de resistências em série a transferência de massa [32].

Os modelos cinéticos são utilizados para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico e dentro desses modelos podemos citar: pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich, Ordem

Fracionária e o modelo de Difusão Intrapartícula. Esses modelos são originários de expressões desenvolvidas por Lagergren [33].

2.4.1 Modelo de Pseudo Primeira Ordem

Para descrever o modelo cinético de pseudo primeira ordem devemos, inicialmente, mostrar a equação de Lagergren, base para entender esses modelos.

$$\frac{dq}{dt} = k_f(q_e - q_t) \quad \text{Equação 4}$$

Onde q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida em qualquer tempo t (mg g⁻¹), q_e é a quantidade adsorvida em equilíbrio (mg g⁻¹), k_f é a constante da taxa de pseudo primeira ordem (h⁻¹) e t é o tempo de contato (min) entre o adsorvente e adsorvato.

Integrando a Equação 4 nas condições de contorno $q_t = 0$ em $t=0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, origina-se a Equação 5 [33,34]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad \text{Equação 5}$$

Após rearranjar a Equação 5 numa forma não linear, podemos obter a equação cinética de pseudo primeira ordem [33,34]:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_f \cdot t)] \quad \text{Equação 6}$$

2.4.2 Modelo de Pseudo Segunda Ordem

O modelo em questão prevê o comportamento sobre toda faixa de estudo e indica que o processo é de natureza química e taxa controlada. Ele assume que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos

disponíveis no adsorvente sendo que a taxa de adsorção pode ser escrita conforme a Equação 7 [35,36]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 7}$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg g^{-1}) e k_s é a constante de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$).

Ao integrarmos a Equação 7, aplicando as condições de contorno $q_t = 0$ em $t=0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, origina-se a Equação 8

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_s \cdot t} \quad \text{Equação 8}$$

Quando t se aproxima de zero obtemos a taxa inicial de adsorção, h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$).

$$h_0 = k_s \cdot q_e^2 \quad \text{Equação 9}$$

2.4.3 Modelo de Ordem Geral

Embora os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem sejam os modelos mais utilizados para prever o comportamento cinético de adsorções, alguns parâmetros como as possíveis mudanças na taxa de adsorção em função da concentração inicial do adsorvato bem como o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato ainda necessitam ser melhor estudadas. Outro modelo cinético que também não foi tão explorado é o modelo de ordem fracionária. Lopes e colaboradores [37] propuseram uma equação cinética de

ordem fracionária alternativa, onde foi feita uma adaptação a função exponencial de Avrami, comumente utilizada para estudar cinética de decomposição térmica.

$$\alpha = 1 - \exp[-(k_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}} \quad \text{Equação 10}$$

Onde α é a fração de adsorção (q_t/q_e) no tempo t , e k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}) e n a ordem fracionária do processo de adsorção que está associada as mudanças de ordem de adsorção de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato [37].

Quando substituimos α na Equação 10, a equação cinética de Avrami pode ser descrita como:

$$q_t = q_e \cdot \{1 - \exp[-(k_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}}\} \quad \text{Equação 11}$$

Entretanto, em uma reação química, os expoentes da lei da velocidade da reação não apresentam relação com os coeficientes estequiométricos da equação química e, quando isso acontece, trata-se de uma casualidade.

De fato não existe uma forma de prever a ordem da reação, sem que se obtenha os dados experimentais da cinética e, para se estabelecer uma equação de lei geral para a taxa de adsorção, o processo de adsorção na superfície do adsorvente é assumido como sendo a etapa determinante (lenta). Dessa forma, o estudo baseia-se na concentração do adsorvato na solução e na mudança de números efetivos de sítios ativos na superfície do adsorvente durante o processo de adsorção [38].

Ao aplicarmos a lei da velocidade na Equação 11 podemos obter a expressão da taxa inicial de adsorção:

$$\frac{dq}{dt} = k_N (q_e - q_t)^n \quad \text{Equação 12}$$

Onde k_N é a constante da taxa de adsorção [$\text{h}^{-1}(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})^{n-1}$], n é a ordem de adsorção com relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção

disponíveis na superfície do adsorvente, q_t é a quantidade adsorvida a qualquer tempo t (mg g^{-1}) e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}).

A Equação 12 é obtida ao aplicarmos a lei da taxa de reação ao processo de adsorção e pode ser utilizada sem ressalvas. Teoricamente, o expoente n na Equação 12 pode ser um número fracionário ou um valor inteiro.

O número de sítios ativos (θt) disponíveis na superfície do adsorvente pode ser definido pela Equação 13.

$$\theta t = 1 - \frac{q_t}{q_e} \quad \text{Equação 13}$$

A Equação 14 descreve a taxa de adsorção em função da variável θt .

$$\frac{d\theta t}{dt} = -k \cdot \theta t^n \quad \text{Equação 14}$$

Onde k é, por definição:

$$k = k_N (q_e)^{n-1} \quad \text{Equação 15}$$

Para um adsorvente puro $\theta t = 1$, sendo que ele tende a diminuir a medida que o processo de adsorção avança e, quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio, θt tende a um valor fixo. Uma vez que a saturação do bioadsorvente ocorre, $\theta t = 0$.

Integrando-se a Equação 14:

$$\int_1^{\theta t} \frac{d\theta t}{\theta t^n} = -k \int_0^t dt \quad \text{Equação 16}$$

Obtém-se a Equação 17:

$$\frac{1}{1-n} \cdot [\theta t^{1-n} - 1] = -k \cdot t \quad \text{Equação 17}$$

Sobrepondo-se as equações 13 e 15 na Equação 17, obtém-se:

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/(n-1)}} \quad \text{Equação 18}$$

Temos na Equação 18 a equação cinética de ordem geral que é válida para $n \neq 1$ [38].

2.4.4 Modelo de Difusão Intra-partícula

Esse modelo determina a possibilidade da resistência da difusão intra-partícula afetar a cinética do processo de adsorção [94] e é descrito pela Equação 19:

$$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad \text{Equação 19}$$

Onde, k_{id} é a taxa de difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$) e C é a constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg g^{-1}).

2.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARAMETROS CINÉTICOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os modelos de equilíbrio e cinética foram ajustados utilizando o método de ajuste não-linear, utilizando o software Microcal Origin 9.0.

A avaliação dos modelos de equilíbrio de adsorção e cinética foi realizada pela função erro (F_{error}), apresentada na Equação 20, que compara, ponto a ponto, os dados experimentais com os obtidos pelo modelo ajustado [39].

Quanto menor o valor do F_{error} do modelo estudado mais adequado ele será para descrever o comportamento experimental da amostra.

$$F_{error} = \sqrt{\left(\sum_i^p \left(\frac{q_{i_{modelo}} - q_{i_{experimental}}}{q_{i_{experimental}}}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{p-1}\right)\right)} \quad \text{Equação 20}$$

Nessa função $q_{i_{modelo}}$ é a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado; $q_{i_{experimental}}$ é a capacidade de adsorção obtida experimentalmente e p é o número de pontos experimentais realizados.

Outro dado importante, e que é utilizado para analisar o ajuste do modelo obtido, é o coeficiente de determinação (R^2) que pode ser calculado utilizando o software Microcal Origin 9.0, conforme a Equação 21.

$$R^2 = \frac{\sum_i^p (q_{i_{experimental}} - \bar{q}_{experimental})^2 - \sum_i^p (q_{i_{experimental}} - q_{i_{modelo}})^2}{\sum_i^p (q_{i_{experimental}} - \bar{q}_{experimental})^2} \quad \text{Equação 21}$$

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

É importante ressaltar que os modelos que apresentam um coeficiente de determinação mais próximo da unidade são os mais adequados para descrever o comportamento experimental [40].

Por último temos o R^2_{adj} que é o coeficiente de determinação ajustado que é outro dado utilizado para comparar modelos que possuem número de parâmetros diferentes e é calculado segundo a Equação 22.

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n - 1}{n - p - 1}\right) \quad \text{Equação 22}$$

Onde R^2 é o coeficiente de determinação, n representa o número de experimentos e p o número de parâmetros do modelo.

2.6 BIOSSORVENTES

Um bioissorvente nada mais é do que um adsorvente oriundo da biomassa (resíduo vegetal) ou um microrganismo de origem bacteriana sem vida, pois espécies desse tipo vivas são chamadas de bioacumuladores.

Os bioissorventes de origem vegetal são constituídos basicamente por macromoléculas como celulose, lignina e proteínas, as quais possuem sítios adsorptivos tais como os grupos carbonila, carboxila, amino e hidroxila, sendo que a adsorção de corantes pode ocorrer via troca iônica e/ou atração eletrostática [41].

É importante ressaltar que existem diversos tipos de bioissorventes com as mais diversas aplicações sendo alguns desses exemplos: o bagaço da cana de açúcar [42], a casca do coco [43], a semente de melancia [44], a semente de mamão [45], a casca de arroz [46], o sabugo de milho [47], a borra de café [48], entre outros bioissorventes.

Esses resíduos agroindustriais, embora na maioria dos casos atóxicos, dependendo do volume produzido, podem se tornar um grande problema ambiental. Muitas vezes a produção de alimentos específicos produz uma grande quantidade desse tipo de resíduo gerando quantidades enormes de matéria prima que cada vez mais estão sendo estudadas de forma a tornar algo subutilizado em produtos úteis para remoção de contaminantes em efluentes industriais.

A utilização dos bioissorventes possui diversas vantagens as quais podemos destacar: seu inexpressivo valor comercial, sua grande disponibilidade (visto que podem ser obtidos das sobras de processos industriais ou por estarem disponíveis na natureza em grandes quantidades), por serem oriundos de fontes renováveis, simplicidade na preparação e beneficiamento do bioissorvente para uso final e possibilidade de reutilizar o bioissorvente após o processo conhecido como dessorção.

Dentre os diversos bioissorventes existentes o presente trabalho utilizou a semente de abacate como bioissorvente. Essa escolha baseou-se na reduzida literatura disponível do abacate como bioissorvente, na disponibilidade da semente como subproduto de uma fruta mundialmente produzida onde o Brasil

é o sétimo maior produtor mundial [49] e no fato de que a semente do abacate corresponde entre 15 e 25 % do peso bruto total do fruto [50].

2.7 ADSORVENTES NATURAIS: SEMENTE DE ABACATE (*Persea americana mill*)

2.7.1 Origem, Produção e Variedades

O abacateiro é uma árvore de porte médio a alto, podendo variar em altura entre 6 e 20 metros. As flores do abacateiro são pequenas, hermafroditas (possuem os dois sexos na mesma flor) e, de acordo com a abertura floral, os abacateiros são divididos em dois grupos: A e B. O que diferencia uma da outra é o período do dia em que a parte receptiva (feminina) está disponível e as antenas (masculina) está aberta para liberação do pólen para a fecundação. É importante ressaltar que a alta produção de frutos exige que o pomar seja mesclado entre variedades dos grupos A e B ao mesmo tempo para que o pólen de um grupo fecunde as flores das árvores do outro grupo [51].

A origem mais provável do abacateiro é o México, onde ainda é encontrado em estado selvagem. Além disso, o México é o maior produtor mundial de abacate, sendo que um dos pratos mais conhecidos desse país é a *Guacamole*, feita a base de abacate temperado.

A média dos dados de 2010 a 2013 [52] nos mostram que dois terços da produção mundial de abacate está concentrado nas Américas (México, Estados Unidos da América, República Dominicana, Peru, Colômbia, Chile e Brasil) sendo que o México produz mais de 1,2 milhões de toneladas anualmente, muito mais do que a média dos outros países que gira em torno das 200 mil toneladas/ano. Fora da América, podemos citar Indonésia e Kenia como grandes produtores de abacate, juntamente com os países já citados.

Especificamente no caso do Brasil, podemos verificar um aumento na produção de abacate. Se em 2010 e 2011 a média girou em torno das 150 mil toneladas/ano, em 2012 e 2013 houve um aumento de 7,5 %, o que fez com que a produção aumentasse para 160 mil toneladas/ano.

O abacate possui diversas variedades de espécies que derivam de três grupos principais, que são:

- Antilhana (*Persea americana* variedade *americana*): são os abacates conhecidos como “comuns” ou “manteiga”. Provenientes de regiões tropicais como América do Sul e regiões baixas da América Central (Panamá e Costa Rica). É o grupo que apresenta menor resistência ao frio (suporta no máximo - 2°C), com frutos grandes, de formato piriforme, de casca lisa e que apresenta um baixo conteúdo de óleo (< 8%) em sua polpa.
- Guatemalense (*Persea americana* variedade *guatemalensis*): Originária de regiões altas da América Central (Guatemala, Belize e El Salvador), tem como característica o fato da casca ser mais espessa e rugosa e a semente tende a ser presa a polpa. Além disso o formato do fruto é arredondado, o conteúdo de óleo na polpa é maior do que na espécie antilhana (8 a 20%) e é mais resistente ao frio, podendo suportar até - 4°C.
- Mexicana (*Persea americana* variedade *drymifolia*): encontrada nas regiões altas da América Central (México) e Cordilheira dos Andes. É a espécie mais resistente ao frio, podendo suportar até - 6°C. O fruto é pequeno e tem o maior teor de óleo entre todas as espécies, passando dos 20%.

A polinização do abacate exige plantas A e B, o que obriga que o plantio seja feito entre, ao menos, duas variedades diferentes. No Brasil a maioria dos abacateiros são do tipo Guatemalense ou híbridos dessa espécie sendo, no mercado brasileiro, mais comumente encontrado o híbrido Antilhana x Guatemalense e, mundialmente, o híbrido Guatemalense x Mexicano [53].

Existem diversas variedades comercializadas de abacate no Brasil cada qual com um período de colheita, peso, formato e cor de casca, as principais são: Fucks, Geada, Margarida, Ouro Verde, Breda, Fortuna, Quintal e Hass.

