

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

REMOÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS DE EFLUENTES AQUOSOS
USANDO BIOMASSA VEGETAL RESIDUAL TALO DE AÇAÍ MODIFICADA
COM CTAB

Fernando Marchioro Kasperiski

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Novembro de 2017.

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

**REMOÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS DE EFLUENTES AQUOSOS
USANDO BIOMASSA VEGETAL RESIDUAL TALO DE AÇAÍ MODIFICADA
COM CTAB**

Fernando Marchioro Kasperiski

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

Porto Alegre, Novembro de 2017.

*Dedico essa dissertação a minha mãe, **Gentília** por ter propiciado as condições morais e materiais para que eu pudesse alcançar meus objetivos. Aos meus irmãos, **Fabiano** e **kátia**.*

Ao Professor **Silvio Luis Pereira Dias**
*pela sempre presente disposição,
orientação, dedicação, paciência,
e incentivo, propiciando minha
formação profissional.*

AGRADECIMENTOS

Aos professores do curso de Pós-graduação em Ciências dos Materiais, em especial aos professores Altair Sória Pereira, Éder Cláudio Lima, Flávio André Pavan, pela participação na banca de qualificação.

Aos amigos sempre presentes Ueiler e Silvia pelo apoio, amizade e pelo incentivo de começar uma nova etapa de minha vida;

As amigas e amigos queridos Camila, Cibele, Pascal, Anderson, Laurence, que sempre estiveram presente nesta jornada e muito contribuíram para a execução dos trabalhos dessa dissertação de mestrado;

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela disponibilização de infraestrutura e disponibilização do espaço físico;

Ao LATAMA, na pessoa do professor Éder Cláudio Lima que abriu as portas do seu laboratório e ao colega de laboratório Glaydson Simões dos Reis, essenciais na realização, execução e conclusão desse trabalho.

Ao Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT), em especial ao colega Júlio César Pacheco Vaghetti, grande amigo e responsável pelos trabalhos de caracterização dos materiais utilizados nessa dissertação de mestrado.

Publicações

- Fernando Marchioro Kasperiski et al., “Preparation of CTAB-functionalized aqai stalk and its efficient application as adsorbent for the removal of Direct Blue 15 and Direct Red 23 dyes from aqueous media”. Chemical engineering Communications, Submission Notification to co-author [GCEC-2017-0675].

ÍNDICE

1) INTRODUÇÃO	17
2) REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1) MATERIAIS ADSORVENTES	20
2.1.1) Biomassa	21
2.1.2) Biossorventes	25
2.1.3) Ativantes químicos	26
2.2) Processos de Adsorção	30
2.3) ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	33
2.3.1) Modelo de Langmuir	34
2.3.2) Modelo de Freundlich.....	34
2.3.3) Modelo de Sips	35
2.3.4) Modelo de Liu	36
2.4) ESTUDO TERMODINÂMICO	37
2.5) CINÉTICA DE ADSORÇÃO	38
2.5.1) Modelo cinético de Ordem Geral.....	39
2.5.2) Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem.....	41
2.5.3) Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem.....	42
2.5.4) Modelo de Difusão Intrapartícula	43
3) METODOLOGIA	44
3.1) Adsorvato	44
3.2) Adsorvente	45
3.2.1) Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	47
3.2.2) Termogravimetria (TGA)	48
3.2.3) Determinação de HI	48
3.2.4) Estudos de adsorção em batelada.....	49
3.2.5) Controle de qualidade e avaliação estatística de modelos	49
3.2.6) Efluentes simulados	51
4) RESULTADOS E DISCUSSÃO	52

4.1) Características AS e AS-CTAB	52
4.2) Estudos cinéticos.....	55
4.3) Estudos de equilíbrio	59
4.4) Estudos termodinâmicos	62
4.5) Mecanismo de adsorção.....	64
4.6) Tratamento de um efluente sintético simulado contendo o corante.....	65
5) CONCLUSÕES.....	68
6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura linear da celulose [40].	22
Figura 2. Açúcares que compõe a hemicelulose [37].	22
Figura 3. Precursores da lignina: a) álcool p-cumarílico; b) álcool coniferílico; c) álcool sinapílico [45].	23
Figura 4. Estrutura do material ligninocelulósico (Figura adaptada da referência [44].	24
Figura 5. Estrutura química da lignina com alguns valores de pKa de grupos funcionais presentes na molécula.	24
Figura 6. Fruta, talo e caule do açaí [66].	29
Figura 7. Representação esquemática do suposto mecanismo de adsorção do adsorvato pelo adsorvente (Figura adaptada da referência [75].	31
Figura 8. A) Fórmula estrutural de Azul Direto 15 (DB-15) e os valores escritos correspondem aos valores do pKa; B) AR-1 é a fórmula estrutural tridimensional otimizada das dimensões da molécula química obtidas do programa MarvinSketch versão 17.21.0. Área de superfície de Van der Waals 1022,73 A ² (pH 2,0); Área superficial polar 417,35 A ² (pH 2,0), Van der Waals volume = 672,89 A ³ ; Momento dipolar 25,06 Debye; Balanço hidrófilo-lipofílico (HI) 98,55.	44
Figura 9. A) Fórmula estrutural do Vermelho Direto 23 (DR-23), os valores escritos correspondem aos valores do pKa; B) AR-1 a Fórmula estrutural tridimensional otimizada das dimensões da molécula química foram obtidas do programa MarvinSketch versão 17.21.0. Área de superfície de Van der Waals 943,32 A ² (pH 2,0); Área de superfície polar 291,29 A ² (pH 2,0); Volume Van der Waals = 607,40 A ³ ; momento dipolar 17,62 Debye; Balanço hidrófilo-lipofílico (HI) 37,32.	45
Figura 10. Preparação do biossorvente talo de açaí : CTAB nas proporções (p/p): 1,0: 0,25 ; 1,0: 0,5; 1,0: 1,0 e 1,0: 1,5.	46
Figura 11. Efeito das relações da capacidade de adsorção em meio aquoso das diferentes proporções de AS-CTAB.	47
Figura 12. FTIR das amostras A) AS e B) AS-CTAB.	52

Figura 13. TGA das amostras AS e AS-CTAB.	54
Figura 14. Estudos cinéticos da adsorção dos corantes Vermelho Direto em A) 370 ppm e B) 590 ppm 15 e Azul Direto 23 C) 370 ppm e D) 590 ppm.	56
Figura 15. Perfis isotérmicos e parâmetros no equilíbrio em A) DB-15 e em B) DR-23.	62
Figura 16. Proposição de um mecanismo de formação do AS-CTAB.	65
Figura 17. Simulação de dois efluentes A e B, tratados com adsorvente.	67

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Grupos principais de surfactantes de origem natural e sintética referênciada adaptada [59].	27
Tabela 2. Classificação dos Tensoativos. Referênciada adaptada [61].	28
Tabela 3. Composição química de efluentes sintéticos.	51
Tabela 4. Parâmetros cinéticos da adsorção de DB-15 E DR-23 do AS-CTAB. Todos os valores são expressados com quatro algarismos significativos. Condição inicial pH 2,0, concentrações iniciais de 370 e 590 mg L ⁻¹ , massa do adsorvente 30 mg.	57
Tabela 5. Parâmetros de adsorção considerando os modelos de Langmuir, Freundlich e Liu isoterma, adsorvente AS-CTAB e o corante DB-15.	60
Tabela 6. Isotermas de Langmuir, Freundlich e Liu: parâmetros de adsorção de DR23 no adsorvente AS-CTAB. Condições, pH iniciais da solução dos corantes foram fixados em 2,0, temperatura de 25°C, tempo de contato do adsorvente e do adsorvato foi fixado em 30 minutos.	61
Tabela 7. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de DB-15 E DR-23 para o adsorvente AS-CTAB.	63

LISTA DE ABREVIATURAS

VR-23 - Vermelho reativo 23

AD-53 - Azul direto 15

CA - Carvão ativo

SEM – Microscópio eletrônico de varredura

TEM - Microscópio eletrônico de transmissão

CTAB - Brometo de hexadeciltrimetilamônio

AS - Talo de açaí *in natura*

AS-CTAB- Talo de açaí tratado com CTAB

UV-VIS - Ultravioleta-Visível

pKa= - log Ka (constante de acidez)

TGA - Termo-gravimetria

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier

HI – Balanço lipofílico hidrofílico

pH_{pzc} – Potencial de carga zero

RESUMO

Neste trabalho, foi proposto um novo material adsorvente com base na modificação química do talo de açaí (AS) com brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), formando um novo material chamado AS-CTAB. Os dados da caracterização do adsorvente de AS-CTAB indicaram que a biomassa foi modificada quimicamente pelo surfactante. O material preparado foi utilizado com sucesso como adsorvente para a remoção de Direct Blue 15 (DB-15) e Direct Red 23 (DR-23) a partir de soluções aquosas. Para ambos os corantes, a adsorção seguiu o modelo cinético Avrami. O modelo da isotermica de Liu apresentando Q_{max} de 394,01 e 454,9 $mg\ g^{-1}$ para DB-15 e DR-23, respectivamente, a 45 °C. Uma vez que o AS-CTAB não é um material poroso, a interação eletrostática foi o principal mecanismo envolvido no processo de adsorção para ambos os corantes. A reação de adsorção termodinâmica mostrou ser um processo espontâneo e endotérmico. O adsorvente AS-CTAB também foi testado no tratamento de efluentes de corantes sintéticos e apresentou uma boa performance.

ABSTRACT

In this work, it was proposed a new adsorbent material based on the chemical modification of aqai stalk (AS) by hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), forming a new material called AS-CTAB. The characterization data of AS-CTAB adsorbent indicated that the biomass was chemically modified by the surfactant. The prepared material was successfully used as adsorbent for the removal of Direct Blue 15 (DB-15) and Direct Red 23 (DR-23) from aqueous solutions. For both dyes, adsorption followed the Avrami kinetic model. Liu isotherm model displayed Q_{max} of 394.01 and 454.9 mg g⁻¹ for DB-15 and DR-23, respectively at 45°C. Since the AS-CTAB is not a porous material, electrostatic interaction was the main mechanism involved in the adsorption process for both dyes. The thermodynamic adsorption reaction was shown to be a spontaneous and endothermic process. The AS-CTAB adsorbent was also tested in the treatment of synthetic dye effluents and presented very good performance.