Na Figura 4 são representadas as variedades de abacate comercializadas no CEAGESP [51] (Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo), é importante ressaltar que todo o estudo no presente trabalho foi desenvolvido com a variedade Fortuna.

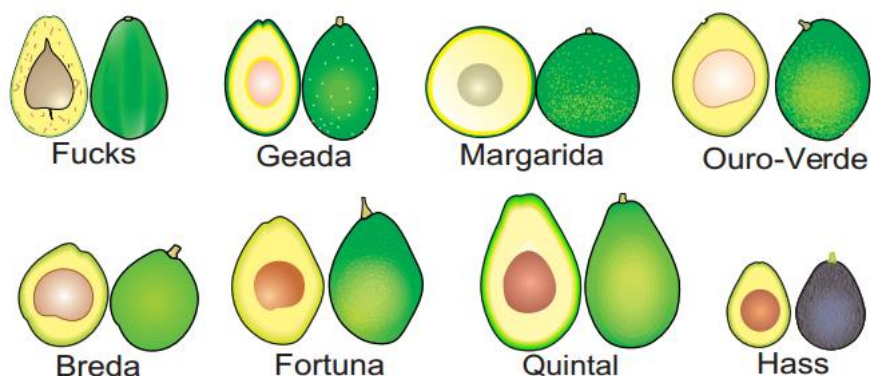


Figura 4. Principais variedades de abacate comercializados na CEAGESP.

2.7.2 Composição do Caroço de Abacate

O caroço do abacate é composto principalmente por compostos fenólicos [54,55] como flavonoides, ácidos fenólicos, antocianinas, catequinas e as proantocianidinas. Ela pode representar de 10 a 25 % do peso bruto do fruto, dependendo da variedade que está sendo estudada.

A semente *in natura* possui uma grande quantidade de oxigênio (48,4%) e carbono (44,6%) tendo ainda, em sua composição, hidrogênio (6,3%) e nitrogênio (0,7%). Além disso, a literatura também nos dá informações a respeito da composição das sementes: 97,2 % do seu peso está relacionada aos compostos orgânicos já citados e o restante (2,8 %) corresponde, principalmente, a óxidos de silício e potássio.

2.8 FATORES QUE AFETAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO

2.8.1 Propriedades Morfológicas

A escolha do adsorvente correto é extremamente importante para uma adsorção eficiente. Não só seu custo e disponibilidade mas, principalmente, sua capacidade de adsorção e seletividade são itens que devem ser levados em consideração.

Algumas propriedades como área superficial e específica, bem como volume e tamanho de poros são fatores importantes no processo de adsorção visto que trata-se de um fenômeno de superfície [56].

O tamanho dos poros do adsorvente é importante para avaliarmos a eficiência do processo de adsorção visto que isso dependendo desse fator a adsorção pode ser somente na superfície do adsorvente ou pode haver um processo de difusão intra-partícula onde o adsorvato se difunde pelos poros do adsorvente. Nesse último mecanismo o tamanho dos poros está diretamente relacionado com a velocidade e com a quantidade de espécies que pode ser adsorvida nos poros do material [56].

Podemos classificar a porosidade total do adsorvente quanto ao tamanho de seus poros. Os microporos são os que possuem diâmetro inferior a 2 nm, os mesoporos possuem diâmetro que varia entre 2 e 50 nm e os macroporos apresentam poros acima dos 50 nm [57].

É importante observarmos que a eficiência de remoção do adsorvente vai depender muito da dimensão da molécula de adsorvato que está sendo estudado. Se a molécula é pequena um adsorvente microporoso será mais eficiente, assim como as grandes moléculas (corantes) que são melhores adsorvidas por adsorventes que possuem mesoporos em sua estrutura [58].

Geralmente a área superficial específica é maior para materiais com diâmetro de poros inferior a 2 nm. Dessa forma, quanto menor a granulometria e mais poroso for o adsorvente maior será a disponibilidade de sítios para adsorção de moléculas pequenas. As partículas maiores possuem uma maior resistência de difusão o que acarreta que parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para a adsorção. Portanto, o acesso aos sítios de adsorção é maior quanto menor for a partícula do adsorvente, aumentando assim a eficiência de adsorção. A classificação, segundo os poros, está representada na Tabela I [69].

Tabela I. Classificação de poros segundo IUPAC.

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função Principal
Microporos	$D \leq 2 \text{ nm}$	Contribuem com a maior parte da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns
Mesoporos	$2 \text{ nm} \leq D \leq 50 \text{ nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	$D \geq 50 \text{ nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Vários fatores são importantes para aumentar a eficiência de adsorção e a remoção do adsorvato é devido a dois fatores: a adsorção e a troca-iônica, essa última facilitada pelos sítios com carga no adsorvente.

Dentre os fatores mais determinantes do processo de adsorção podemos citar o pH da solução do adsorvato, o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, a concentração inicial do adsorvato, a temperatura e o já citado tamanho de poros do adsorvente [59,60].

2.8.2 Concentração Inicial do Adsorvato

A medida que se aumenta a concentração do adsorvato a quantidade adsorvida também aumenta (q). Isso acontece porque aumentar a quantidade de adsorvato fornece uma força motriz capaz de superar toda a resistência de transferência de massa de corante entre a fase aquosa e a fase sólida. No entanto quando os sítios ativos do adsorvente estiverem saturados, o percentual de remoção pode diminuir.

Logo, em adsorventes com baixa capacidade de adsorção, à medida que aumentamos a concentração inicial embora ocorra um aumento da quantidade adsorvida (q) temos, ao mesmo tempo, a diminuição do percentual de remoção [61,62].

2.8.3 Variação do pH na Solução do Adsorvato

O pH da solução é um estudo importante no processo de adsorção. Isso acontece pois, dependendo do adsorvente, haverá variação na capacidade de adsorção conforme houver variação no pH da solução [64].

Um dos estudos mais utilizados relacionados ao pH que nos informa se a superfície do adsorvente se carregará positivamente ou negativamente em função desse parâmetro é o potencial de carga zero (pH_{pzc}), valor de pH na qual a carga líquida na superfície é igual a zero

Um valor de pH maior do que o pH_{pzc} indica que a carga superficial é negativa o que favorece a adsorção de espécies catiônicas. Já para valores de pH inferiores ao pH_{pzc} resulta numa carga superficial positiva o que favorece a adsorção de espécies aniônicas [63,64].

2.8.4 Efeito da Temperatura

A velocidade de diversos processos é afetada pela variação da temperatura em que o estudo é realizado. Um aumento na temperatura pode provocar um aumento na energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato, além disso pode ocorrer a elevação da taxa de difusão intra-partícula do adsorvato, ou seja, mudanças de temperatura em um processo de adsorção normalmente afetam a adsorção, seja positiva ou negativamente [65].

Quando realizamos estudos de adsorção em diferentes temperaturas, obtemos o valor das respectivas constantes de velocidade o que nos permite calcular a energia de ativação do processo através da Equação 23:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 23}$$

Onde k representa a constante de velocidade da reação, A a constante de Arrhenius, E_a a energia de ativação de Arrhenius (kJ mol^{-1}) do processo de adsorção, T é a temperatura absoluta (Kelvin) e R é a constante universal dos

gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Ao plotarmos um gráfico $\ln k$ versus $1/T$ uma relação linear deve aparecer com o coeficiente angular de $-E_a/R$, permitindo o cálculo da E_a do processo [66].

2.9 O ABACATE E SUA UTILIZAÇÃO COMO BIOSSORVENTE

O abacate não é um material muito explorado quando se trata de utilizá-lo como bioissorvente. Na verdade, diversas pesquisas na área da medicina e biologia vem sendo desenvolvidas, de forma a estudar as propriedades dessa fruta.

Entretanto, sua utilização como um material para remoção de contaminantes tais como metais pesados, corantes ou fármacos ainda não parece ter sido bem explorada quando revisamos as publicações nesse sentido.

O primeiro artigo que trata do CA como bioissorvente foi publicação em 2007 [109]. Nele, o autor caracteriza diversas formas do CA modificado, tanto química como fisicamente, com ativação por H_2O_2 e carbonização a 800 e 1000°C , por exemplo. No entanto o trabalho não explora o potencial do bioissorvente, inexistindo ensaios como isotermas e cinéticas de adsorção. Na verdade, o estudo é focado na caracterização e identificação de possíveis alterações na estrutura do CA quando esse bioissorvente é modificado.

Em 2011 temos o segundo artigo publicado sobre o assunto, onde há a utilização do CA, sob a forma de carvão ativado, para remoção de fenol [110]. Esse é o primeiro artigo que descreve isotermas e cinéticas de adsorção e mostra bons resultados quando se utiliza esse material como um bioissorvente.

O terceiro e último artigo publicado que utiliza o CA como bioissorvente foi publicado em 2014. Nele, o autor utiliza o CA modificado com H_2SO_4 , para remoção do metal tóxico Cr^{6+} [111]. Nele pode-se verificar um alto potencial de remoção do metal em questão, com um $Q_{\text{MÁX}}$ na faixa de $330,00 \text{ mg g}^{-1}$, um potencial de remoção muito alto quando comparado com diversos adsorventes utilizados atualmente no mercado.

Dessa forma pode-se aferir que o CA pode e deve ser explorado como um bioissorvente para remoção de contaminantes de qualquer natureza química. O

trabalho em questão visa aumentar o espectro de estudos a respeito desse biossorvente, avaliando sua capacidade de adsorção contra o corante VC.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo principal verificar a eficiência de remoção do corante VC através do processo de adsorção em batelada utilizando o caroço de abacate como bioissorvente.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar e caracterizar o bioissorvente a partir do caroço de abacate;
- Avaliar os efeitos dos parâmetros de pH, dosagem, granulometria e frequência de agitação nos processos de adsorção e cinético envolvendo o caroço de abacate e o corante violeta cristal;
- Definir as curvas cinéticas de adsorção do corante ajustando os resultados experimentais aos modelos teóricos;
- Definir as isotermas de equilíbrio para adsorção para o corante estudado;
- Avaliar a capacidade de adsorção do bioissorvente estudado com os dados obtidos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 ESCOLHA DO BIOSSORVENTE

Para escolher o adsorvente mais adequado uma série de testes de triagem foram realizados afim de verificar a eficiência de diferentes bioissorventes.

Uma quantidade pré-definida desses bioissorventes foram, secas, moídas, pesadas e colocadas em contato, sob agitação, com soluções diluídas do corante VC dentro de tubos tipo Falcon de 50 mL. Após contato, à temperatura de 298 K, as concentrações das soluções resultantes foram determinadas através da espectrofotometria de absorção molecular na região do visível (582,5 nm)

Dentre os bioissorventes estudados foi escolhido o caroço de abacate (CA) como mais adequado ao tipo de efluente que se gostaria de estudar (corante VC). O CA pode ser obtido através do extrativismo vegetal sendo habitualmente descartado como resíduo doméstico.

4.2 PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A variedade de abacate Fortuna, disponível entre os meses de fevereiro a junho [51] é a mais comum comercializada no CEASA/RS, foi a escolhida para o presente trabalho. O abacate foi adquirido em um mercado local na cidade de Porto Alegre/RS durante seu período de comercialização, todo o excedente de caroço não utilizado nesse trabalho foi congelado a -4°C para posterior aproveitamento.

O abacate Fortuna pesa cerca de 500 g e entre 10 a 15% de seu peso bruto corresponde ao caroço. O CA do estudo foi triturado e aquecido em água deionizada a 80°C durante 4 horas afim de remover os compostos fenólicos solúveis, sendo que, pouco mais de 2% da composição do caroço, é relacionada a esses compostos [68]. Após essa lavagem o CA moído foi seco em estufa, a 75°C , durante 24 horas. Em seguida o material resultante foi peneirado através de um sistema de peneiras série Tyler e testado com diversas granulometrias de forma a escolher o melhor diâmetro de partícula. Para o prosseguimento do

estudo foi definido o diâmetro de partícula (Φ) na faixa de $180 \mu\text{m} \leq \Phi \leq 250 \mu\text{m}$.

4.3 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados no estudo foram de grau analítico e a água utilizada foi a deionizada. O corante catiônico (Violeta básico 3, C.I. 42555; fórmula molecular $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$; $407,99 \text{ g mol}^{-1}$) chamado de VC, utilizado nos experimentos, foi comprado da Sigma Chemical CO, EUA.

A solução estoque de VC foi preparada pela dissolução do corante, precisamente pesado em balança analítica Shimadzu Modelo AYU220, e diluído em balão volumétrico de 1 L, resultando em uma solução estoque de concentração 1000 mg L^{-1} .

Os ajustes de pH das soluções foram realizados com alíquotas de soluções de NaOH e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando um pHmetro de bancada Mettler Toledo modelo FE20-KIT.

4.4 POTENCIAL DE CARGA ZERO

Para determinar o potencial de carga zero (pH_{pzc}) do adsorvente, foi preparado 1 L de solução NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Após isso, a cada um dos tubos do tipo Falcon, foram pesados 50 mg do adsorvente e, a cada um deles, foi acrescido 25 mL de solução de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH's distintos, o restante da solução de NaCl foi reservado para a medição posterior do pH_i .

Os valores iniciais de pH (pH_i) das soluções de NaCl foram ajustados de 2,0 a 10,0, com um ajuste fino entre pH 6,0 e 7,0, com soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e HCl, sob agitação magnética. Os tubos foram então tampados e deixados sob agitação constante em um agitador recíprocante DeLeo, a 120 rpm e 298 K, por 48 horas, para que o equilíbrio fosse atingido.

Após esse período, as suspensões foram centrifugadas a 3500 rpm, durante 15 minutos e os valores de pH_i (solução com pH ajustado sem contato com o adsorvente) e pH_f (solução após contato com adsorvente) foram

registrados. O valor do pH_{pzc} é o ponto em que a curva de ΔpH ($pH_f - pH_i$) em função do pH_i cruza a linha do zero [70].