1) INTRODUÇÃO

O meio ambiente pode ser definido simplesmente como tudo aquilo que nos cerca, englobando os elementos da natureza como a fauna, a flora, o ar, a água, incluindo os seres humanos. O conceito de meio ambiente pode ser percebido nas relações de equilíbrio entre todos esses diversos elementos que o constituem. Desde a primeira revolução industrial que teve início na segunda metade do século XIX, o meio ambiente tem sido contínua e intensamente alterado pelas atividades humanas [1-4]. Por essa razão, nas últimas décadas, o meio ambiente em sua forma global é uma fonte de grande preocupação para todas as comunidades do nosso planeta, seja pelas mudanças provocadas pela ação do homem na natureza, seja pela resposta que a natureza dá a essas ações [1-4].

Um dos aspectos essenciais para o desenvolvimento humano e para a sustentabilidade dos ecossistemas locais é o manuseio adequado da água doce que pode conduzir a excelentes resultados na produção principalmente de alimentos. A água doce é um recurso natural de grande valia e essencial ao desenvolvimento de todas as nações que almejam desenvolvimento tecnológico e agrícola, no entanto observa-se que grande parte dos mananciais e reservas aquíferas ao redor do mundo enfrenta a sua pior crise por ação puramente antrópica, afetando a própria sobrevivência humana. O uso da água como matéria-prima essencial em processos produtivos cresce exponencialmente como consequência da crescente necessidade da nossa sociedade por bens de consumo e o aumento do seu uso na produção agrícola e de insumos químicos tem instigado programas científicos e tecnológicos para um manejo racional visando melhorar a reutilização da água e de seus efluentes líquidos [1-4]. Estima-se que 1,4 bilhões de pessoas estão diretamente envolvidas com o trabalho no setor agrícola, ou seja, 42% do total da população economicamente ativa são severamente dependentes dos recursos hídricos. Por outro lado, uma quantidade assustadora de contaminantes orgânicos altamente perigosos tais como defensivos agrícolas,

fármacos, corantes, hormônios, entre outros, é produzida por diversos tipos de processos industriais, afetando e impactando fortemente o ecossistema bem como a saúde humana [1-4].

As plantas industriais para o tratamento convencional dos recursos hídricos usualmente apresentam altos custos operacionais e econômicos resultantes da grande demanda de reagentes químicos que acarretam muitas vezes a formação de produtos ou compostos secundários complexos e altamente tóxicos, como por exemplo, os apresentados no tratamento de lodos residuais [1-4]. Em tais casos, os processos de adsorção se apresentam como métodos alternativos viáveis pois são considerados de fácil operação, baixo custo, simplicidade de operação e produzem quantidade relativamente baixa de lodo [4-10]. A tecnologia de adsorção aliada ao uso de adsorventes de baixo custo tem apresentado resultados robustos e tem-se consolidada como um metodologia eficaz e altamente atrativa economicamente no tratamento de efluentes poluídos com contaminantes orgânicos, como no caso de corantes industriais [11,12].

A grande vantagem do método de adsorção é que o material adsorvente pode ser obtido a partir de materiais considerados como resíduos domésticos e/ou agroindustriais, ou seja, de valor agregado irrisório e sem a necessidade de implementação tecnológica complexa para a sua obtenção e produção. Esses materiais residuais podem ser utilizados para a remoção de corantes de efluentes aquosos [13-17]. A literatura tem registrado um interesse com crescimento exponencial por tecnologias para o desenvolvimento de alternativas mais baratas e eficazes para preparação de adsorventes a partir de resíduos *in natura*: os chamados bioadsorventes. Entre os resíduos naturais utilizados mais recentemente podemos citar, por exemplo: favas de *Jatropha curcas* [13], semente de *Giombo persimmon* [14], abacateado [15], talo de açaí [16], casca de arroz [17], etc.

O açaí (*Euterpe oleracea*) é uma palmeira de várias estacas e amplamente distribuída na América do Sul, estendendo-se desde as planícies até o estuário na Amazônia Oriental [18]. A indústria agropecuária de açaí produz uma grande quantidade de resíduos, principalmente sementes e talos, causadores de graves problemas de saúde pública e ambiental locais, portanto,

sendo de grande interesse o esforço para a utilização desse resíduo na cadeia de produção do açaí a fim de minimizar a poluição e alcançar ganhos ambientais e econômicos. Uma alternativa interessante para aplicar esses resíduos de açaí é utilizá-los na sua forma nativa como adsorvente [16]. No entanto, uma desvantagem que ocorre, quando a forma *in natura* de um material lignino-celulósico é utilizada como adsorvente é sua baixa capacidade de adsorção [19]. Com ênfase nessa questão, inúmeros estudos tem demonstrado que uma funcionalização química eficiente de resíduos na forma natural, sem alteração química, pode melhorar a sua capacidade de adsorção [19-21]. Vários reagentes químicos tem sido utilizados para o processo de funcionalização de sorventes puros [19-21] sendo que o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) foi amplamente utilizado neste processo [22-25].

O CTAB é um composto que possui uma cauda hidrofóbica e uma cabeça hidrofílica que possibilitam evitar a aglomeração do material. Além disso, a funcionalização com CTAB podem gerar cargas positivas na superfície do material funcionalizado [26]. Portanto, pode-se esperar que a interação eletrostática entre o material modificado com CTAB carregado positivamente e a parte aniônica do adsorvente desempenhe um papel importante no processo de adsorção a partir de soluções aquosas [25, 26]. Levando isso em conta, neste trabalho o talo de açaí modificado quimicamente com CTAB para a adsorção de dois corantes (Direct Blue 15 e Direct Red 23) a partir de fase aquosa. Deve ser salientado que não existem relatos prévios na literatura do uso desse tipo de adsorvente.

2) REVISÃO DE LITERATURA

2.1) MATERIAIS ADSORVENTES

No atual estágio de desenvolvimento socioeconômico, o Brasil se destaca na produção e exportação de vários produtos agropecuários [27] com produção de 210,7 milhões de toneladas em 2016, um aumento de 0,5% em relação ao ano de 2015, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) [28]. Cerca de 80% da produção de cereais, leguminosas e oleaginosas está concentrado na região Sul e Centro Oeste do País e com o crescimento da safra brasileira, estima-se um aumento de 2% na sua exportação. Em meio a conquistas de novos mercados e aumento da produção, os sistemas agrícolas tornam-se mais intensivos gerando mais emprego, crescimento na produtividade, na economia e no desenvolvimento de tecnologias [29].

Contudo, os resíduos gerados por atividades agrícolas apresentam uma grande preocupação ambiental devido a problemas de descarte, tratamento, acúmulo no solo e em relação ao efeito estufa [30]. A lenta degradação de matéria orgânica, a emissão de dióxido de carbono (CO₂), a toxicidade dos subprodutos formados no solo e a lixiviação desses compostos para águas subterrâneas aumentam a necessidade de utilizar esses resíduos como fonte de aplicações sustentáveis. O interesse no desenvolvimento de estratégias que diminuam o impacto ambiental interage criticamente com as dimensões econômicas e sociais, como a recuperação, reciclagem ou redução de matéria residual [31].

A valorização de resíduos como biomassa tornou-se uma área ativa de investigação em nível mundial [32]. A lógica comum é que a biomassa como "resíduo" irá proporcionar uma vantagem econômica. O seu potencial como matéria-prima tem se mostrado eficiente na geração de combustíveis, como bioetanol e biodiesel [33], energia limpa na produção de H₂ e biogás [34] e como bioadsorventes de baixo custo na descontaminação de efluentes de águas residuais [35]. O entendimento da estrutura e da forma de obtenção de

matérias-primas residuais como a biomassa, é fundamental para o desenvolvimento de possíveis aplicações.

2.1.1) Biomassa

Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, de origem vegetal ou animal, utilizada na produção de energia. A biomassa é obtida através de uma variedade de recursos renováveis, como plantas, madeira, resíduos agrícolas, excrementos e até o lixo [36]. A biomassa vegetal é constituída quimicamente por moléculas de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Sua estrutura é definida por componentes básicos da celulose (**Figura 1**), hemicelulose (**Figura 2**), lignina (**Figura 3**) e uma baixa variedade de outros extrativos, como água, cinzas e hidrocarbonetos. A localização geográfica, o clima, a variedade da espécie, o tipo de solo e o processo de crescimento determinam a quantidade de componentes na biomassa (folha, caule) [37].

2.1.1.1) Celulose

A celulose (Figura 1) (é um homopolímero de cadeia linear que é ligada a outras subunidades repetidas por ligação β -d-glucopiranosil, unidas por ligações de glicosídeos do tipo (1 \rightarrow 4) [38]. Ela compõe de 20 a 50% do material vegetal sendo o principal constituinte da parede de células vegetais. A celulose possui estruturalmente um nível variável de polimerização com a ocorrência de ligações de hidrogênio intra e intermolecular entre os grupos hidroxilas [39]. Esse tipo de ligação lhe confere a insolubilidade em água e a propriedade de não ser digerível pelo metabolismo humano.

O arranjo molecular é constituído por zonas cristalinas intermediadas com zonas amorfas. Essas características aliadas a estrutura planar e filamentosa da molécula promovem resistência e rigidez dos vegetais bem como insolubilidade em água [38].

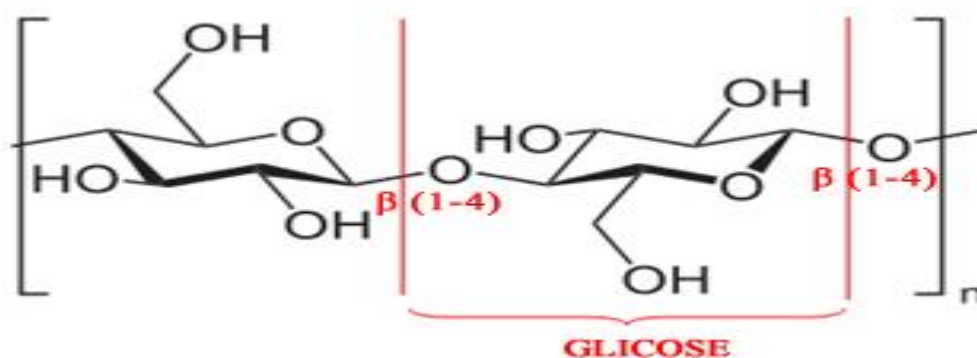


Figura 1. Estrutura linear da celulose [40].

2.1.1.2) Hemicelulose

A hemicelulose intercala com a celulose para a formação da parede celular. No entanto, há diferenças estruturais, principalmente nos grupos heteropolissacarídeos, de cadeias menores, e na conformação linear ramificada. Cerca de 20 a 40% do vegetal é constituído de resíduos de açúcares: D-xilose, D-manose, D-glucose, D-galactose e D-galactourônico são em **(Figura 2)**. Esses resíduos de açúcares absorvem água com facilidade, devido à ausência de cristalinidade, baixa massa celular e configuração irregular, dando caráter plastificante às hemiceluloses, propiciando a permeabilidade das microfibras de celulose e promovendo elasticidade à fibra [38].

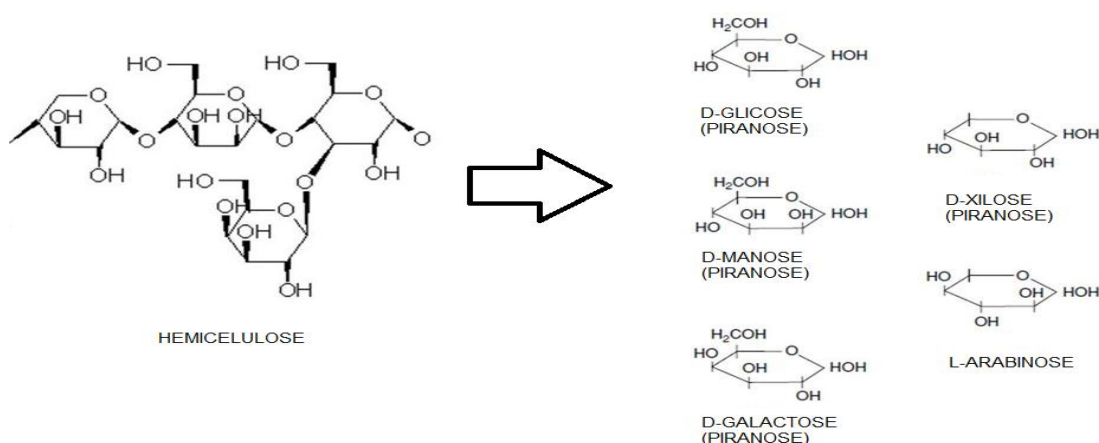


Figura 2. Açúcares que compõe a hemicelulose [37].

2.1.1.3) Lignina

A lignina é definida como um polímero tridimensional formado por unidades fenilpropenol havendo substituições nos grupos hidroxila e metoxila, formando geometricamente uma rede tridimensional. A quantidade de lignina em variedades de plantas e espécies varia de 20 a 30% e é considerada o esqueleto dos vegetais, por ser um dos materiais mais resistentes na natureza [39]. Ela funcionaliza os espaços entre a celulose e hemicelulose, mantém a rigidez da resina e dando a matriz de lignocelulose a união necessária para compactar os espaços promovendo dureza ao conjunto. Com essa propriedade a lignina não é considerada apenas como uma substância química única, mas sim, como uma combinação de diversas classes que unidas formam um ente único [41].

As matrizes de lignocelulose se caracterizam por apresentar regiões com características amorfas com predominância de precursores álcoois secundários, como por exemplo, álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico (**Figura 3**). Nessa composição alcoólica os grupos hidroxilas da lignina dão um caráter elevado na capacidade de sorção promovendo reações quelantes e de troca iônica [42,43]. A estrutura da planta, sua composição química e valores de pKa encontram-se descritos na **Figura 4** e **Figura 5** [44].

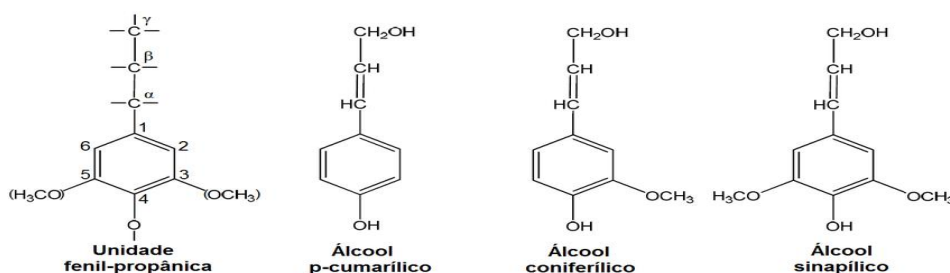


Figura 3. Precursores da lignina: a) álcool p-cumarílico; b) álcool coniferílico; c) álcool sinapílico [45].

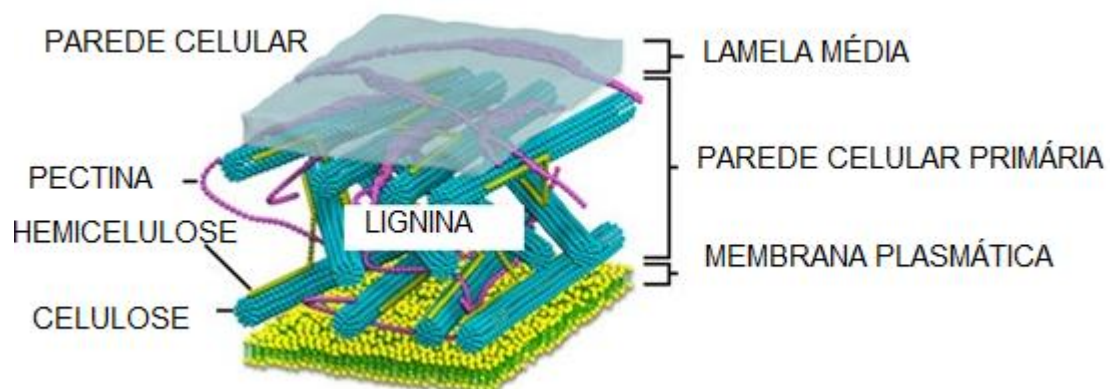


Figura 4. Estrutura do material lignocelulósico (Figura adaptada da referência) [44].

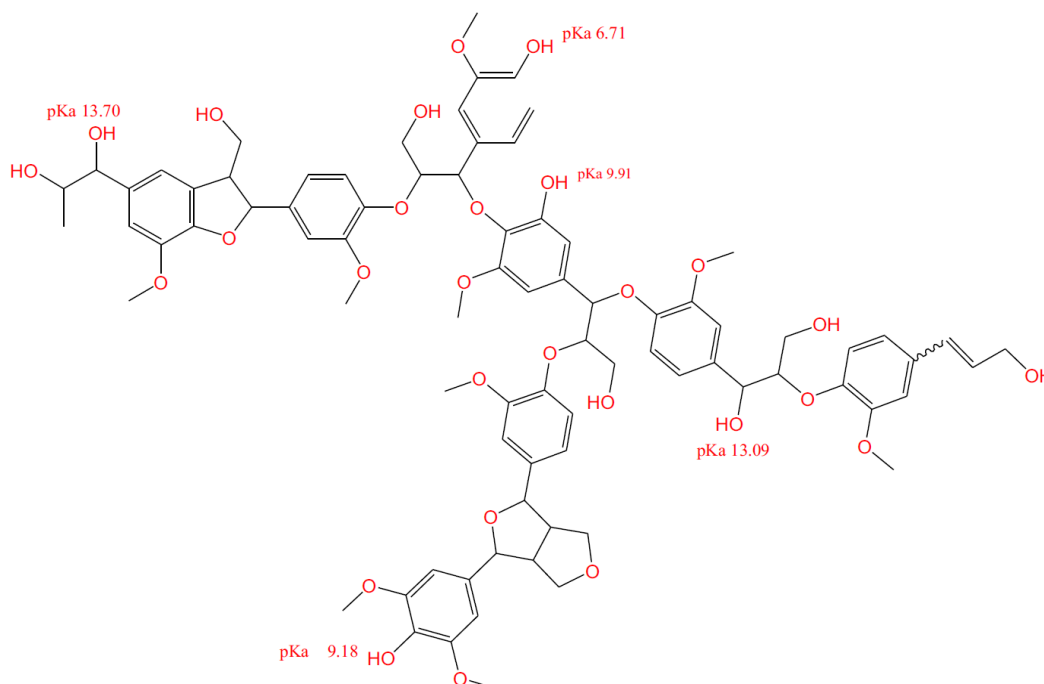


Figura 5. Estrutura química da lignina com alguns valores de pKa de grupos funcionais presentes na molécula.

2.1.2) Bioissorventes

Os materiais ligninocelulósicos têm despertado diversos interesses, principalmente no seu uso como bioissorventes para descontaminação em águas residuais, como exemplo, na remoção de corantes com alta eficiência e rendimento [46]. Como exemplo dessas biomassas podem ser citadas a casca de arroz [47], casca de amendoim [48], bagaço de cana [49], casca de semente de girassol [50], resíduos de abóbora [51], casca de café [52]. A possibilidade de ter disponível qualquer tipo de material biológico que propicie alguma afinidade físico/química com poluentes inorgânicos e orgânicos é altamente atraente para utilização em processos de adsorção envolvendo a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Esses materiais se caracterizam por serem abundantes e de alta disponibilidade, de baixo custo, fácil regeneração e reutilização, fatores que são essenciais na escolha do biomaterial como bioissorvente [53].

A natureza química do bioissorvente desempenha um papel fundamental na sua afinidade com o poluente, propriedade essa que afeta fortemente a eficiência no processo de remoção [53]. A constituição de grupos funcionais hidroxilas, ácidos carboxílicos, aldeídos e outros grupos carregados positivamente na superfície dos materiais ligninocelulósicos capacitam a adsorção de vários poluentes. Diversos subprodutos agrícolas *in natura* apresentam capacidade de adsorção baixa, contudo sua eficiência pode ser aumentada através da alteração e modificação química de sua superfície propiciando um melhor desempenho que outros adsorventes testados [54]. Nesse enfoque, as modificações químicas superficiais tem o propósito de intensificar e reforçar o potencial dos grupos funcionais proporcionando um aumento do número de sítios ativos. Parâmetros como área superficial específica, volume, tamanho e distribuição de poros são indicadores relevantes que possibilitam avaliar a capacidade do biomaterial modificado ser utilizado em processos de remoção de contaminantes [55].

2.1.3) Ativantes químicos

O tratamento químico de biomassa tem o intuito de melhorar as propriedades físico-químicas do bioissorvente no sentido de aumentar a sua capacidade de adsorção e a afinidade para com o contaminante de interesse. As características são otimizadas para favorecer o aumento dos locais de ligação (sítios ativos) na superfície do bioissorvente. Também seguindo outro critério podemos estudar a afinidade com o adsorvato em especial, no caso de efluentes de indústrias têxteis, quando há uma variedade de corantes presentes no meio [56].

Os procedimentos de modificação química fazem uso de pré-tratamento de lavagem do biomaterial com detergentes (catiônicos, aniônicos e não iônicos), ácidos (H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , ácido cítrico), meio alcalino ($NaOH$, KOH , NH_4OH , $Ca(OH)_2$) [57], solventes orgânicos (metanol, etanol e acetona) ou agentes oxidantes (H_2O_2) [58].