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE

4.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O CA foi caracterizado quanto a presença de grupos funcionais, utilizando-se um espectrofotômetro de radiação na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), marca Bruker, modelo 8300. A técnica em questão consistiu em analisar uma pastilha de uma mistura de 10 mg da amostra com 150 mg de KBr previamente seco, durante 2 horas a 378 K, as amostras foram analisadas no LAMAT/UFRGS que possui temperatura e umidade controlados para realização desse ensaio. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} com 100 varreduras acumuladas com um *range* entre $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

4.5.2 Análise Granulométrica

A análise granulométrica consiste em fazer passar a partícula do material através de malhas progressivamente menores. O tamanho da partícula será a média aritmética compreendida entre a malha que reteve (D_1) e a imediatamente anterior (D_2) e o valor encontrado definirá o tamanho físico da partícula (D).

$$D = \frac{D_1 + D_2}{2} \quad \text{Equação 24}$$

As peneiras foram ordenadas, uma sobre a outra, da maior para a menor malha, foram escolhidas seis peneiras com diferentes aberturas de malha (entre Tyler 20 e 200).

O material foi colocado na primeira peneira (Tyler 20) e, a seguir, agitada mecanicamente de modo a separar as partículas em diferentes granulometrias. O número de série Tyler indica o número de malhas por polegadas e está representada, sucintamente, na Tabela II [71].

Tabela II. Séries de peneiras padrão Tyler.

Nº da série Tyler	Abertura da malha (mm)	Diâmetro do fio (mm)
3	6,700	1,870
5	4,000	1,370
10	1,700	0,810
20	0,850	0,510
32	0,500	0,340
42	0,355	0,247
60	0,250	0,180
80	0,180	0,131
100	0,150	0,110
150	0,106	0,076
200	0,075	0,053
Fundo	< 0,075	< 0,053

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente [72].

As amostras foram analisadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em um microscópio JEOL, modelo JSM-6060, utilizando uma voltagem de 10 kV (amplitude 350-400x). As amostras foram previamente preparadas ao se fixarem, com fita dupla face, amostras do biossorvente antes e após a fixação do corante, sendo essas

metalizadas com ouro. Esse equipamento se destina ao estudo de amostras inorgânicas, orgânicas e poliméricas, podendo ser também utilizado em observações convencionais de imagem em elétrons secundários (IES).

4.5.4 Determinação da Área Superficial Específica do Biossorvente

Pela metodologia proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BET) [73], para o cálculo da área da superfície total dos adsorventes é preciso determinar o volume de nitrogênio necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvido em diversas pressões.

Nesse método o gás passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77K), sob pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,3. O N_2 adsorvido fisicamente em cada pressão produz uma alteração na composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica, ligado a um registrador potenciométrico. Ao aquecer a amostra, pela perda de contato do N_2 líquido com a célula de amostragem, o N_2 é dessorvido. A área dos picos é proporcional à massa de N_2 dessorvida. A partir do volume de N_2 obtido no ensaio e utilizando a equação de BET, determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada.

Nesse trabalho foi utilizado o equipamento Tristar Krypton 3020. O CA foi degaseificado a 150°C por 3 h no vácuo. As isotermas de N_2 foram realizadas a -196°C.

A Equação 25 representa o cálculo em relação ao peso [74].

$$\frac{P}{W[(P_0 - P) - 1]} = \frac{1}{CW_m} + \frac{(C - 1)}{CW_m} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 25}$$

Onde P é a pressão aplicada; P_0 é a pressão nas condições normais; W é o peso de N_2 adsorvido a pressão parcial P/P_0 ; W_m é o peso de uma monocamada de N_2 e C é a constante da energia de condensação.

Ao se produzir um gráfico que relaciona $1/[W(P_0/P) - 1]$ e P_0/P , obtém-se linearidade entre $0,05 \leq P_0/P \leq 0,35$. Por meio do coeficiente angular (s) e da intersecção da curva (i) obtém-se a área superficial total (S_t):

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad \text{Equação 26}$$

$$S_t = \frac{W_m N A_{CS}}{M} \quad \text{Equação 27}$$

Onde s é o coeficiente angular; i é a intersecção da curva; N é o número de Avogadro; A_{CS} é a área de N_2 ; M é a massa molar de N_2 e W_m é o peso de uma monocamada de N_2 .

A área superficial específica (S) pode ser calculada através da relação entre a área superficial total (S_t) e o peso da amostra (W_S), de acordo com a Equação 28.

$$S = \frac{S_t}{W_S} \quad \text{Equação 28}$$

4.5.5 Determinação do Volume e Distribuição dos Poros do Biossorvente

O conceito de poros são aberturas contínuas e interconectadas que ocupam parte do volume de um sólido. Eles podem ser produzidos através da eliminação de água e amônia, sinterização de partículas cristalinas ou amorfas diminutas, ataque químico, ação do calor e posterior rearranjo da estrutura, gerando poros abertos [74].

Para que se possa determinar o volume de poros existem três métodos a saber: porosimetria, líquido inerte e condensação de nitrogênio líquido. Nesse último, o volume total de poros é resultado da quantidade adsorvida de

nitrogênio, na sua temperatura de fase líquida, operando-se a pressões P/P_0 próximas a unidade, havendo assim uma condensação do nitrogênio dentro dos poros do biossorvente. O volume de nitrogênio adsorvido (V_{ads}), a $P/P_0 = 1$ recalculado para o volume de nitrogênio líquido ($V_{líq}$) condensado dentro dos poros corresponde ao volume dos poros, conforme a Equação 29.

$$V_{líq} = \frac{P_a \cdot V_{ads} \cdot V_m}{RT} \quad \text{Equação 29}$$

Onde, P_a é a pressão nas condições ambiente (Mpa); V_m é o volume molar do líquido adsorvido ($34,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) de nitrogênio, o qual é um valor tabelado; T que é a temperatura nas condições ambiente (K) e R que é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mpa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Conforme a Equação 30, a média do diâmetro dos poros (r_p) é calculada a partir do volume total de poros e da área superficial S , obtida pelo método BET, desde que a contribuição dos poros que não são preenchidos pelo nitrogênio a uma pressão menor ou próxima da relação $P/P_0 \approx 1$, seja insignificante [74].

$$r_p = \frac{2 \cdot V_{líq}}{S} \quad \text{Equação 30}$$

A distribuição do volume de poros, determinada pelo método proposto por Barrett, Joyner e Halenda, BJH [77], considera que a pressão relativa inicial (P/P_0) é próxima da unidade, estando assim todos os poros preenchidos com o nitrogênio condensado.

4.5.6 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial, foram obtidos pelo equipamento TA Instruments, modelo SDTQ600, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatura inicial de 25°C e final

de 850°C, com fluxo de gás nitrogênio ultrapuro White Martins de 100 mL/min e massa de biossorvente de 3.0 a 10.0 mg.

4.6 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata e, para esses estudos, foram pesados de 10,0 a 300,0 mg de biossorvente em tubos do tipo Falcon de 50,0 mL contendo 25,0 mL de solução do corante VC (1,0 mg L⁻¹ a 500 mg L⁻¹). Os tubos Falcon foram deixados sob agitação recíproca (variando a frequência de agitação) em intervalos de tempo pré-determinados (de 3 à 360 min), a diferentes temperaturas (de 288 a 328 K). O pH da solução de VC variou de 2,0 a 10,0.

Após o processo de adsorção, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm em uma centrífuga, marca Fanem Baby I, por 10 minutos, e as amostras que estavam muito concentradas foram diluídas com água, utilizando balões volumétricos de forma a obter cerca de 10 mL para posterior análise.

Para determinar a concentração final do corante após a adsorção foi utilizado um espectrofotômetro de absorção molecular Shimadzu, modelo UV-1601PC, no comprimento de onda onde há o máximo de absorção do corante VC (582,5 nm), em cubetas de vidro de 1,0 cm³ e volume de 3,5 mL.

O limite de detecção do VC usando o método espectrofotométrico, determinado de acordo com a IUPAC [75] foi de 0,12 mg L⁻¹.

Esse limite de detecção representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada.

Para calcularmos o limite de detecção (*LD*), utilizaremos a Equação 31 [76].

$$LD = \frac{3s}{m} \quad \text{Equação 31}$$

Onde *s* é o desvio padrão de vinte leituras consecutivas do branco e *m* é o coeficiente angular obtido da curva analítica de calibração. Se quisermos converter os sinais de absorbância, obtidos em unidades de concentração, (mg L⁻¹) deve-se utilizar a equação de regressão linear da curva de calibração [76].

Para se calcular o desvio padrão utiliza-se a Equação 31.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Equação 32

As Equações 32 e 33 foram aplicadas no estudo de forma a obter, respectivamente, a quantidade de corante adsorvida e o percentual de remoção de corante pelos adsorventes.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V$$

Equação 33

$$\% \text{ Remoção} = 100 \cdot \frac{(C_0 - C_f)}{C_0}$$

Equação 34

Onde, q é a quantidade de corante adsorvida pelo bioissorvente (mg g^{-1}); C_0 é a concentração inicial da solução de corante em contato com o adsorvente (mg L^{-1}); C_f é a concentração do corante (mg L^{-1}) após a adsorção; V é o volume de solução de corante (L) em contato com o bioissorvente e m é a massa (g) do bioissorvente.

4.7 CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE CORANTES DE UM EFLUENTE SINTÉTICO

Como forma de avaliar a capacidade de remoção do adsorvente empregado no presente trabalho, foi simulado um efluente contaminado por corantes comumente empregados no tingimento de tecidos. Em pH 7 dois efluentes com diferentes concentrações foram preparados utilizando seis diferentes corantes representativos bem como seus auxiliares químicos, conforme a Tabela III:

Tabela III. Composição química do efluente simulado.

Corantes	Concentração (mg L⁻¹)	
	Efluente A	Efluente B
Violeta Cristal ($\lambda_{M\acute{A}X}$ 583 nm)	10,0	20,0
Vermelho Reativo 120 ($\lambda_{M\acute{A}X}$ 535 nm)	2,0	5,0
Laranja Reativo 16 ($\lambda_{M\acute{A}X}$ 489 nm)	2,0	5,0
Amarelo Brilhante Cibacron 3G-P ($\lambda_{M\acute{A}X}$ 402 nm)	2,0	5,0
Azul Brilhante Remazol ($\lambda_{M\acute{A}X}$ 594 nm)	2,0	5,0
Vermelho Vilmafix RR-2B ($\lambda_{M\acute{A}X}$ 505 nm)	2,0	5,0
Auxiliares Químicos		
Na ₂ SO ₄	25,0	25,0
NaCl	25,0	25,0
Na ₂ CO ₃	20,0	20,0
CH ₃ COONa	50,0	50,0
Dodecil Sulfato de Sódio	50,0	50,0
pH*	7,0	7,0

*O pH da solução foi ajustado com 0.1 mol L⁻¹ de HCl, 0.1 mol L⁻¹ NaOH ou ambos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A curva de adsorção/dessorção de N₂ nos forneceu as seguintes propriedades: área superficial (S_{BET}) de $1,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume total de poro de $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. A Figura 5 apresenta a distribuição do tamanho de poro do biossorvente CA.

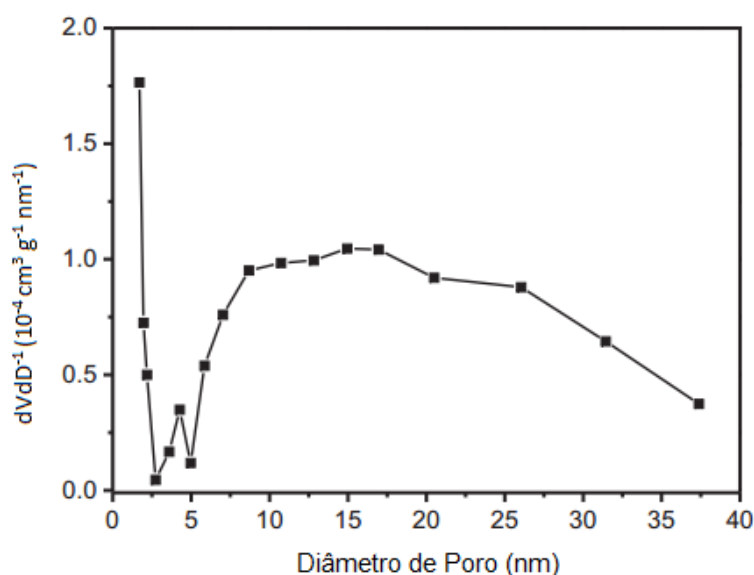


Figura 5. Distribuição do tamanho de poro do biossorvente CA, obtido pelo método BJH.

Ao avaliarmos a Figura 5 fica visível que a região de mesoporos varia de 2,7 a 37 nm. A baixa área superficial desse biossorvente coincide com outros materiais celulósicos a base de lignina, já estudados anteriormente [103,104], porém a grande distribuição de poros na região de mesoporos facilitará a adsorção do corante VC no poros do CA – o corante VC tem um comprimento máximo longitudinal de $13,3 \text{ \AA}$ (1,33 nm).

A Figura 6 mostra o perfil termogravimétrico do CA. De $25,5^\circ$ a $844,5^\circ\text{C}$ a massa residual final é de 10,9%. Dois picos de decomposição ($55,7^\circ\text{C}$ e $318,5^\circ\text{C}$) são proeminentes na curva de DTG para o CA. Baseado na curva de DTG, três regiões estão presentes na curva TGA do CA. A perda de massa de 13,9% é atribuída as moléculas de água. A umidade do CA é grande se comparado a

adsorventes inorgânicos [105,106], no entanto, essa umidade corresponde à média dos materiais celulósicos a base de lignina [103].