2.1.3.1) Tensoativos

Os tensoativos são substâncias capazes de diminuir a tensão superficial ou de alterar as propriedades interfaciais e superficiais de um líquido. Essas substâncias possuem essa característica devido a sua estrutura, a qual é composta por uma parte polar (hidrofílica) e uma parte apolar (hidrofóbica). Os tensoativos também são comumente chamados de surfactantes. As principais classes são representados na **Tabela 1** [59-62]. A parte hidrofílica é formada por grupos iônicos e não iônicos, sendo denominada cabeça polar. A parte hidrofóbica tem uma ou mais cadeias carbônicas de 8 a 16 carbonos ramificados ou não, sendo chamada de cauda e a peculiaridade é que pode apresentar compostos como silanos e flúor [61,62]. A classificação dos tensoativos é de acordo com a carga dos grupos hidrofílicos, por exemplo, aniônicos, catiônicos, não iônicos conforme a **Tabela 2** [59]

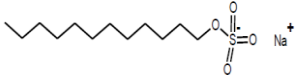
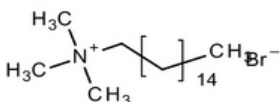
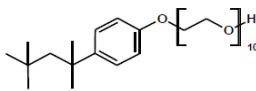
Tabela 1. Grupos principais de surfactantes de origem natural e sintética referência adaptada [59].

Naturais	Sintéticos
Lecitinas	Alquil sulfonatos
Saponinas	Aminoóxidos
Amidas de ácidos graxos	Alquil aril sulfatos
Aminas de ácidos graxos	Alquil aril éter sulfatos
Glucamidas	Alquil etoxilados
Alquil poliglicosídeos	Alcolaminas
Derivados de proteínas	Alquil fenol etoxilados
Sorbitol e esteres de sorbitan	Betainas
Esteres de sacarose	Co-polimeros de óxido de etil/propileno
Sulfatos de álcoois graxos naturais	Acidos graxos etoxilados
Biosurfactantes	Alquil e aril éter carboxilatos

2.1.3.2) Propriedades dos tensoativos

Em função da sua composição química, os tensoativos apresentam uma gama variada de aplicações tais como detergentes, emulsificantes, umectantes, espessantes e surfactantes conforme **Tabela 2** [62].

Tabela 2. Classificação dos Tensoativos. Referência adaptada [61].

Nome	Estrutura	Uso	Classificação
Dodecilsulfato de sódio (SDS)		Xampus e sabonetes líquidos	Aniônico
Brometo de hexadeciltimetil amônio		Anti-espumante e extração de produtos farmacêuticos	Catiônico
Éter 1,1,3,3 – tetrametil-butil-fenil(9,5) – poli-oxietilênico. (Triton X-100)		Detergente de laboratório	Não iônico

2.1.4) Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

O açaí (*Euterpe oleracea*) **Figura 6** é uma palmeira de várias estacas e amplamente distribuída na América do Sul, estendendo-se desde as planícies até o estuário na Amazônia Oriental, principalmente no estuário dos rios Tocantins, Pará e Amazonas [18,63,64,65]. Até o século XX, foi considerado o alimento de uso básico das populações ribeirinhas de baixa renda, dividindo a mesa com a farinha de mandioca e o peixe, entre outros. O extrativismo do

açáí foi preponderante para uso doméstico e somente o excedente tinha função comercial [32,63,64,65].

Na década de 90, o atrativo do suco de açáí foi, gradativamente, descoberto em novos mercados brasileiros, principalmente, no sudeste e nordeste brasileiro, até se expandir e atingir os EUA, Reino Unido, Japão e América do Sul [31,65].

No Brasil, o crescimento do mercado consumidor é composto principalmente pela população de nível de renda mais alto. A motivação se justifica, pois não é só uma necessidade alimentar e sim por questões culturais relacionadas à estética e saúde [29,64,65].



Figura 6. Fruta, talo e caule do açáí [66].

Biomassas como o talo de açáí possuem em sua constituição grupos funcionais hidroxilas, ácidos carboxílicos, aldeídos e outros grupos carregados que o capacitam a ser utilizado com biossorvente na remoção de vários poluentes. Usualmente, biomassas residuais como o talo de açáí na forma *in natura* apresentam capacidade de adsorção baixa, contudo sua eficiência pode ser aumentada através da alteração e modificação química de sua superfície propiciando um melhor desempenho que outros adsorventes testados

2.2) Processos de Adsorção

A Biossorção é um termo multifacetado, que designa diversos processos, por exemplo, bioadsorção e biossorção. Na palavra biossorção o prefixo bio tem origem etimológica (forma *in natura*) e o termo sorção remete a um procedimento ou processo físico-químico [67]. Os termos adsorção e absorção são processos diferentes. Absorção envolve dois estados físicos diferentes, pois a incorporação de uma substância tem que ser de um estado físico para outro, já a adsorção, claramente é um fenômeno que ocorre na superfície, ou seja, não há outro tipo de interação, adesão física ou ligação química que não ocorra na superfície, sendo ela por parte de uma molécula ou através de um íon. O processo de biossorção pode ser considerado uma subcategoria da adsorção. [67,68].

Fatores que levam a adsorção ser muito utilizada em processos de tratamento de águas contaminadas são a sua simplicidade e alta eficiência, tanto quanto pela disponibilidade de um amplo espectro de adsorventes [69-71]. O diferencial do método é a recuperação do adsorvente, logo não é um processo destrutivo.

As principais forças que atuam na adsorção são de interface, sólido-líquido ou sólido-gás, desempenhadas por interações repulsivas ou atrativas entre o adsorvente ou adsorvato sendo classificadas:

- Quimiossorção – processo de natureza química que envolve a formação de interações fortes eletrostáticas entre moléculas e íons dos adsorvatos [71,72];
- Fisiossorção – processo de natureza física que envolve forças fracas do tipo Van der Waals. Essas forças podem ser do tipo ligações π - π , dipolo-dipolo e forças eletrostáticas [73].

O fundamental para que ocorra adsorção é a imposição de uma concentração distinta entre a solução e a superfície do adsorvente, na qual há o crescimento do filme de adsorvato na área superficial podendo, posteriormente, esse adsorvato entrar nos poros do adsorvente, devido a

ocorrência de processos difusivos. Logo são quatro etapas que ocorrem na adsorção:

- 1ª. Ocorre o transporte do contaminante (soluto) através do solvente até o adsorvente;
- 2ª. Ocorre um processo de interação-difusão do adsorvato na interface sólido-líquido;
- 3ª. Ocorre difusão intrapartícula do adsorvato no interior dos poros do adsorvente;
- 4ª. Ocorre a adsorção do adsorvato no sítio ativo do adsorvente [74].

A **Figura 7** apresenta o mecanismo suposto para a adsorção do adsorvato pelo adsorvente [75].

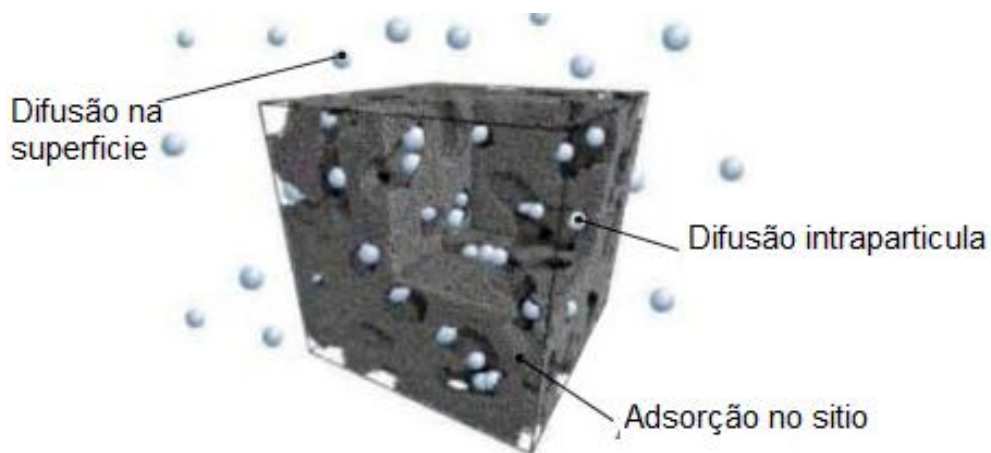


Figura 7. Representação esquemática do suposto mecanismo de adsorção do adsorvato pelo adsorvente (Figura adaptada da referência [75]).

Fatores como o ajuste do pH da solução, temperatura do meio, concentração inicial do adsorvato e quantidade de adsorvente são parâmetros que influenciam na adsorção, a otimização dessas condições de estudo favorecem a adsorção[76].

2.2.1) Influência do pH inicial

A variável mais importante é o ajuste do pH da solução, pois afeta a capacidade de adsorção de qualquer corante, também relacionado com a solubilidade das substâncias. A carga superficial dos adsorventes bem como o

grau de ionização dos grupos funcionais é fortemente influenciada pelo pH da solução [74,77 e 78].

2.2.2) Dosagem do adsorvente

É o parâmetro determinante que influencia na capacidade de adsorção, pois quantidades exatas sempre são exigidas no experimento e é, geralmente correlacionada a uma porcentagem de remoção do corante. Logo, as variações são na maioria das vezes proporcionais, ou seja, são removidos com o acréscimo do material adsorvente e sua quantidade de sítios disponíveis [79].

2.2.3) Concentração inicial do corante

Alterações na concentração inicial são dependentes dos sítios ativos dos adsorventes. Em doses baixas, há um deslocamento do equilíbrio em direção ao aumento da adsorção o que não é visto quanto a inserção do corante é extrapolada, pois o equilíbrio é instaurado, ou seja, já não é mais eficiente a adsorção, devido a saturação dos sítios do adsorvente por efeito competitivo ou também não é descartado a formação de aglomerados de moléculas de corantes que acabam inviabilizando a mobilidade em direção a superfície do adsorvente. No entanto, o aumento da concentração inicial é diretamente proporcional ao aumento na capacidade do adsorvente devido à elevada força motriz de transferência de massa [74]. Já no equilíbrio o processo é revesado com moléculas de corante sendo adsorvidas e dessorvidas na superfície na mesma velocidade.

2.2.4) Temperatura do meio

A temperatura é outro parâmetro regente e significativo perante a capacidade de adsorção. De maneira geral, com o aumento da temperatura há um deslocamento para a remoção de adsorvatos influenciados pelo aumento

da mobilidade das moléculas de corante e aumento do número de locais ativos para a adsorção. Contudo, quando há a diminuição da capacidade de adsorção com o acréscimo da temperatura ocorre à retração das forças de adsorção entre o corante e os sítios na superfície do adsorvente deslocando os adsorvatos para o meio, ou seja, ocorre a dessorção e é caracterizado por processos exotérmicos [80].

2.3) ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas são desenhadas com o objetivo de propiciar um melhor esclarecimento sobre o que acontece no processo de adsorção. É através da isoterma de equilíbrio que descrevemos a interação do adsorvente com o adsorvato, pois interligando os resultados experimentais com o modelo de adsorção formulamos explicações mais plausíveis sobre o mecanismo de adsorção. Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção são complementares em qualquer sistema sólido-líquido [81]. Logo, as Isotermas de adsorção são descritas como uma representação gráfica que relaciona a quantidade adsorvida do adsorvato (analito) em relação ao remanescente em solução do mesmo, determinado a temperatura constante. O equilíbrio do sistema é relacionado quando a taxa de adsorção se igualar à taxa de dessorção (**equação 1**) [82].

Equação 1

O resultado esperado do gráfico da isoterma obtida é uma curva côncava que informa:

- se o processo de adsorção é favorável;
- a distribuição de soluto entre as fases sólida e líquida em várias concentrações de equilíbrio.

As relações matemáticas contidas nas equações teóricas expressam a concentração de equilíbrio da fase líquida e sólida [81], Os modelos mais aceitos são os de Langmuir e Freundlich, por serem mais utilizados e fidedignos na descrição do equilíbrio de adsorção em poluentes em águas residuais [83].

2.3.1) Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir é bem descrito e evidencia melhor os ensaios de adsorção. Baseia-se na ideia da homogeneidade da superfície de adsorção de forma que no equilíbrio todos os sítios são energeticamente idênticos e equivalentes. Os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos, onde cada sítio pode reter somente uma espécie química. A energia de adsorção permanece constante, não depende do grau de ocupação dos centros ativos do adsorvente e não há interação entre as moléculas adsorvidas [84]. No equilíbrio, a isoterma de Langmuir é dada pela **(equação 2)**[85].

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo:

q_e = quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente (mg g^{-1});

K_L = constante isoterma de Langmuir (L.mg^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato (soluto) na solução em equilíbrio (mg.L^{-1});

Q_{\max} = constantes que representa a monocamada depositada por g de adsorvente (mg.g^{-1})

2.3.2) Modelo de Freundlich

O conceito empregado na isoterma de Freundlich envolve a adsorção em multicamadas do adsorvato, ocorrendo interação entre as moléculas adsorvidas e é utilizado na maioria das vezes em sistemas heterogêneos, pois na superfície não existe um fator limitante de saturação durante o processo de adsorção. O modelo expande para uma cobertura infinita da superfície,

considerando a distribuição uniforme de energia e a reversibilidade da adsorção (**equação 3**). [72].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo:

q_e = quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg g^{-1});

K_F = constante relacionada a capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na solução em equilíbrio (mg.L^{-1});

n = constante relacionada a intensidade de adsorção;

As constantes empíricas de Freundlich dependem de muitos fatores ambientais. Quando o valor de $1/n$ varia entre 0 e 1 expressa a intensidade da adsorção. Quando o valor de $1/n$ se aproxima de zero, a capacidade de adsorção independe de C_e e a isoterma de adsorção aproxima da horizontal, com q_e constante. Se o valor de $1/n$ for muito grande, a fórmula se reduz a uma equação linear e o valor de q_e altera para pequenas variações de C_e [84,87]

2.3.3) Modelo de Sips

Sips propôs a combinação da isotermas de Freundlich e Langmuir em que, em concentrações baixas, a adsorção remete-se à isoterma de Freundlich e, em concentrações elevadas de adsorvato, há a descrição de um sistema de monocamadas, identificada com as características de Langmuir [87,88]. A (**equação 4**) representa este modelo:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_S \cdot C_e)^{1/n_S}}{1 + (K_S \cdot C_e)^{1/n_S}} \quad \text{Equação 4}$$

K_s = a constante de equilíbrio de adsorção de Sips relacionada com a constante de afinidade $(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_s}$;

$Q_{\text{máx}}$ = A capacidade máxima de adsorção do material para Sips (mg.g^{-1}) ;

n_s = o expoente de Sips (adimensional) relacionado com heterogeneidade da superfície do adsorvente;

q_e = a quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) ;

2.3.4) Modelo de Liu

O modelo de Liu [89] é abordado relacionando os conceitos da termodinâmica. De acordo com ele, a mudança de ΔG do processo de biossorção é favorável quando quantidade de adsorvato ($Q-Q^{\text{teórico}}$) adsorvida por unidade de biossorvente chega ao equilíbrio, e o aumento da resistência à adsorção aumenta de acordo com a (**equação 5**):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\text{resistência ads}}{Q - Q^{\text{teórico}}} \quad \text{Equação 5}$$

O modelo de Liu também é uma combinação das isotermas de Langmuir e de Freundlich, segundo Sips, mas a hipótese de monocamada do modelo de Langmuir e a hipótese da adsorção infinita do modelo de Freundlich foram desconsideradas [90] e reações de biossorção podem ser consideradas como uma mudança no estado do adsorvato. Este modelo prevê que os sítios ativos do adsorvente não possuem a mesma energia. Portanto, o adsorvente pode apresentar sítios ativos preferenciais para ocupação pelas moléculas de adsorvato [91]. A (**Equação 6**) define a isoterma de Liu:

$$q_e = \frac{Q_{\text{max}} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad \text{Equação 6}$$

Sendo:

K_g = a constante de equilíbrio de Liu ($L\ mg^{-1}$);

n_L = o expoente de Liu (adimensional);

$Q_{m\acute{a}x}$ = a capacidade maxima de adsorao do adsorvente ($mg\ g^{-1}$).

2.4) ESTUDO TERMODINAMICO

Estudos termodinamicos avaliam o processo de adsorao com o aumento da temperatura. A mudana de energia livre de Gibbs (ΔG° , $kJ\ mol^{-1}$) e o criterio fundamental para a espontaneidade do sistema. Geralmente, ΔG° para a fisissorao e menor que o para quimissorao. Os valores de fisissorao estao na faixa de ate $20\ kJ\ mol^{-1}$, a fisissorao junto com a quimissorao esta entre 20 e $80\ kJ\ mol^{-1}$ e a quimissorao acima $80\ kJ\ mol^{-1}$ [92]. Valores negativos de ΔG° sugerem um processo espontaneo.

A variaao de entalpia (ΔH° , $kJ\ mol^{-1}$) mostra a natureza endotermica ou exotermica para o processo de adsorao alem de dar informaoes sobre a magnitude da interaao entre o adsorvente com o adsorvato. Pode ser considerado sorao eletrostatica (menor que $40\ kJ\ mol^{-1}$) [93]. A variaao de entropia (ΔS° , $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) da informaoes sobre a desordem do sistema. Esses modelos sao determinados pelas seguintes (**equaoes 7 e 8**):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Equaao 7}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K) \quad \text{Equaao 8}$$

A combinaao das duas **equaoes 7 e 8** levam a (**equaao 9**):

$$\ln(K) = (\Delta S^\circ)/R - (\Delta H^\circ)/R \cdot 1/T \quad \text{Equaao 9}$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (Kelvin), e K representa a constante de equilíbrio de adsorção dos modelos de isoterma. Tem sido relatado na literatura que diferentes constantes de equilíbrio de adsorção (K) foram obtidas a partir de diferentes modelos de isoterma [94]. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção podem ser estimados a partir da constante de equilíbrio (K) do modelo de isoterma que melhor se adapta aos dados experimentais. O aumento no valor de K com o aumento da temperatura caracteriza um processo de natureza endotérmica. Os valores de ΔS e ΔH podem ser calculados a partir da inclinação e intersecção da reta linear de $\ln(K)$ versus $1/T$.

2.5) CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Estudos cinéticos são de suma importância, pois é por seu intermédio que obtemos as informações para comparar com os modelos cinéticos, pois facilita um melhor entendimento para descrição do comportamento adsorvato-adsorvente. Portanto, os modelos cinéticos de equilíbrio são importantes para avaliar [83]:

- a eficácia da adsorção;
- o tipo de mecanismo de adsorção em um determinado sistema;
- o tempo de residência necessário para completar a reação de adsorção;
- avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade;
- interações entre adsorvente-adsorvato.

O comportamento cinético é caracterizado tanto no funcionamento dinâmico do sistema, como na avaliação da progressão da taxa de adsorção [95], com o intuito de modelar o mecanismo de adsorção. Muitos fatores são indispensáveis para a descrição da capacidade de adsorção: o pH da solução, tamanho da partícula do adsorvente a concentração inicial do adsorvato e a temperatura [96].

Diversos modelos cinéticos vêm sendo empregados para descrever a cinética de adsorção, os que se destacam e estão descritos neste trabalho são os modelos pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e a difusão intrapartícula, logo os dados experimentais (q_e) são ajustados aos modelos cinéticos de adsorção [97,98].

2.5.1) Modelo cinético de Ordem Geral

O processo de adsorção é descrito por Lagergren (1898) e ocorre em quatro etapas consecutivas:

- o deslocamento das moléculas do adsorvato no interior da solução em direção a superfície externa do adsorvente (etapa quase instantânea);
- difusão do adsorvente através da fronteira da camada de difusão;
- difusão do adsorvato a partir da superfície externa para o interior dos poros do adsorvente;
- adsorção do adsorvato nos sítios ativos no interior da superfície dos poros.

A adsorção do adsorvato nos sítios ativos, no geral, é o mais lento em analogia com os dois primeiros, deste modo, o 1º ou o 2º passo, ou o arranjo de ambos, justificam a possibilidade de eles determinarem a etapa da velocidade (etapa lenta da adsorção) [99]. A equação de lei de velocidade geral para adsorção é baseada no processo de adsorção na superfície do material e considerada como a etapa limitante de velocidade [99,100]. Aplicando a lei de velocidade de reação obtemos à **(equação 10)**:

$$\frac{dq}{dt} = k_N (q_e - q_t)^n \quad \text{Equação 10}$$

Sendo,

k_N = constante de velocidade;

n = ordem da reação de adsorção relacionada a concentração efetiva dos sítios disponíveis na superfície do adsorventes;

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio;

q_t = quantidade adsorvida em qualquer momento.

A plicando a lei da velocidade universal para um processo de adsorção obtemos a (**Equação 11**). O expoente n na equação pode ser um número inteiro ou números racionais não integrais. O número de sítios disponíveis para a adsorção (θ_t) sobre a superfície do material é definido por [99,100].

$$\theta_t = 1 - \frac{q_t}{q_e} \quad \text{Equação 11}$$

A (**equação 12**) descreve a taxa de adsorção em função da variável θ_t .