A perda de massa de 58,8% (233,2°C – 375,6°C) que é atribuída a decomposição da lignina e da celulose é também observado.

Finalmente uma perda de massa de 16,4% (375,6°C – 844,4°C) que pode ser atribuída à degradação da lignina [107,108] é observada.

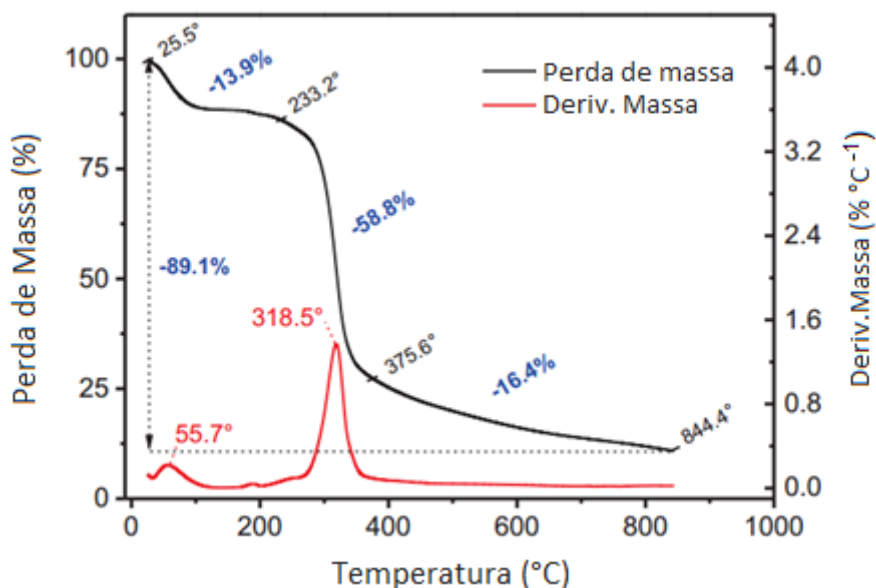


Figura 6. Perfil termogravimétrico (TGA e DTG) para o CA.

As Figura 7 e 8 mostram as imagens de MEV, em diferentes ampliações, do CA. As imagens mostram que a fibra de CA tem rugosidade e semelhanças a uma flor aberta. De forma geral, a imagem de MEV para o CA é idêntica a de materiais ligno-celulósicos [101,104].



Figura 7. Imagens de MEV do adsorvente CA (ampliação 350x)

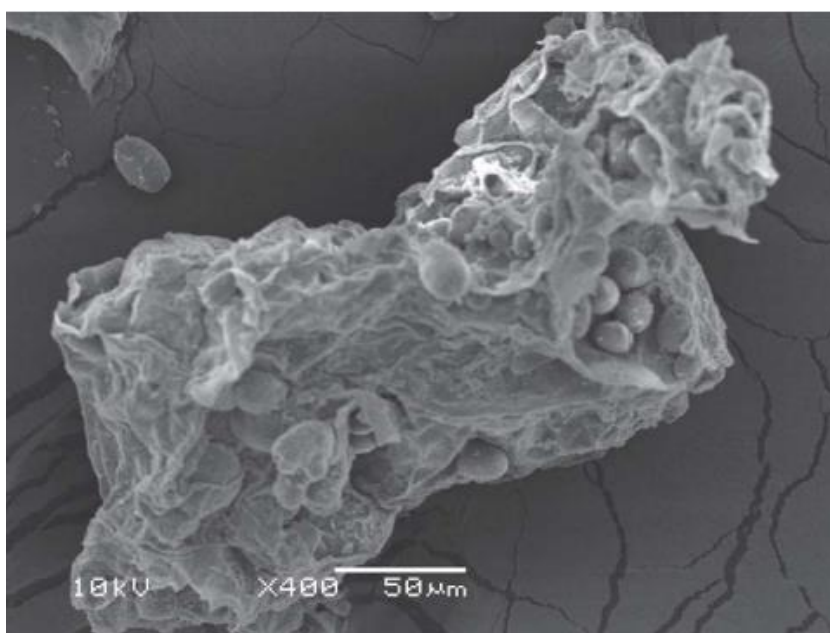


Figura 8. Imagens de MEV do adsorvente CA (ampliação 400x)

Para identificar os grupos funcionais presentes no CA funcionais, foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A Figura 9 mostra o espectro FTIR para o CA. Ao analisarmos o espectro podemos verificar: uma banda forte em 3287 cm^{-1} característica de grupamento O-H [104,108]; uma banda menor e afiada em 2920 cm^{-1} correspondente ao estiramento CH_2 [104]; uma banda em 1732 cm^{-1} atribuída a

grupos carbonila do ácido carboxílico [104]; uma banda média e afiada em 1586 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico da banda CO_2 ; pequenas bandas em 1522 cm^{-1} e 1439 cm^{-1} que são atribuídas aos modos de anel do anel aromático [104,108]; uma pequena banda em 1361 cm^{-1} atribuída à flexão OH [104,108]; uma banda em 1290 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-O de fenóis e uma banda em 1014 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-O da celulose [104,108]. Isso significa que a maioria dos grupos funcionais do CA são O-H (fenóis e álcoois), C=O de ácidos carboxílicos, anéis aromáticos, C-O (fenóis e álcoois) e C-H (aromáticos e cadeias alifáticas). Não pode-se aferir a todos esses grupos funcionais a adsorção do corante VC, mas podemos presumir que parte desses grupos ajudam na adsorção do corante.

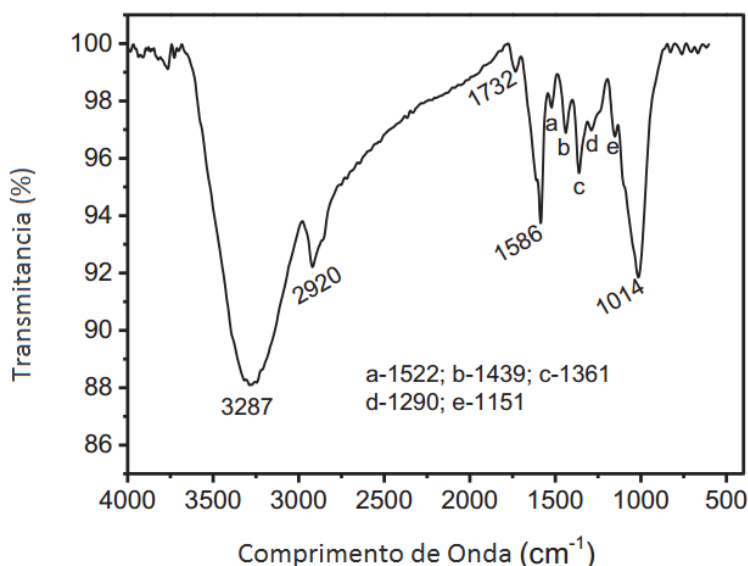


Figura 9. Espectro FTIR para o CA. Os números dentro do gráfico correspondem às bandas mais expressivas em cm^{-1} .

5.2 POTENCIAL DE CARGA ZERO

O pH_{pzc} revela a característica da superfície do material, pois quando o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ a superfície do material apresenta uma carga líquida positiva, e quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ tem uma carga líquida negativa, a qual favorece a adsorção de corantes catiônicos [78], sendo o caso do corante VC, objeto de estudo desse trabalho.

Para estimar o pH_{pzc} , construiu-se um gráfico pH_i versus ΔpH ($pH_i - pH_f$), onde pH_i e pH_f correspondem, respectivamente, ao pH inicial das soluções de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e o pH final das soluções de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ após contato com o CA, ambas medidas após 48 horas, a primeira após descanso e a segunda sob agitação constante em contato com o bioissorvente.

Os resultados calculados indicam um valor de pH_{pzc} igual a 6,40 para o CA. Valores de pH abaixo desse valor tornam a superfície do material carregada positivamente e, valores de pH acima desse valor, tornam a superfície do bioissorvente carregada negativamente o que favorece a adsorção de corantes catiônicos. Portanto, a bioissorção do corante VC irá ocorrer quando a superfície do bioissorvente estiver carregada negativamente. A interação eletrostática de CA ocorre em pH maiores que 6,40. Para o resto do trabalho experimental fixou-se o pH da solução de VC em 7,00 (valor acima do pH_{pzc}), pela maior praticidade na preparação das soluções, sem perdas na capacidade de adsorção.

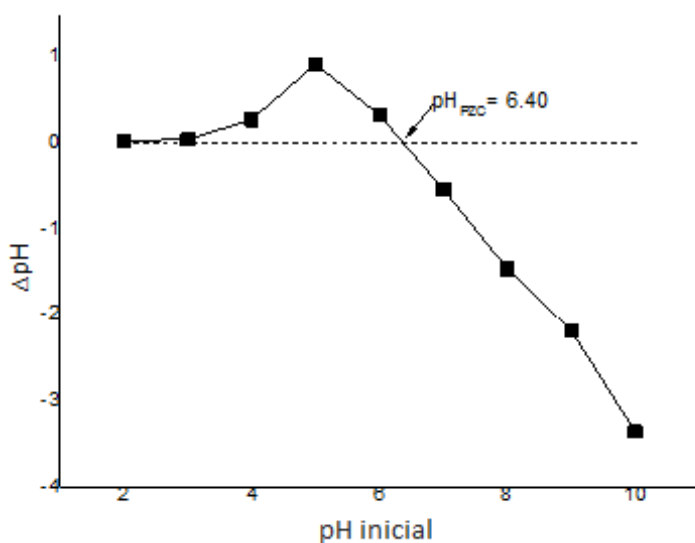


Figura 10. Curva para obtenção do pH_{pzc} em NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, após 48 horas sob agitação constante para o bioissorvente CA.

5.3 DOSAGEM DE ADSORVENTE

Para estudar a influência da dosagem do bioissorvente na remoção do corante VC em solução aquosa foi utilizado variadas massas do CA (entre 10 e 200 mg) com volume e a concentração inicial do corante em 25 mL e 100 mg L^{-1} , respectivamente.

A maior quantidade de corante removido foi obtida para pelo menos 100,0 mg do bioissorvente. Para quantidade de bioissorvente maiores a esse valor o percentual de remoção permaneceu constante. O aumento acentuado, verificado entre 10 e 50 mg, pode ser atribuído ao aumento na área superficial de bioissorvente onde há o aumento de sítios de adsorção disponíveis para o processo, como relatado anteriormente em diversos trabalhos [80,81,82,83].

Ao analisarmos a diminuição na capacidade de adsorção à medida que a aumentamos a massa do bioissorvente pode-se inferir duas coisas. Em primeiro lugar, haverá uma instauração de sítios de adsorção visto que tanto volume quanto a concentração do adsorvato são mantidas constantes. Além disso, a diminuição na capacidade de adsorção pode ser devido a agregação de partículas, devido a grande massa de bioissorvente utilizada a medida que o estudo avança. Isto acarreta uma diminuição na área total da superfície do adsorvente e um aumento no comprimento do caminho difusional [84].

Dessa forma, foi fixada uma massa de 100 mg de CA no decorrer de todo o estudo pois ela corresponde a quantidade mínima de bioissorvente necessário para uma remoção eficiente do corante VC.

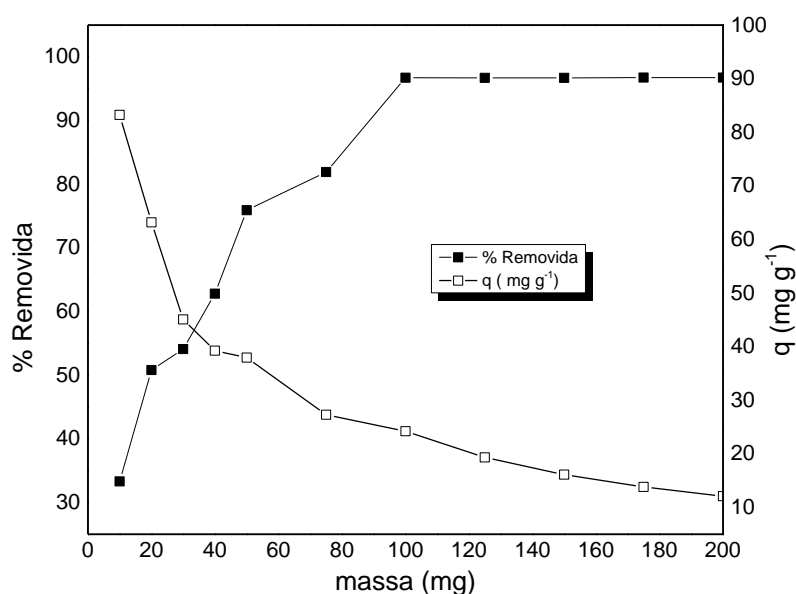


Figura 11. Efeito da massa do bioissorvente sobre o percentual e quantidade adsorvida do corante VC usando CA como bioissorvente.

5.4 EFEITO DA ACIDEZ NA ADSORÇÃO

Um dos principais fatores nos estudos de adsorção é o efeito da acidez no meio [79,80]. O pH do meio interfere no mecanismo de adsorção, alterando a capacidade de adsorção dos bioadsorventes, devido a uma possível competição entre espécies protônicas presentes no meio e ao corante catiônico estudado, pelos sítios ativos do bioadsorvente.

O efeito do pH na capacidade de adsorção do corante VC no bioadsorvente CA foi investigado variando-se o pH na faixa de 2,0 a 10,0, utilizando uma concentração de 50 mg L⁻¹ de VC e 100 mg do bioadsorvente CA em cada pH testado, em ensaios em triplicata de 90 minutos.

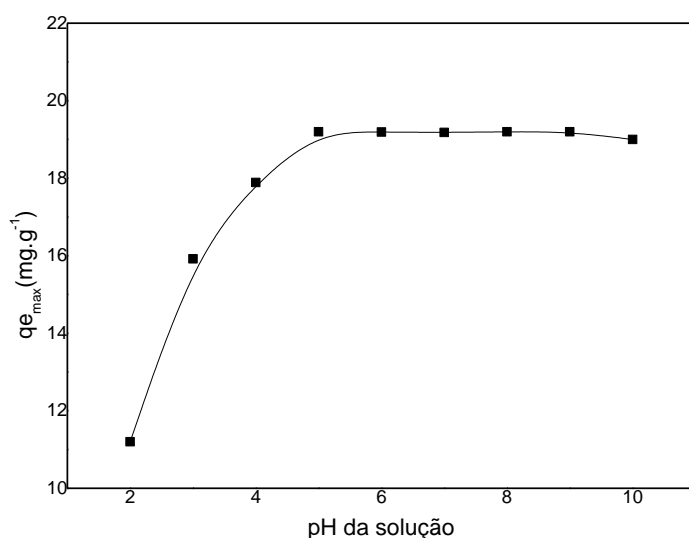


Figura 12. Efeito do pH na capacidade de adsorção de 50 mg L⁻¹ de VC em 100 mg de CA durante 90 min (capacidade de adsorção)

Ao analisarmos a Figura 12 podemos verificar que o $q_{e_{max}}$ variou entre 11 e 19 mg g⁻¹, o que nos dá um percentual de remoção, calculado pela Equação 33, entre 78 a 95%.

Podemos verificar que, a partir do pH 6,0, ocorre uma saturação na capacidade de adsorção do VC, que não altera-se, mesmo em pH alcalino. O $q_{e_{max}}$ fixa-se em valores próximos a 19,0 mg g⁻¹ o que corresponde a 95% de remoção. A análise em conjunto do pH_{pzc} torna-se importante nesse momento

pois, para valores de pH abaixo do pH_{pzc} a superfície do biossorvente apresentará carga líquida positiva o que não será benéfico para a adsorção. Bem como para valores de pH acima do pH_{pzc} a superfície do CA apresentará uma carga líquida negativa o que irá beneficiar a adsorção do corante catiônico VC.

Ao considerarmos o valor de pH_{pzc} de 6,40, sabemos que em soluções com pH abaixo desse valor os sítios ácidos do biossorvente estarão protonados o que dificultará a adsorção de um corante catiônico. Logo, para soluções de adsorvato com pH variando entre 5,0 e 6,38, nesse caso em específico, a interação não será devido a esses grupamentos protonados e sim com outros grupos como anéis aromáticos e carbonilas presentes na composição do biossorvente.

Para pH 2,0, pode-se perceber que há um $qe_{máx}$ próximo de 11 mg g⁻¹ o que nos dá um percentual de remoção em torno de 78%, alto se avaliarmos a carga líquida positiva do adsorvente. Dessa forma, podemos inferir que tal adsorção pode ser devido a interação entre anel aromático e por ligações de hidrogênio presentes no VC com a superfície positiva do biossorvente estudado. Essa última contribuição talvez não seja tão significativa visto que, ao elevarmos o pH o percentual de remoção aumenta, mesmo com a desprotonação dos nitrogênios do corante, ou seja, sem interações entre corante e biossorvente por ligações de hidrogênio.

A medida que o pH aumenta (começando do pH 2,0 até 5,0) há um aumento de 13% na capacidade de adsorção e isso pode ser devido a interações de grupos hidroxila na superfície do biossorvente com os nitrogênios não protonados do corante. Com o pH estabilizado em 5,0 e acima disso, não há mudança na capacidade de adsorção ocorrendo uma saturação até valores de pH próximo à 14,0 visto que não há mudança na estrutura molecular do corante VC dentro dessa faixa de pH. Dessa forma o estudo foi todo realizado em pH neutro visto a maior praticidade na preparação das soluções sem perdas na capacidade de adsorção do sistema.

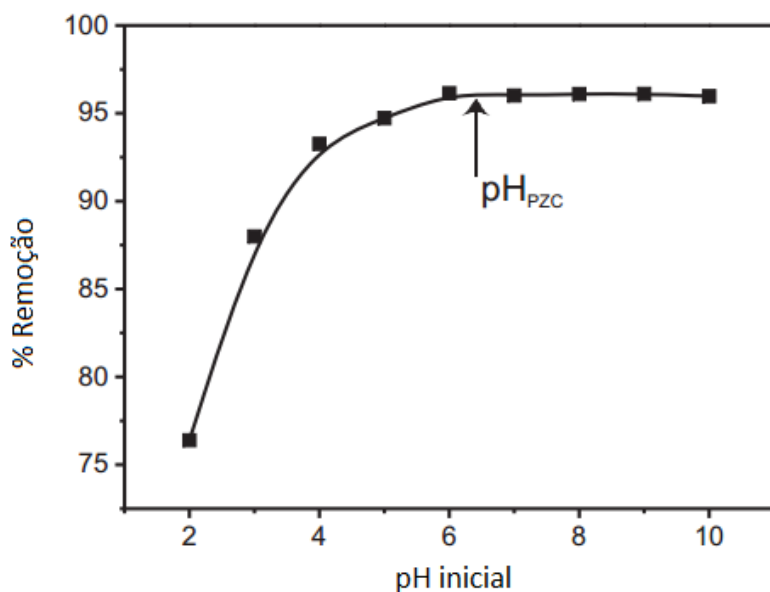


Figura 13. Efeito do pH na capacidade de adsorção de 50 mg L^{-1} de VC em 100 mg de CA durante 90 min (percentual de remoção).

5.5 ESTUDOS CINÉTICOS

O estudo da cinética de adsorção averiguou o comportamento experimental da capacidade de adsorção do adsorvente em função do tempo de contato com o adsorvato, sendo que todos os experimentos foram realizados em triplicata afim de se estabelecer precisão e confiabilidade nos dados obtidos.

Esse estudo fornece importantes informações a respeito dos mecanismos de adsorção sendo que, no estudo em questão, os ajustes nos modelos cinéticos foram realizados utilizando equações não lineares, devido ao fato de que os erros associados a cada ponto experimental nem sempre podem ser linearizados. Sendo assim, equações linearizadas podem gerar dados divergentes daqueles obtidos experimentalmente [85,86].

Os modelos cinéticos citados na revisão bibliográfica deste trabalho foram testados afim de encontrar o que mais se aproximasse do comportamento experimental no que se refere a cinética de adsorção.

Para realizar o estudo da cinética de adsorção variou-se o tempo de contato de adsorção mantendo-se as condições otimizadas de pH (7,0) e dosagem (100 mg), utilizando duas concentrações iniciais diferentes de corante, 50 e 100 mg L^{-1} .

Para comparar os modelos testados dois parâmetros foram utilizados: o coeficiente de determinação (R^2) e o F_{error} , que compara, ponto a ponto, as diferenças entre os dados experimentais e os obtidos pelo modelo cinético, sendo que, quanto menor esse valor mais ajustado será o modelo (mais próximos serão q experimental e q teórico).

É importante frisar que o coeficiente de determinação nos dá informações sobre a forma pela qual uma variável é explicada pela outra, ou seja, quanto mais próximo da unidade o valor do coeficiente de determinação maior será a qualidade do ajuste obtido. A Tabela IV estrutura os parâmetros obtidos.

Tabela IV. Parâmetros cinéticos para remoção do VC usando CA, utilizando 100 mg de adsorvente, pH 7,0 a 298 K.

Modelo Cinético	C₀ (50 mg L⁻¹)	C₀ (100 mg L⁻¹)
Pseudo Primeira Ordem		
k_1 (min ⁻¹)	0,2154	0,4298
q_e (mg g ⁻¹)	11,61	23,80
$t_{1/2}$ (min)	3,218	1,613
R^2_{adj}	0,9676	0,9843
R^2	0,9694	0,9851
F_{error}	0,5307	0,6988
Pseudo Segunda Ordem		
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0308	0,0398
q_e (mg g ⁻¹)	12,05	24,29
$t_{1/2}$ (min)	2,694	1,034
R^2_{adj}	0,9993	0,9996
R^2	0,9993	0,9996
F_{error}	0,0747	0,1019
Ordem Geral		
k_N [h ⁻¹ .(g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹]	0,0236	0,0316
q_e (mg g ⁻¹)	12,14	24,37
$t_{1/2}$ (min)	2,641	0,9791
n	2,1313	2,1000
R^2_{adj}	0,9996	0,9997
R^2	0,9996	0,9997
F_{error}	0,0619	0,0921
Difusão Intra-partícula		
$k_{id,2}$ (mg g ⁻¹ min ^{-0,5}) ^a	0,0744	0,1573

^a segundo estágio

Como pode ser verificado na Tabela III o modelo de Ordem Geral foi o modelo cinético no qual os dados mais se ajustaram apresentando os menores valores da F_{error} , R^2_{adj} e do R^2 , para ambas concentrações iniciais (50 e 100 mg L⁻¹). Quanto menor for o valor do F_{error} , menor será a diferença entre o valor de q calculado pelo modelo com relação ao q medido experimentalmente. Além desse parâmetro o coeficiente de determinação do modelo de Ordem Geral também foi o que melhor descreveu o processo experimental, lembrando que o R^2 está associado às diferenças de cada ponto individual com relação à média ajustada da curva.

Para efeito de comparação o valor de cada F_{error} dos modelos foi dividido pelo menor F_{error} a fim de se obter a relação F_{error} . Os valores da relação de F_{error} do modelo cinético de primeira ordem variaram 8,57 e 7,59 enquanto que a variação para o modelo cinético de segunda ordem variaram 1,21 e 1,11, respectivamente, para as concentrações de 50 e 100 mg L⁻¹.

De acordo com o modelo cinético de ordem geral a ordem de um processo de adsorção deve tender ao comportamento de uma reação química onde a ordem de reação é determinada experimentalmente e não pré-determinado por um modelo [98,99].

A tabela IV apresenta outro parâmetro útil, trata-se da meia vida $t_{1/2}$. A meia vida é o tempo necessário para se alcançar 50% do q_e (quantidade adsorvida no equilíbrio). Os valores de $t_{1/2}$ foram obtidos pela interpolação dos gráficos obtidos pelos modelos cinéticos e somente a meia vida do modelo de ordem geral é importante, pois foi esse modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais. Ao avaliarmos a tabela IV pode-se verificar que a cinética de biossorção é mais rápida para 100 mg L⁻¹ do que para 50,0 mg L⁻¹ de corante. Essa informação nos dá um dado importante: a cinética de biossorção do VC é controlada por difusão, onde a cinética de adsorção é mais rápida quanto maior a concentração do adsorvato [100].

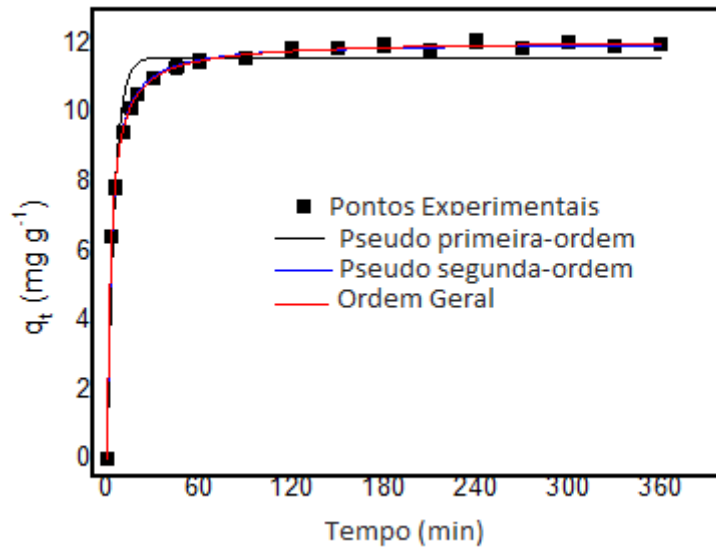


Figura 14. Modelos cinéticos para a adsorção do VC com concentração inicial de 50 mg L⁻¹ utilizado CA.

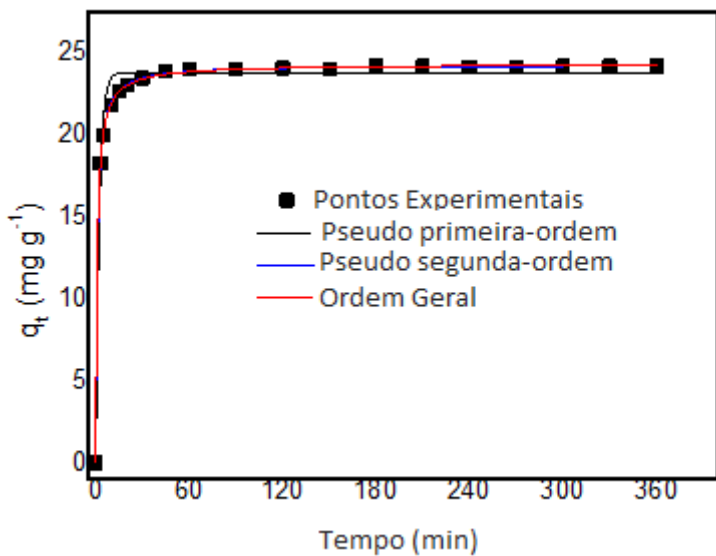


Figura 15. Modelos cinéticos para a adsorção do VC com concentração inicial de 100 mg L⁻¹ utilizado CA.

O efeito da resistência à transferência de massa da ligação entre corante e biossorvente foi investigado usando o modelo de difusão intra-partícula (Figuras 16 e 17).

O k_{id} (mg g⁻¹ min^{-0.5}), a constante de difusão intra-partícula, pode ser obtida a partir da inclinação do gráfico de q_t (captado a qualquer momento, mg g⁻¹) versus a raiz quadrada do tempo. As Figuras 14 e 15 mostram os gráficos de q_t

contra $t^{1/2}$, com multilinearidade para o corante VC usando CA como adsorvente.