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k \cdot \theta_t^n \quad \text{Equação 12}$$

Onde

$$k = k_N (q_e)^{n-1} \quad \text{Equação 13}$$

Um dado adsorvente com superfície livre antes do contato com o adsorvato é $\theta_t = 1$, e após o contato durante o processo de adsorção há o decréscimo deste valor até o alcance do equilíbrio, θ_t é expresso através de um valor fixo. Na condição de saturação do adsorvente, $\theta_t = 0$. [100] fazendo a integração da (**equação 12**) e as suas posteriores substituições, é expressa a ordem geral como segue (**equação 14**), sendo válida para n diferente de 1 [100]:

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{\left[k_N (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1 \right]^{1/n}} \quad \text{Equação 14}$$

Sendo,

k_N = a constante de velocidade;

n = a ordem da cinética de adsorção em relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente;

q_e = a quantidade adsorvida no equilíbrio;

q_t = a quantidade adsorvida em qualquer momento;

t = o tempo.

2.5.2) Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo cinético pseudoprimeira ordem ou primeira ordem de Lagergren, baseia-se na capacidade de adsorção de sistemas sólido/líquido, é, é normalmente descrita como se segue a (**equação 15**) [89,99]:

$$\frac{dq}{dt} = k_f (q_e - q_t) \quad \text{Equação 15}$$

q_e = quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t = a quantidade de soluto adsorvido no instante t (mg g^{-1});

k_f = a constante de pseudo-primeira ordem ou constante de Lagergren (h^{-1});

t = tempo (h) de contato entre o adsorvente e o adsorvato. A integração da (**equação 15**), nas condições dos limites $t=0$, $q_t=0$, e $t=t$ $q_t=q_t$, leva a (**equação 16**):

$$q_t = q_e \left[1 - \exp(-k_1 \cdot t) \right] \quad \text{Equação 16}$$

2.5.3) Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem

A expressão do mecanismo de pseudossegunda ordem descreve a capacidade de adsorção do adsorvente em sistemas sólido/líquido. Segundo este modelo, a adsorção é proporcional ao número de sítios ativos [101]. A equação de pseudo-segunda ordem pode ser obtida a partir da equação cinética de ordem geral - Este modelo é um caso especial da equação de ordem geral (**equação 17**):

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{\left[k_N (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1 \right]^{1/1-n}} \quad \text{Equação 17}$$

Substituindo n por 2 na equação acima, leva a (**equação 18**):

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{\left[k_2 (q_e) \cdot t + 1 \right]} \quad \text{Equação 18}$$

Sendo,

q_e = a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa (mg g^{-1}) no equilíbrio;

q_t é a quantidade de soluto adsorvido no instante t (mg g^{-1});

k_s = a constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{h}^{-1}$).

A taxa inicial de adsorção ($h_0 = \text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$) é obtida quando t tende a zero (**equação 19**):

$$h_0 = K_N \cdot q_e^n \quad \text{Equação 19}$$

Sendo,

- k_N = a constante da taxa de adsorção [$\text{h}^{-1}(\text{mg g}^{-1})^{n-1}$];
- q_e = a quantidade de adsorvato adsorvido (mg g^{-1});
- n = a ordem do modelo cinético.

2.5.4) Modelo de Difusão Intrapartícula

O mecanismo de adsorção do sistema adsorvente/adsorvato possivelmente envolve várias etapas, por exemplo, há a migração das moléculas do adsorvato até a superfície do adsorvente para o interior dos macros, meso e microporos e, que esse conceito de difusão na superfície é utilizado para partículas onde atribui-se homogeneidade da fase sólida. Enquanto o modelo de difusão nos poros é aceito para diversos adsorventes porosos [97]. A difusão intrapartícula de Webber é definido como modelo único de resistência, que foi obtida da derivação da segunda lei de difusão de Fick e regra [95]:

- a transferência de massa externa apresenta uma resistência na difusão do filme, se significativa apenas transitoriamente no começo da difusão;
- a difusividade intrapartícula é constante e não altera com tempo nem com a posição.

A equação de difusão intrapartícula [99] é descrita como (**equação 20**):

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C \quad \text{Equação 20}$$

Sendo,

k_{id} = a constante da taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$);

C = constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg g^{-1}).

No gráfico \sqrt{t} versus q_t , podem surgir inúmeras retas, o que é indicativo que a cinética possui diversas taxas de adsorção, portanto rompe-se a ideia de um comportamento linear.

3) METODOLOGIA

3.1) Adsorvato

Os testes de adsorção foram conduzidos utilizando como adsorvato os corantes O Direct Blue 15 (DB-15) (**ver Figura 8**) - $C_{34}H_{24}N_6O_{16}S_4Na_4$, $992,791 \text{ g mol}^{-1}$) e Direct Red 23 (DR-23) (**ver Figura 9**) $C_{35}H_{25}N_7O_{10}S_2Na_2$, $813,724 \text{ g mol}^{-1}$), adquiridos da Merck (São Paulo, Brasil).

As soluções de reserva de $4,000 \text{ mg L}^{-1}$ de DB-15 e DR-23 foram preparadas em água deionizada. Para os estudos de adsorção, as soluções de corantes foram preparadas por diluição da solução de reserva em uma acidez adequada. O pH final do adsorvente foi ajustado em pequenas quantidades de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl.

O etanol (99%) e o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) (99%) foram fornecidos pela Merck (São Paulo, Brasil) e utilizados sem nenhuma posterior purificação.

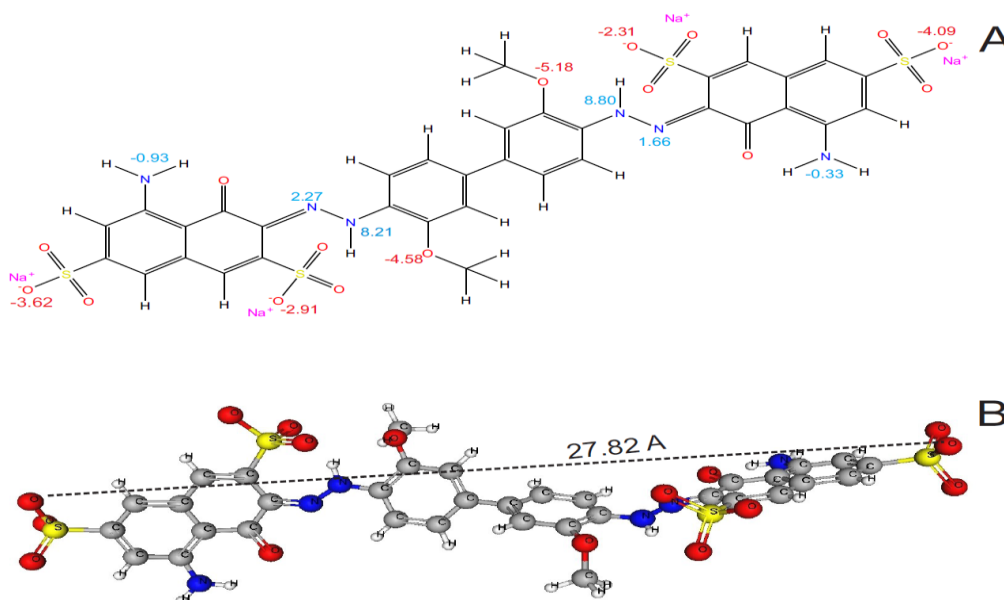


Figura 8. A) Fórmula estrutural de Azul Direto 15 (DB-15) e os valores escritos correspondem aos valores do pKa; B) AR-1 é a fórmula estrutural

tridimensional otimizada das dimensões da molécula química obtidas do programa MarvinSketch versão 17.21.0. Área de superfície de Van der Waals 1022,73 A² (pH 2,0); Área superficial polar 417,35 A² (pH 2,0), Van der Waals volume = 672.89 A³; Momento dipolar 25.06 Debye; Balanço hidrófilo-lipofílico (HI) 98,55.

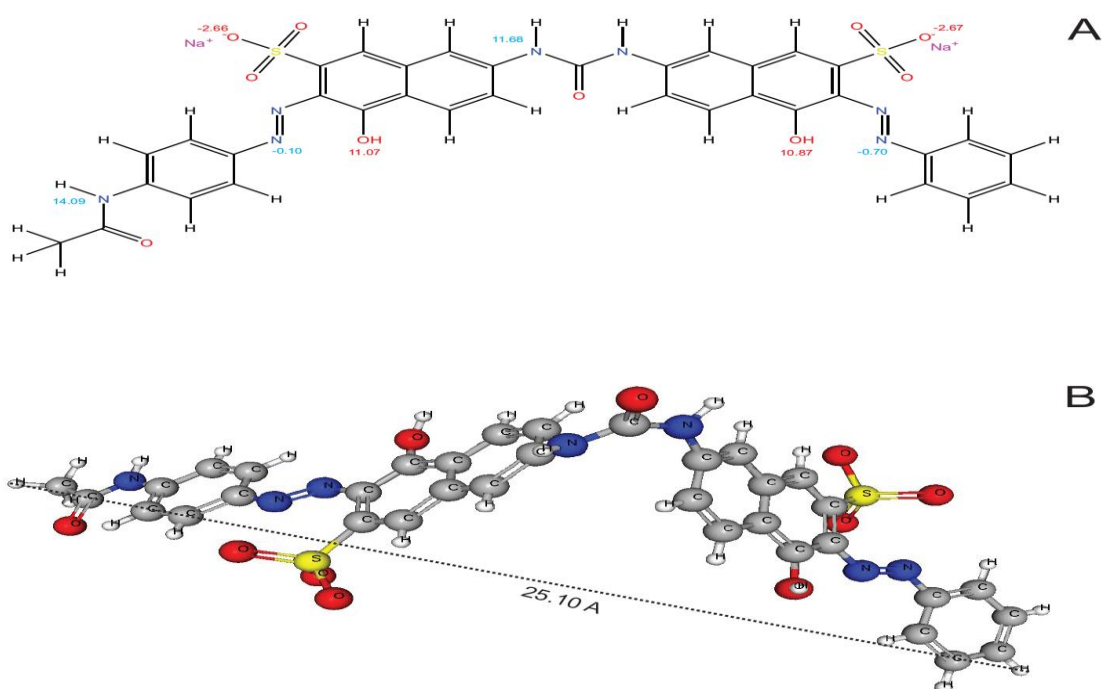


Figura 9. A) Fórmula estrutural do Vermelho Direto 23 (DR-23), os valores escritos correspondem aos valores do pKa; B) AR-1 a Fórmula estrutural tridimensional otimizada das dimensões da molécula química foram obtidas do programa MarvinSketch versão 17.21.0. Área de superfície de Van der Waals 943,32 A² (pH 2,0); Área de superfície polar 291,29 A² (pH 2,0); Volume Van der Waals = 607.,40 A³; momento dipolar 17.62 Debye; Balanço hidrófilo-lipofílico (HI) 37,32.