Mais do que uma etapa de bioadsorção é necessária para descrever a bioadsorção de um adsorvato em um dado bioadsorvente, e é por isso que os gráficos apresentam três regiões lineares de bioadsorção do VC no CA.

A primeira região linear, que é a mais rápida, descreve o processo pelo qual as moléculas de corante se difundem na superfície do bioadsorvente [101, 102]. A segunda região, que é o processo mais lento, descreve a difusão intra-partícula [101,102]. Já a terceira região linear, que é obtida após o equilíbrio [101,102], é devida a difusão através dos poros menores.

Do primeiro ponto da terceira região, pode-se aferir o tempo mínimo de contato entre VC com o bioadsorvente para alcançar o equilíbrio foi de 60 min, interpolando a curva de ajuste o valor aferido indicou exatos 63,52 min, para o estudo em questão, como tempo necessário para se atingir 95% de q_e a uma concentração de 50 mg L^{-1} . 90 min foi tomado como tempo de contato para outros estudos de bioadsorção do referido trabalho. O tempo de contato foi elevado em 30 min a fim de assegurar que o equilíbrio tenha sido atingido mesmo em concentrações mais elevadas do corante VC.

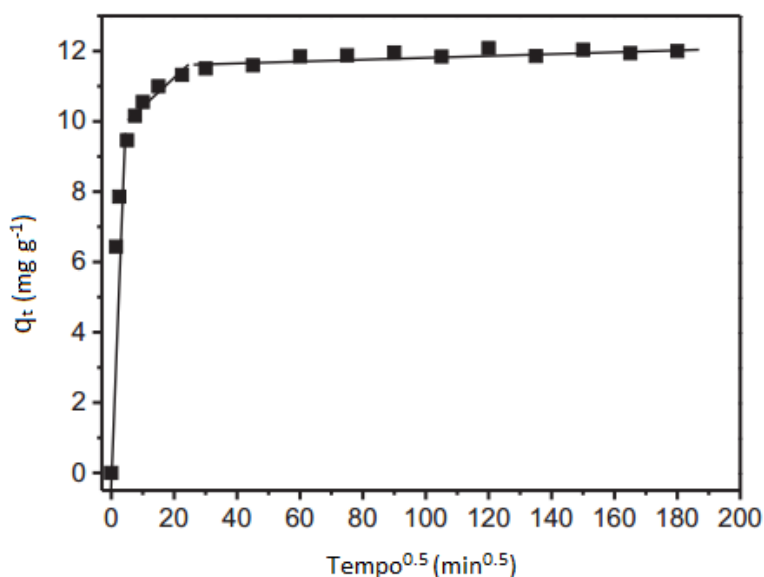


Figura 16. Modelo cinético de difusão intra-partícula para adsorção do VC com concentração inicial de 50 mg L^{-1} utilizado CA.

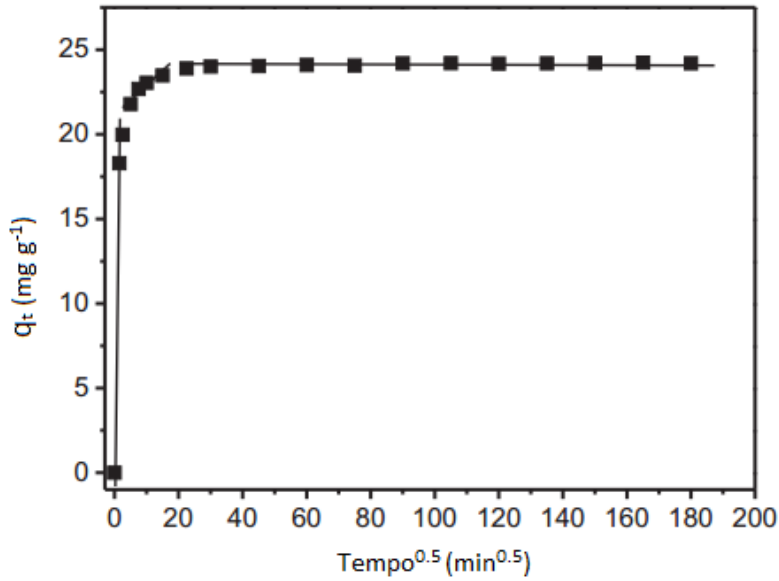


Figura 17. Modelo cinético de difusão intra-partícula para adsorção do VC com concentração inicial de 100 mg L⁻¹ utilizado CA.

5.6 ESTUDOS DE EQUILIBRIO

Uma isoterma de adsorção retrata a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvida pelo biossorvente (q_e) com a concentração do adsorvato remanescente (C_e) na solução após atingir o equilíbrio. Existem inúmeras equações que analisam os dados de equilíbrio experimentais da adsorção. Os parâmetros obtidos a partir dos modelos de equilíbrio nos dão informações valiosas sobre o mecanismo de adsorção, propriedades de superfície e afinidade adsorvente-adsorvato. No estudo em questão, os modelos de Langmuir [29], Freudlich [27] e Liu [31] foram testados.

As isotermas de adsorção foram investigadas utilizando uma faixa de temperatura entre 288 a 328 K, juntamente com as condições já otimizadas de dosagem, pH e tempo de agitação.

Como base no F_{error} , o modelo de Liu se mostrou o melhor modelo de isoterma em todas as temperaturas estudadas e isso significa que o ajuste q pelo modelo de isoterma de Liu foi o mais próximo do q medido experimentalmente. Os modelos de Langmuir e Freudlich não se mostraram aceitáveis apresentando valores de F_{error} que variam de 7,00 a 7,71 (para

Langmuir) e 10,03 a 18,79 (para Freundlich) vezes maiores do que os obtidos pelo modelo de Liu. Além disso, corrobora o fato do coeficiente de determinação ajustado mostrar-se mais próximo da unidade também para o modelo de isoterma de Liu.

A quantidade máxima $Q_{MÁX}$ de adsorção do corante VC pelo adsorvente CA foi de 95,98 mg g⁻¹ a 328 K.

Tabela V. Parâmetros para isotermas de adsorção para remoção do VC usando CA, utilizando 100 mg de adsorvente, pH 7,0 e 90 min de tempo de contato, com variação de temperatura conforme mostrado abaixo.

Isoterma	288 K	298 K	308 K	318 K	328 K
Langmuir					
$Q_{MÁX}$ (mg g ⁻¹)	75,19	77,85	78,38	80,15	78,50
K_L (L mg ⁻¹)	0,0950	0,0848	0,0800	0,0768	0,0838
R^2_{adj}	0,9926	0,9935	0,9919	0,9927	0,9870
F_{error}	2,1422	2,1296	2,3206	2,3584	3,0576
Freudlich					
K_F (mg g ⁻¹). (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	18,60	17,50	18,17	16,36	17,07
n_F	3,6065	3,3981	3,4629	3,1863	3,3111
R^2_{adj}	0,9565	0,9579	0,9630	0,9687	0,9734
F_{error}	5,2183	5,4385	4,9524	4,8872	4,3825
Liu					
$Q_{MÁX}$ (mg g ⁻¹)	83,88	86,88	89,72	92,92	95,98
K_g (L mg ⁻¹)	0,0702	0,0621	0,0556	0,0493	0,0444
n_L	0,7546	0,7670	0,7327	0,7348	0,6700
R^2_{adj}	0,9998	0,9998	0,9996	0,9998	0,9997
F_{error}	0,2776	0,3097	0,5358	0,3269	0,4370

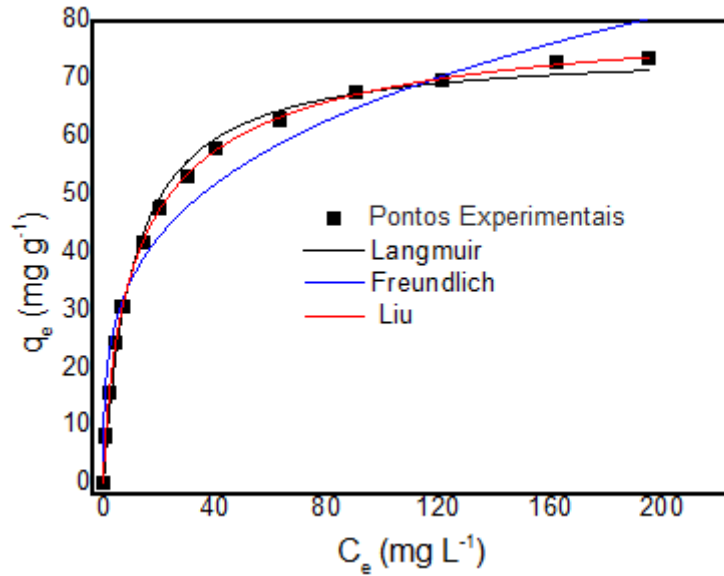


Figura 18. Isoterma de adsorção a 288 K do CA em VC em processo de batelada com dosagem do bioissorvente de 100,0 mg, pH 7,0 e um tempo de contato de 90 min.

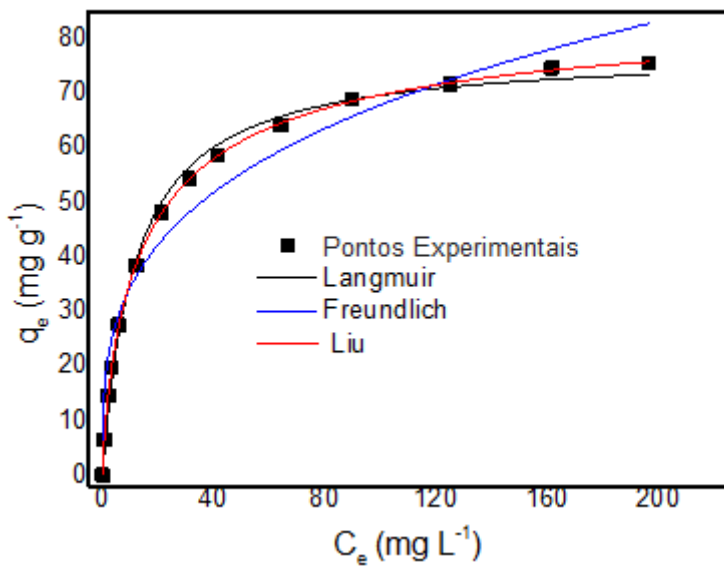


Figura 19. Isoterma de adsorção a 298 K do CA em VC em processo de batelada com dosagem do bioissorvente de 100,0 mg, pH 7,0 e um tempo de contato de 90 min.

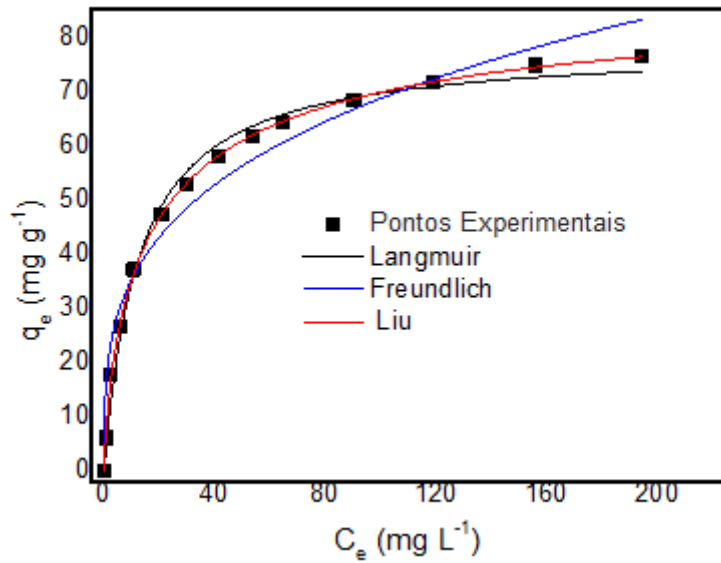


Figura 20. Isotherma de adsorção a 308 K do CA em VC em processo de batelada com dosagem do bioissorvente de 100,0 mg, pH 7,0 e um tempo de contato de 90 min.

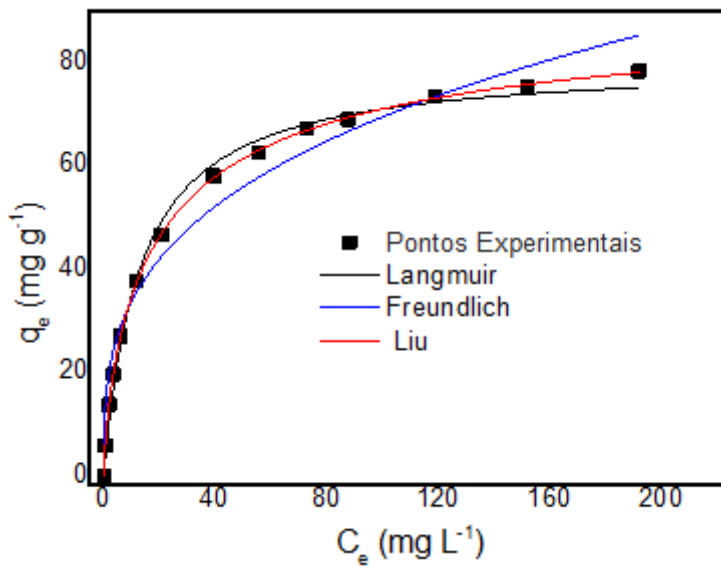


Figura 21. Isotherma de adsorção a 318 K do CA em VC em processo de batelada com dosagem do bioissorvente de 100,0 mg, pH 7,0 e um tempo de contato de 90 min.