3.2) Adsorvente

Os talos de açaí foram obtidos de uma fonte local em Marabá, Brasil. Este material foi seco, moído e peneirado (tamanho de partícula <150 µm). Em

seguida, lavou-se 30,0 g de material em pó com uma mistura de 70% de água + 30% de etanol (v/v). Este processo de lavagem foi repetido três vezes. Depois, o material foi lavado apenas com água destilada duas vezes. Em seguida, o material foi filtrado e seco no forno a 80,0 °C. Um rendimento de 95% foi obtido após todo o processo de lavagem. A biomassa seca foi mantida em um frasco de vidro para posterior modificação química. Antes da reação de modificação, a capacidade de troca de cations da biomassa foi melhorada pela adição de 1,00 g de amostra de pó adsorvente a uma solução de NaCl de 1,0 mol L⁻¹/ 100,0 mL que foi agitada em uma placa magnética à temperatura ambiente durante 24 h. O material foi então separado da mistura por filtração, lavado com água destilada várias vezes para remover os sais iônicos residuais e depois seco. Esta amostra pré-tratada foi adicionada a 100 mL de solução de CTAB por um agitador magnético à temperatura ambiente durante 24 h. Depois disso, a fase sólida foi separada por filtração, lavada várias vezes com água destilada para remover qualquer excesso de CTAB. O produto final modificado obtido foi armazenado em uma garrafa de vidro para estudos de adsorção. Seguindo o procedimento de modificação, quatro materiais foram preparados em diferentes proporções de açai: o esquema para preparação AS-CTAB é mostrado na **Figura. 10**.

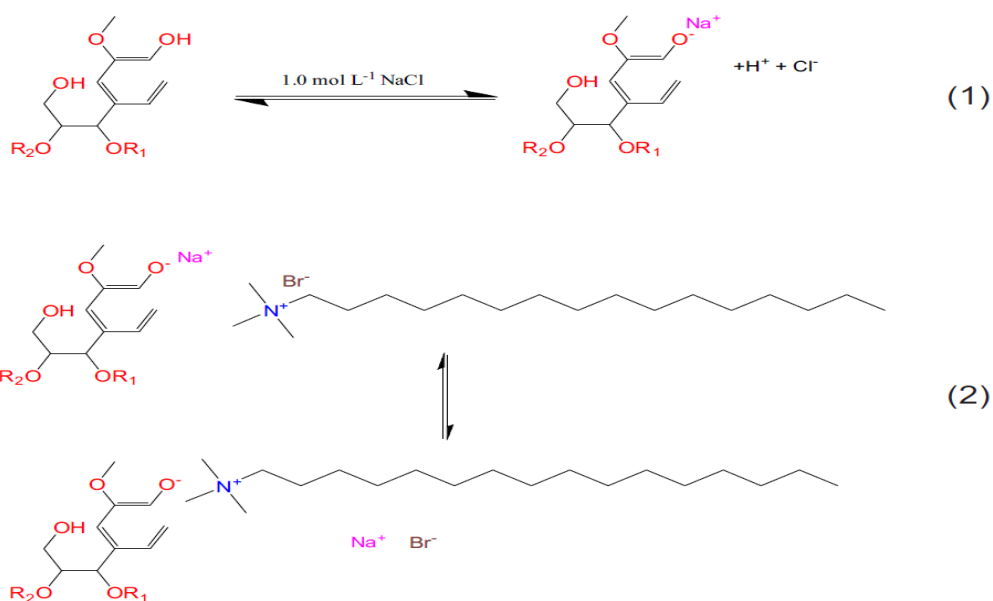


Figura 10. Preparação do biossorvente talo de açai : CTAB nas proporções (p/p): 1,0: 0,25 ; 1,0: 0,5; 1,0: 1,0 e 1,0: 1,5.

Os resultados preliminares mostraram que as amostras com relações de açai: CTAB superiores a 1,0: 0,5 (p/p) apresentaram as mesmas capacidades de adsorção. Logo, a amostra com proporção de 1,0: 0,5 (p/p) (açai : CTAB) foi escolhida para o conjunto de experimentos de caracterização e adsorção. A amostra modificada com 1,0: 0,5 (p/p) (açai: CTAB) foi denominada AS-CTAB e a amostra não modificada foi denominada AS (ver **Figura 11**).

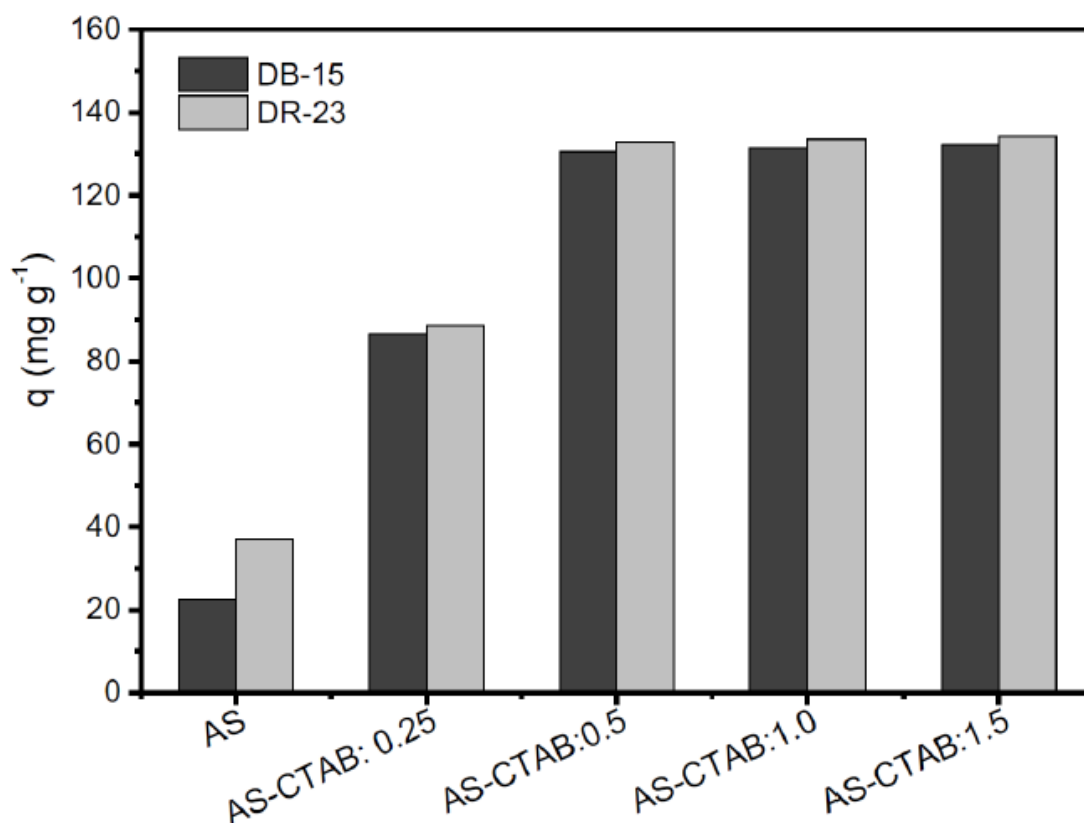


Figura 11. Efeito das relações da capacidade de adsorção em meio aquoso das diferentes proporções de AS-CTAB.

3.2.1) Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais dos materiais adsorventes foram determinados utilizando um espectrofômetro FTIR fornecido pela Bruker (modelo alfa). O

espectro foi gravado com 64 varreduras cumulativas na faixa de 4000-400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} [102].

3.2.2) Termogravimetria (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram obtidas no modelo TA Instruments SDT Q600 (New Castle, EUA). A temperatura variou de 20 a 800 $^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de N_2 . Para o intervalo de 800 $^{\circ}\text{C}$ a 1000 $^{\circ}\text{C}$, o gás de purga foi alterado para o ar sintético. Para os experimentos TGA, o tempo de aquisição foi de 1 ponto por 5 s, e o peso das amostras estava dentro da faixa de 10,00-15,00 mg de sólido [103].

3.2.3) Determinação de HI

Para as experiências de adsorção de vapor, cerca de 300 mg do material adsorvente em pó foi seco e precipitado em becker de 10 mL a 105 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 h. As amostras foram arrefecidas em um dessecador antes de determinar o seu peso preciso (cerca de 300,0 mg). O armazenamento foi controlado em uma atmosfera de vapor com solvente saturado e em seguida foram cobertos os frascos Erlenmeyer com tampas de vidro (junta de vidro moída 45/50), utilizando 60 mL de solvente (água ou n-heptano) [104,105]. As amostras de pó seco dentro dos copos foram colocadas de tal forma que não estavam em contato com a parede dos frascos erlenmeyer e mantidas a 25 $^{\circ}\text{C}$ sob condições estáticas. As taças contendo as amostras sólidas foram removidas dos frascos de erlenmeyer após 24 h, secas cuidadosamente do lado de fora com papéis filtros de laboratório. A quantidade de vapor adsorvido nas amostras foi obtida pela diferença entre o peso final e o peso inicial da amostra sólida e expresso em mg g^{-1} . A relação hidrofóbica-hidrofílica (HI) foi calculada pela proporção da quantidade adsorvida de vapor de n-heptano (mg g^{-1}) dividido pela quantidade adsorvida de vapor de água (mg g^{-1}) [106,107].

3.2.4) Estudos de adsorção em batelada

Os processos de adsorção em batelada para os adsorventes DB-15 e DR-23 em material AS-CTAB foram realizados nas seguintes condições: O tempo de agitação variou de 3 à 1440 min em um banho regulado por temperatura, variando de 20 °C à 45 °C a 150 rpm. Após o tempo estipulado, os frascos foram removidos e centrifugados para separar os adsorventes das soluções aquosas e em alíquotas de 1-5 mL dos sobrenadantes foram devidamente diluídas para 10,0-100,0 mL em frascos calibrados usando solução aquosa a pH 2,0. Após o experimento de adsorção, o corante não adsorvido foi determinado em um espectrofotômetro T90 + PG Instruments com um comprimento de onda de 596 e 498 nm para DB-15 e DR-23, respectivamente. O corante adsorvido é expresso por unidade de massa de adsorvente como percentual de remoção de corante como dado nas **(Equações 21 e 22)**, respectivamente:

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot V \quad \text{Equação 21}$$

$$\%Removal = 100 \cdot \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad \text{Equação 22}$$

onde q (mg g^{-1}) é a quantidade do adsorvente adsorvido por unidade adsorvente; C_o e C_f (mg L^{-1}) são as concentrações de fase líquida inicial e do equilíbrio, respectivamente, V (L), volume da solução de adsorvente e m (g), quantidade de adsorvente.