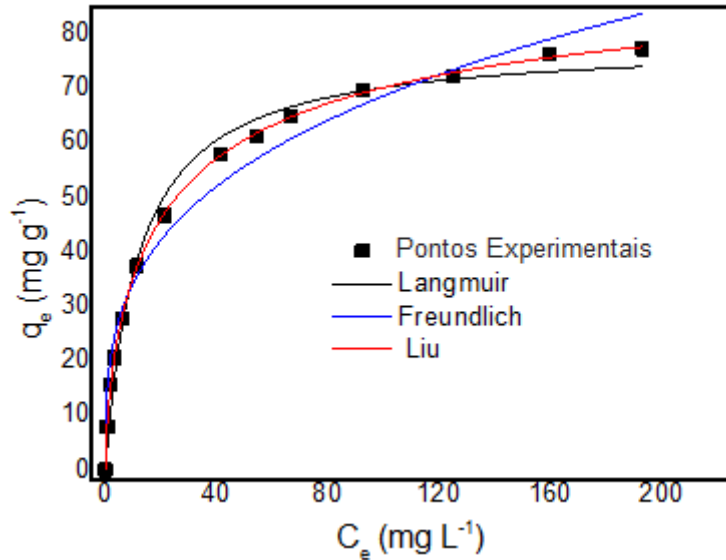


Figura 22. Isotherma de adsorção a 328 K do CA em VC em processo de batelada com dosagem do biossorvente de 100,0 mg, pH 7,0 e um tempo de contato de 90 min.

A Tabela VI mostra a capacidade máxima de adsorção de alguns adsorventes frente ao corante VC.

Tabela VI. Comparação da capacidade máxima de adsorção de diferentes adsorventes frente ao corante VC.

Adsorvente	Temp. (K)	Q _{MÁX} (mg g ⁻¹)	Referência
Casca de Laranja	303	14,30	[87]
Casa de Ovo	293	70,03	[88]
Casca de Arroz modificada com NaOH	293	44,87	[89]
Coroa do abacaxi em pó	293	78,22	[90]
Semente de seringueira	303	23,81	[91]
<i>Red Mud</i>	298	60,50	[92]
Casca de melancia (ativada com HCl)	298	104,76	[93]
Casca do Pepino	298	33,22	[94]
Casca do Pepino (ativada com H ₂ SO ₄)	298	35,33	[94]
Caroço de abacate (presente estudo)	328	95,98	

5.7 ESTUDOS TERMODINÂMICOS

Alguns parâmetros termodinâmicos como a variação de entropia (ΔS°) e de entalpia (ΔH°) bem como a mudança da energia livre de Gibbs (ΔG°) podem ser relacionados com o processo de adsorção e são definidos pelas equações mostradas abaixo:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \text{Equação 35}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K) \quad \text{Equação 36}$$

Combinando-se as Equações 35 e 36, obtém-se a Equação 37:

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{Equação 37}$$

Onde T é a temperatura absoluta em (Kelvin); R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e K é a constante de equilíbrio de adsorção na qual a isoterma se ajusta, no caso do presente trabalho a isoterma de Liu.

Tabela VII. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante VC no biossorvente CA utilizando 100 mg de adsorvente, tempo de contato de 90 min e pH 7,0 em cinco faixas de temperatura distintas

	Temperatura (K)				
	288	298	308	318	328
K_g (L mg ⁻¹)	2,86.10 ⁻⁴	2,53.10 ⁻⁴	2,26.10 ⁻⁴	2,01.10 ⁻⁴	1,81.10 ⁻⁴
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	- 24,57	- 25,12	- 25,68	- 26,20	- 26,74
ΔS° (J K ⁻¹ mol ¹)	-	54,08	-	-	-
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-	-9,01	-	-	-
R^2_{adj}	-	0,9993	-	-	-

Os resultados termodinâmicos são mostrados na Tabela VII onde, os valores de entropia (ΔS°) e entalpia (ΔH°), são calculados a partir da inclinação e interseção do gráfico linear de $\ln(K)$.

O coeficiente de determinação ajustado com um valor próximo da unidade, indica que os valores de entropia e entalpia calculados para o biossorvente são fidedignos.

A magnitude de entalpia para remoção do VC pelo CA corresponde a uma adsorção física, isso porque a magnitude de entalpia é usada para classificar interações adsorvente-adsorvato onde, geralmente, adsorções físicas apresentam entalpias abaixo dos 20 kJ mol⁻¹ [95]

O valor negativo da entalpia revela que a adsorção seguiu um processo exotérmico. Quando analisamos os valores negativos de ΔG° pode-se aferir que o processo de adsorção do corante VC pelo biossorvente CA é espontâneo e favorável para todas as temperaturas estudadas. Já valores positivos de ΔS° indicam um incremento na aleatoriedade na interface sólido-líquido, com isso as moléculas de água coordenadas são deslocadas pelas moléculas do corante fazendo com que haja um aumento na entropia translacional maior do que aquela perdida pelas moléculas de corante durante a adsorção, levando um crescimento na aleatoriedade da interação adsorvente-adsorvato [96,97]

A medida que aumentamos a temperatura há um aumento na capacidade máxima de adsorção e isso pode ser devido a um aumento na capacidade das moléculas do corante de transpassar as estruturas porosas do biossorvente assim como em um aumento da mobilidade das mesmas.

5.8 EFLUENTE SIMULADO DE INDÚSTRIA TEXTIL

Dois efluentes simulados com diferentes concentrações foram utilizados para investigar a utilidade do CA para o tratamento de efluentes têxteis industriais. A Figura 24 e 25 mostram, respectivamente, os espectros dos efluentes A e B tratados e não tratados que foram registrados dentro do intervalo de 250 a 800 nm no espectrofotômetro UV-VIS.

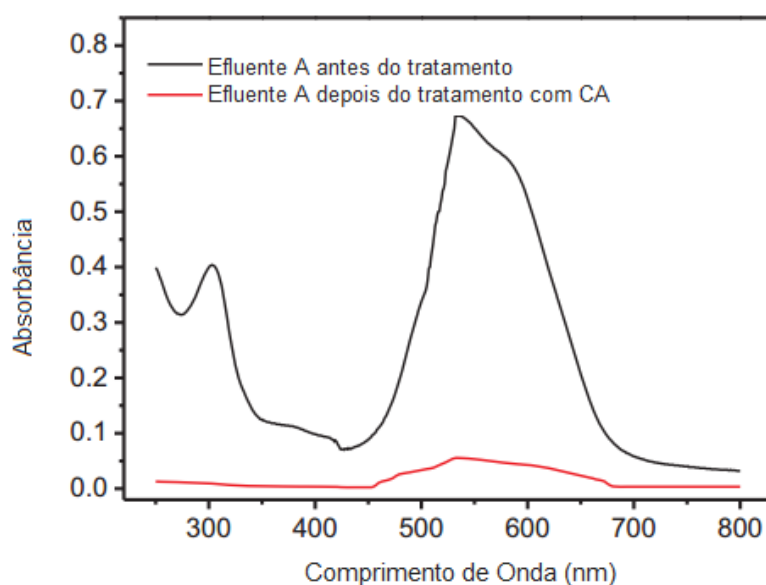


Figura 23. Espectro do Efluente A antes e depois do tratamento com CA.

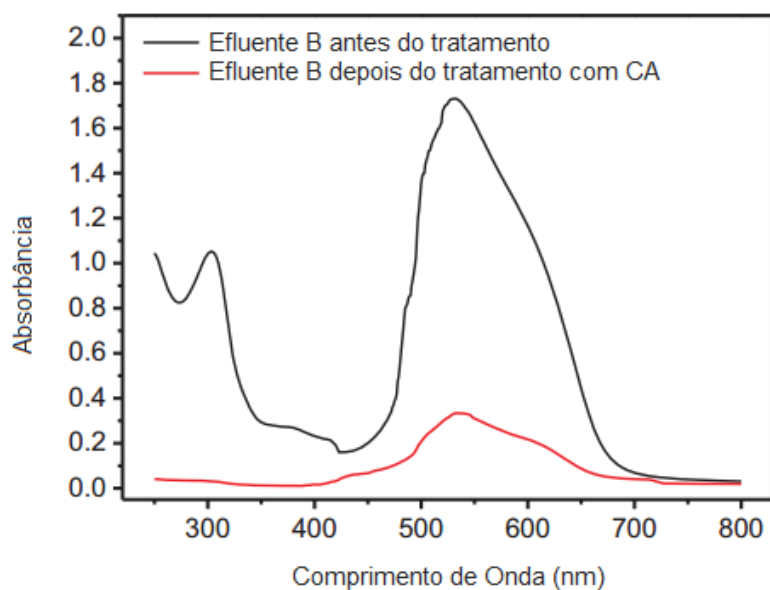


Figura 24. Espectro do Efluente B antes e depois do tratamento com CA.

A área sob a banda de absorção dá o percentual da mistura de corantes removidos dos efluentes simulados. Os percentuais de remoção da mistura de corantes usando CA são de 92,9% (Efluente A) e 84,4% (Efluente B). Dessa forma o CA mostrou bons resultados na remoção de corantes em águas residuais que simulam efluentes da indústria têxtil, diminuindo a gravidade que esses efluentes reais podem gerar se descartados sem o correto tratamento.

6. CONCLUSÕES

O Brasil, como um grande produtor de *commodities*, possui uma extensa lista de possíveis bioissorventes que, ao invés de serem descartados, poderiam se tornar objeto de pesquisa. Um dos exemplos é o abacate. Uma fruta comercializada mundialmente e em todo Brasil, possuindo alta disponibilidade e baixo custo

Com o intuito de verificar a possibilidade de usar tal matéria prima para o tratamento de resíduos aquosos o caroço de abacate (CA), sem qualquer tipo de tratamento químico, foi utilizado para remover o corante VC de soluções aquosas. Alguns parâmetros, que poderiam influenciar a adsorção do corante, tais como: pH inicial da solução, tempo de contato, concentração inicial do corante e temperatura foram investigados, assim como a eficiência do CA no tratamento de efluentes que simularam águas residuais de indústrias têxteis.

Os dados da FTIR do CA mostraram diversos grupos orgânicos, tais como os carboxílicos, hidroxilos e aromáticos que podem ser responsáveis pela remoção do corante VC. As maiores capacidades de adsorção foram verificadas entre pH 6,0 e 10,0. Usando 100 mg de CA em 25 mL de VC o tempo de equilíbrio foi alcançado em 90 min.

A cinética de adsorção do corante VC no CA foi melhor descrita pelo modelo cinético de ordem geral. Para o estudo de isoterma, o modelo de Liu foi o que melhor explicou a bioissorção do corante VC pelo CA.

Como base nos parâmetros do modelo de isoterma de Liu a capacidade máxima de adsorção foi de 95,98 mg g⁻¹ a 328 K. O CA removeu 92,9% e 84,4%, respectivamente, dos efluentes simulados A e B.

Todas as caracterizações, estudos de isoterma, cinética e de otimização do processo foram importantes para mostrar que o CA, assim como outros resíduos agrícolas, podem ser utilizados com a mesma capacidade e, por vezes, mais eficiente ainda, do que os adsorventes comumente comercializados.

Esses resultados indicam que o CA pode ser utilizado como um bioissorvente adequado para a remoção do corante VC assim como para o tratamento de águas residuais, colaborando para a preservação do meio ambiente

7. TRABALHOS FUTUROS

A utilização do CA, como bioissorvente para o tratamento de corantes catiônicos, se mostrou bastante eficiente. Sua alta distribuição na região de mesoporos o torna um bioissorvente apropriado para retenção de moléculas maiores como é o caso do VC, objeto de estudo desse trabalho.

Como forma de aumentar o espectro de possíveis contaminantes frente os quais o bioissorvente poderia ser eficiente alguns métodos como: ativação química e carbonização a altas temperaturas podem, futuramente, serem realizados, assim como testes quanto a capacidade de remoção de outros contaminantes como metais pesados, fármacos e, até mesmo, outros tipos de corantes como os aniônicos ou os reativos.

É importante lembrar que o CA é um bioissorvente pouco explorado e o presente trabalho é o primeiro que utiliza tal bioissorvente em sua forma *in natura* para remoção do corante VC. Modificar sua estrutura tanto química como fisicamente se torna essencial sob o ponto de vista de sua utilidade quanto a remoção de efluentes mais complexos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lambrecht, R.; Adsorção do corante azul 5G em carvão ativado e em xisto retortado. Paraná: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, **2007**, p.99, Tese (Mestrado).
2. Bertolini T.C.R.; Fungaro D.A.; Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão, 3rd International Workshop | Advances in Cleaner Production, **2011**, 1, 10.
3. Vaghetti, J.C.P.; Zat, M.; Bentes, K.R.S.; Ferreira, L.S.; Benvenuti, E.V.; Lima, E.C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**,18, 376.
4. Harland, C.E.; *Ion Exchange Theory and Practice*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994.
5. Tango, J.S.; Turatti, J.M.; Óleo de Abacate. In: **ABACATE – cultura, matéria prima, processamento e aspectos econômicos**. Campinas: ITAL, 1992. p. 156-192.
6. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em <<http://www.fao.org/home/en/>>, acessado em setembro de 2014.
7. Elizalde-González, M.P.; Mattusch, J.; Peláez-Cid, A.A.; Wennrich, R.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2006**, 1, 9.
8. Y.-Y. Song, P.J. Barlow. *Food Chem.* **2004**, 88, 411.
9. Geissman, T.A.; Dittmar, H.F.K. *Phytochemistry*. **1965**, 4, 359.
10. Acemioglu, B. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 274, 371-379.
11. Guarantini, C.; Zanoni, M. *Quím. Nova*. **1999**, 23, 72.
12. Gregory, P. Classification of dyes by chemical structures. In: WARING, D., HALLAS, G. (eds) *The Chemistry and Application of Dyes: 1990*, Plenum Press, New York.
13. Rafii, F.; Hall, J.D.; Cerniglia, C.E. Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium* species from the human intestinal tract. **Food Chem. Toxicol.**, Oxford, v. 35, 897-901, **1997**.
14. Kang, S.F.; Liao, C.H.; Hung, H. *Journal Hazardous Materials*, v.65, 317-333, **1999**.

15. Zanoni, M.V.B.; Carneiro, P.A. O descarte dos corantes têxteis. *Química Nova*. v. 29, n. 174, 61–64, **2001**.
16. Clarke, E. A. e Anliker, R.; *Organic Dyes and Pigments*; O. Hutzinger (Ed.) in *Handbook of Environmental chemistry*, Vol. 3A, Springer Berlin.
17. Clarke, E. A. e Steinle, D.; *J. Soc. Dyes Colour* **1995**, 25, 5.
18. Clarke, E. A. e Anliker, R.; *Rev. Prog. Col.* **1984**, 14, 84.
19. Hunger, K., *Chimia* **1994**, 48, 520.
20. Venkataraman, K.; *The Chemistry of Synthetic Dyes. The Reactive Dyes*; Academic Press; New York, Vol. III (1970), Vol. VII (1974).
21. Mori, M., Cassella, R.J.; *Quim. Nova*, **2009**, Vol. 32, 2039-2045.
22. ATKINS, P. W.; *Físico-Química*, volume 3, sexta edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1999.
23. Crini, G., Peindy, H.N.; *Dyes Pigm.* **2005**, 70, 204.
24. Lagmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.
25. Redlich, O.; Peterson, D.L.; *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1024.
26. McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriot, P.; *Unit Operations of Chemical Engineering*; McGraw-Hill Book Company: New York, 1985.
27. Freundlich, H.M.F.; *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*. **1906**, 57, 385.
28. Sips, R.; *J. Chem. Phys.* **1906**, 16, 490.
29. Ho, Y.S.; Huang, C.T.; Huang, H.W.; *Process Biochem.* **2002**, 37, 1421.
30. McKay, G.; Otterburn, M.S.; Sweeney, A.G.; *Water Res.* **1980**, 14, 15.
31. Ho, Y.S.; McKay, G.; *Process Biochem.* **1999**, 34, 451.
32. Basibuyuk, M.; Forster, C.F.; *Process Biochem.*; 2003, 38, 1311.
33. Vaghetti, J.; *Utilização de Biossorbentes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com Íons Metálicos. Tese de doutorado apresentada UFRGS*, **2009**.
34. Lagergren, S.; *Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar*. **1898**, 241, 1.
35. Ho, Y.S.; McKay, G.; *Adsorption Sci. Technol.* **2002**, 20, 797.
36. Ho, Y.S.; *Wat. Res.* **2003**, 37, 2323.
37. Lopes, E.C.N.; dos Anjos, F.S.C.; Vieira, E.F.S.; Cestari, A.R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 263, 542.

38. Shawabkeh, R.A.; Tutunji, M.F. *Clay Appl. Clay Sci.* **2003**, 24, 111.
39. Harris, D.C.; *Quantitative Chemical Analysis*; W. H. Freeman and Company: New York, 1999.
40. Jacques, R.; Lima, E.C.; Dias, S.; Mazzocato, A.; Pavan, F.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 57, 193.
41. Ngah, W. S. W., Hanafiah, M. A. K. M. *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 3935.
42. Garg, U.K., Kaur, M.P., Sud, D., Garg, V.K., *Desalination*, **2009**, 249 (2), 475-479.
43. Ahmad, R., *J. Hazard. Mater.* **2009**, 171, 767.
44. Akkaya, G., Güzel, F. *Desalination and Water Treatment.* **2013**, v.51, 37-39, 7311-7322.
45. Chithra, K., Lakshmi, S., Jain, A. *Int. Journal of Chem. Reactor Engineering.* **2014**, v.12, 12 (1).
46. Ji, Y.-X., Wang, F.-H., Zhang, F. *Huanjing Kexue/Environmental Science.* **2013**, 34 (10), 3912-3920.
47. Hawrhorne-Costa, E.T., Hechenleitner, W.A.A., Gomez-Pineda, E.A.; *Sep. Sci. Technol.* **1995**, 30, 2593.
48. Dávila-Guzmán, N.E., De Jesús Cerino-Cordova, F., Soto-Regalado, E. *Clean – Soil, Air, Water.* **2013**, 41 (6), 557-564.
49. AGRIANUAL: Anuário da Agricultura Brasileira. São Paulo: FNP Consultoria & Comércio, 2014. p. 114.
50. Elizalde-González, M.P., Mattusch, J., Peláez-Cid, A.A., Wennrich, R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **2007**, 78, 185-193.
51. Instituto Brasileiro de Qualidade em Horticultura. Disponível em <<http://www.hortibrasil.org.br>>, acessado em setembro de 2014.
52. Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics Division. Disponível em < <http://faostat3.fao.org>>, acessado em outubro de 2014.
53. Tipos de abacates comercializados e existentes no Brasil. Disponível em < <http://www.hortibrasil.org.br/jnw/images/stories/servicodealimentacao/variedades/abacate.pdf>>, acessado em setembro de 2014.
54. Y.-Y. Song, P.J. Barlow, *Food Chem.* 88, (**2004**), 81.
55. T.A. Geissman, H.F.K. Dittmar, *Phytochemistry*, 4, (**1965**), 359.

56. Machado, F.M. Nanotubos de Carbono como Nanoadsorventes na Remoção de Corantes Sintéticos de Soluções Aquosas: Um Estudo Experimental e Teórico. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
57. Dabrowski, A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, 93, 135.
58. Kruppa, N.E.; Cannon, F.S. *J. Am. Water Association.* **1996**, 88, 94.
59. Gupta, V.K.; Suhas, I. *J. Environ Manage.* **2009**, 90, 2313.
60. Pavan, F.; Lima, E.; Dias, S.; Mazzocato, A.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 150, 703.
61. Amin, N.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, 165, 52.
62. Vasques, A.; Guelli, S.; Valleb, J.; Souza, A.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2009**, 84, 1146.
63. Mishra, A.K.; Arockiadoss, T.; Ramaprabhu, S.; *Chem. Eng. J.* **2010**, 162, 1026.
64. Calvete, T.; Lima, E.C.; Cardoso, N.F.; Vaghetti, J.C.P.; Dias, S.L.P.; Pavan, F.A.; *J. Environ. Manage.* **2010**, 91, 1695.
65. Robinson, T.; Chandran, B.; Nigam, P. *Bioresour. Technol.* **2002**, 85, 119.
66. Özcan, A.S.; Özcan, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 276, 39.
67. Góes, M.C.C. Palha de Carnaúba como removedor dos corantes azul de metileno e violeta cristal. São Luís: UFMA, 2013. 104f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós – Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 2013.
68. Kubola, J.; Siriamornpun, S. Phytochemicals and antioxidant activity of different fruit fractions (peel, pulp, aril and seed) of Thai gac (*Momordica cochinchinensis* Spreng). *Food Chemistry*, v. 127, p. 1138-45, **2011**.
69. Claudino, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 90p., **2003**.
70. Ofomaja, A.E.; Ho, Y.S.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 139, 356.
71. Disponível em <<https://www.ufpe.br/luiz/op1/dat/sieve/>>, acessado em novembro de 2014.
72. Dedavid, Berenice Anina. Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, **2007**, 60 p.

73. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
74. Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*; Springer: Dordrecht, **2006**.
75. Cardoso, N.F.; Pinto, R.B.; Lima, E.C.; Calvete, T.; Amavisca, C.V.; Royer, B.; Cunha, M.L.; Fernandes, T.H.M.; Pinto, I.S.; *Desalination*. **2011**, 269, 92-103.
76. Harris, D.C.; *Quantitative Chemical Analysis*; W.H. Freeman and Company: New York, 1999.
77. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
78. Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon e study of sorption behavior through characterization and kinetics. *Chemical Engineering Process*. **2008** 47, 1275-1286.
79. Abdel-Ghani, N.T.; Hegazy, A.K.; El-Chaghaby, G.A.; Lima, E.C.; *Desalination*. **2009**, 249, 343-347.
80. Gay, D.S.F.; Fernandes, T.H.M.; Amavisca, C.V.; Cardoso, N.F.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; Lima, E.C.; *Desalination*. **2010**, 258, 128-135.
81. Lima, E.C.; Royer, B.; Vaggetti, J.C.P.; Simon, N.M.; da Cunha, B.M.; Pavan, F.A.; Benvenuti, E.V.; Veses, R.C.; Airoidi, C.; *J. Hazard. Mater.*; **2008**, 155, 536-550.
82. Royer, B.; Cardoso, N.F.; Lima, E.C.; Macedo, T.R.; Airoidi, C.; *J. Hazard. Mater.*; **2010**, 181, 366-374.
83. Royer, B.; Cardoso, N.F.; Lima, E.C.; Macedo, T.R.; Airoidi, C.; *Sep. Sci. Technol.*; **2010**, 45, 129-141.
84. Oladoja, N.A.; Akinlabi, A.K.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **2009**, 48, 6188-6196.
85. Mohan, D.; Singh, K.P.; Singh, V.K.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 1027.
86. Kumar, K.V.; *Dyes Pig.* **2007**, 74, 595.
87. Annadurai, G.; Juang, R.-S.; Lee, D.-J.; *J. Hazard. Mater.* **2004**, 92, 263–274.
88. Chowdhury, S.; Chakraborty, S.; *Waste Biomass Valor.* **2013**, 4, 655-664.
89. Chakraborty, S.; Chowdhury, S.; Saha, P.D.; *Carbohydr. Polym.* **2011**, 86, 1533–1541.
90. Chakraborty, S.; Chowdhury, S.; *Appl. Water Sci.* **2012**, 2, 135–141.
91. Tan, I.A.W.; Hameed, B.H.; *Desalination and Water Treatment*. **2012**, 8, 174-181.

92. Zhang, L.; Zhang, H.; Guo, W.; Tian, Y.; *Applied Clay Science*. **2014**, 93-94, 85-93.
93. Lakshmiathy, R.; Sarada, N.C.; *Desalination and Water Treatment*. **2014**, 52, 6175-6184.
94. Demir, H.; Top, A.; Balkose, D.; Ulku, S.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 153, 389.
95. Sun, C.L.; Wang, C.S., Estimation on the intramolecular hydrogen-bonding energies in proteins and peptides by the analytic potential energy function. *J. Mol. Struct.* 956, **2010**, 38-43.
96. Kyzas, G.Z.; Lazaridis, N.K.; Bikiaris, D.N.; *Carbohydr. Polym.* 91, **2013**, 198-208.
97. Travlou, N.A.; Kyzas, G.Z.; Lazaridis, N.K.; Deliyanni, E.A.; *J. Chem. Eng.* 217, **2013**, 256-265.
98. Adebayo, M.A.; Prola, L.D.T.; Lima, E.C.; Puchana-Rosero, M.J.; Cataluña, R.; Saucier, C.; Umpierres, C.S.; Vaggetti, J.C.P.; da Silva, L.G.; Ruggiero, R.; *J. Hazard. Mater.* 268, 2014, 43-50.
99. dos Santos, D.C.; Adebayo, M.A.; Pereira, S.F.P.; Prola, L.D.T.; Cataluña, R.; Lima, E.C.; Saucier, C.; Gally, C.R.; Machado, F.M.; *Korean J. Chem. Eng.*, 31, **2014** 1470-1479.
100. Levenspiel O.; *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, 3rd Edition, New York, **1999**.
101. Alencar W.S.; Lima E.C.; Royer B.; dos Santos B.D.; Calvete T.; da Silva E.A.; Alves C.N.; *Sep. Sci. Technol.* 47, **2012**, 513-526.
102. Prola L.D.T.; Machado F.M.; Bergmann C.P.; de Souza F.E.; Gally C.R.; Lima E.C.; Adebayo M.A.; Dias S.L.P.; Calvete T. *J. Environ. Manage.* 130, **2013**, 166-175.
103. Prola L.D.T.; Acayanka E.; Lima E.C.; Bestetti C.; Santos W.O.; Pavan F.A.; Dias S.L.P.; Tarley C.R.T.; *Desalin. Water Treat.* 51, **2013**, 4582-4592.
104. Prola L.D.T.; Acayanka E.; Lima E.C.; Umpierres C.S.; Vaggetti J.C.P.; Santos W.O.; Laminsi S.; Njifon P.T.; *Ind. Crop. Prod.*, 46, **2013**, 328-340.
105. Royer B.; Cardoso N.F.; Lima E.C.; Ruiz V.S.O.; Macedo T.R.; Airoldi C, J. *Colloid Interface Sci.* 336, **2009**, 398-405.

106. Royer B.; Cardoso N.F.; Lima E.C.; Macedo T.R.; Airoidi C.; J. Hazard. Mater. 181, **2010**, 366-374.
107. Calvete T.; Lima E.C.; Cardoso N.F.; Vaghetti J.C.P.; Dias S.L.P.; Pavan F.A.; J. Environ. Manage. 91, **2010**, 1695-1706.
108. Ribas M.C.; Adebayo M.A.; Prola L.D.T.; Lima E.C.; Cataluña R.; Feris L.A.; Puchana-Rosero M.J.; Machado F.M.; Pavan F.A.; Calvete T. Chem. Eng. J. 248, **2014**, 315-326.
109. Elizalde-González, M.P.; Mattusch, J.; Pelaéz-Cid, A.A.; Wennrich, R. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 78, **2007**, 185-193.
110. Rodrigues, L.A.; da Silva, M.L.C.P.; Alvarez-Mendes, M.O.; Coutinho, A.D.R.; Thim, G.P. Chemical Engineering Journal. 174, **2011**, 49-57.
111. Bhaumik, M.; Choi, H.J.; Seopela, M.P.; McCrindle, R.I.; Maity, A.; Industrial and Engineering Chemistry Research. 53, **2014**, 1214-1224.