3.2.5) Controle de qualidade e avaliação estatística de modelos

Todos os experimentos foram realizados em triplicata para garantir a reprodutibilidade, confiabilidade e precisão dos dados experimentais. A estimativa dos desvios-padrão relativos as três amostras (considerando todas as medidas) ficaram abaixo de 5% [109]. Os brancos foram executados em paralelo e corrigidos quando necessário [110,111].

As soluções dos padrões foram armazenadas em garrafas de vidro, que eram limpas por imersão em 1,4 mol L⁻¹ HNO₃ durante 24 h [110-113], enxaguadas com deionizada, secas e armazenadas em armário adequado.

As soluções padrões (entre 10,00 e 220,0 mg L⁻¹) foram usadas para calibração em paralelo com um branco. A curva de calibração analítica linear foi realizada no software UV-Win do espectrofotômetro T90 + PG Instruments. Todos os analíticos e as medidas foram realizadas em triplicata, e as precisões dos padrões foram melhores que 3% (n = 3).

O método Levenberg-Marquardt, equações não lineares, com interações sucessivas foi utilizado para ajustar os dados cinéticos e de equilíbrio. As interações foram também avaliadas pelo método Simplex, com base nas instalações de montagem não-linear do Software Microcal Origin 2015. Um coeficiente de determinação (R²), um ajuste coeficiente de determinação (R²_{adj}) e o desvio padrão (SD) foram utilizados para avaliar a adequação dos modelos [29, 32-35]. O desvio padrão é uma medida das diferenças entre as quantidades teóricas e experimentais dos corantes adsorvidos. O R², R²_{adj} e SD são representados nas (**Equações 23, 24 e 25**), respectivamente.

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2} \right) \quad \text{Equação 23}$$

$$R_{adj}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad \text{Equação 24}$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2} \quad \text{Equação 25}$$

Nessas equações, q_i , o modelo representa o valor teórico individual q previsto pelo modelo; q_i, exp representa valor experimental individual de q ; $\text{exp } q$ é a média de valores q experimentais; n representa o número de experimentos; p representa o Número de parâmetros no modelo de montagem [29, 35].

3.2.6) Efluentes simulados

Dois efluentes de corantes industriais sintéticos foram feitos misturando vários corantes e outros compostos orgânicos e inorgânicos que geralmente são encontrados em águas residuais reais de indústrias de tingimento [5,7,15]. A **Tabela 3** apresenta todos os compostos usados para a preparação de efluentes em duas concentrações diferentes. Os efluentes simulados foram utilizados para testar as capacidades de sorção do adsorvente modificado em um meio com uma mistura de corantes contendo alto teor de íons inorgânicos.

Tabela 3. Composição química de efluentes sintéticos.

Corantes	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Concentração (mg L ⁻¹)	
		Efluente A	Efluente B
Azul direto 15	596.0	40	80
Verm. direto 23	498.0	40	80
Reativo preto 5	597.5	10	20
Acido verde 25	641.5	10	20
Ácido verm. 183	498.5	10	20
Outros compostos			
NaCl		20	40
Na ₂ CO ₃		20	40
CH ₃ COONa		20	40
Na ₃ PO ₄		20	40
KNO ₃		20	40
Ácido húmico		10	20
Sodio Dodecil Sulfato		10	20
Na ₂ SO ₄		10	20
NH ₄ Cl		10	20
pH*		2.0	2.0

*pH ajustado com solução 0.1 mol L⁻¹ NaOH e/ou HC

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1) Características AS e AS-CTAB

Para identificar os grupos funcionais presentes nos materiais AS e AS-CTAB, foi utilizada a técnica FTIR. O FTIR é importante porque pode contribuir para uma melhor compreensão das interações entre o adsorvente e o adsorvato. A análise FTIR é capaz de mostrar tais diferenças do processo de funcionalização na superfície do adsorvente. Os espectros FTIR de AS e AS-CTAB são mostrados na **Figura 12**. Observam-se que a amostra AS-CTAB apresentou bandas maiores e mais largas em relação as apresentadas pela AS.

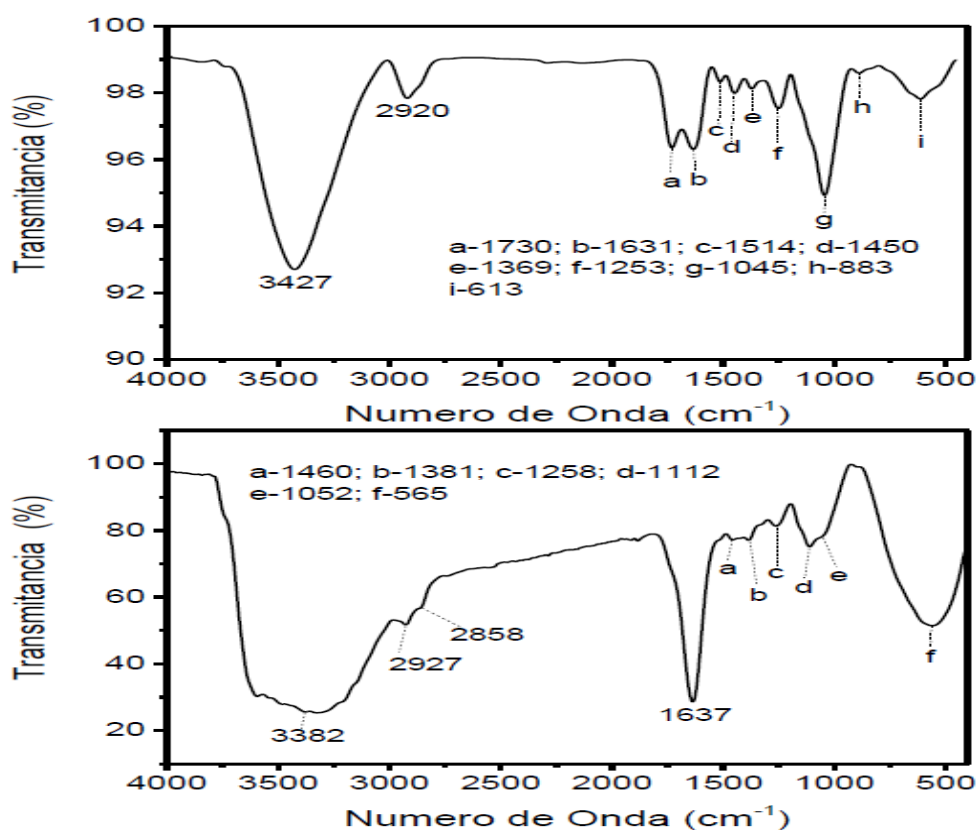


Figura 12. FTIR das amostras A) AS e B) AS-CTAB.

A **Figura 12** mostra uma faixa a 3427 cm^{-1} para AS e uma banda mais larga a 3382 cm^{-1} para AS-CTAB, o que pode ser atribuída a vibrações de

alongamento O-H a partir da ligação intermolecular de hidrogênio [114, 115]. Esta é uma das principais mudanças observadas nos espectros FTIR. A amostra AS também apresenta uma banda em 2921 cm^{-1} (alongamento assimétrico) [114,115]. No entanto, para AS-CTAB, aparecem dois ombros pequenos em 2927 cm^{-1} (alongamento CH assimétrico) e 2851 cm^{-1} (CH simétrico alongamento) [114,115] provavelmente correspondendo ao C-H do CTAB que foi incorporado à biomassa do AS. A biomassa AS apresenta outras duas bandas FTIR em 1730 e 1631 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao alongamento C = O de ácidos carboxílicos e devido ao estiramento assimétrico de carboxilatos (O = C = O), respectivamente [114, 115]. No entanto, para AS-CTAB, a banda a 1730 cm^{-1} desapareceu e, a banda a 1631 cm^{-1} foi deslocada para 1637 cm^{-1} . Esses resultados confirmam que há uma interação de CTAB com ácidos carboxílicos. O AS também apresenta várias bandas FTIR pequenas em 1514 , 1450 e 1369 cm^{-1} que poderiam ser atribuídos a anéis aromáticos [114, 115], bem como a última banda também poderia ser atribuída a flexão de CH [114,115]. Para AS-CTAB, existem duas pequenas bandas FTIR a 1460 e 1381 cm^{-1} que também podem ser atribuídos a anéis aromáticos [114, 115], bem como a última banda também pode ser atribuída à flexão CH [114,115]. A biomassa AS apresenta duas bandas de FTIR bem definidas em 1253 e 1045 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao estiramento de CO de fenol e CO de álcool, respectivamente. No entanto, para AS-CTAB a banda em 1253 cm^{-1} desapareceu e apareceu uma mistura de duas bandas sobrepostas com 1112 e 1052 cm^{-1} , que sugerem alongamentos CN e CO, respectivamente. A banda em 1258 cm^{-1} é correspondente a presença de anéis aromáticos. Para a biomassa AS, as bandas em 883 e 613 cm^{-1} são atribuídas a C-H fora do plano de flexão nos anéis aromáticos [114, 115], e para AS-CTAB a banda em 565 cm^{-1} poderia ser atribuída a C -Br vinculado. Esses resultados confirmam a inserção do CTAB na superfície do açai.

As características da superfície de ambos materiais adsorventes, AS e AS-CTAB, também foram investigados por adsorção de vapor de água e n-heptano vapor de sorção. Para as adsorções, utilizaram-se vapores de solventes de diferentes polaridades para caracterizar a superfície dos materiais adsorventes AS e AS-CTAB. Os valores de HI são obtidos pela quantidade de

vapor de n-heptano adsorvido (mg g^{-1}) dividido pela quantidade de vapor de água (mg g^{-1}) adsorvido. Os valores de HI para AS e AS-CTAB foram de 0,2563 e 0,1997, respectivamente. Estes resultados mostram que os materiais AS e AS-CTAB são materiais hidrofílicos ($\text{HI} < 1,00$), no entanto, o AS-CTAB, torna-se mais hidrofílico do que a biomassa AS pristina, mostrando que a incorporação de um surfactante catiônico na superfície do AS apresenta uma maior afinidade para substâncias polares, como o vapor de água.

Os resultados termogravimétricos de AS e AS-CTAB mostraram diferentes perdas de peso, como pode ser visto na **Figura 13**. Na faixa de 26 a 1000 °C, o material AS apresentou perda de peso de quase 100% . No entanto, o material modificado (AS-CTAB) mostrou uma perda de peso em torno de 95% na mesma faixa de temperatura. Esses resultados também podem corroborar a idéia de modificação dos talos de açaí pelo CTAB. A análise TGA também pode indicar que durante o processo de modificação através do CTAB nas superfícies externas dos talos de açaí em pó, o CTAB não foi removido pelo passo de lavagem na preparação do material [23]. Esta observação é concordante com os dados FTIR.

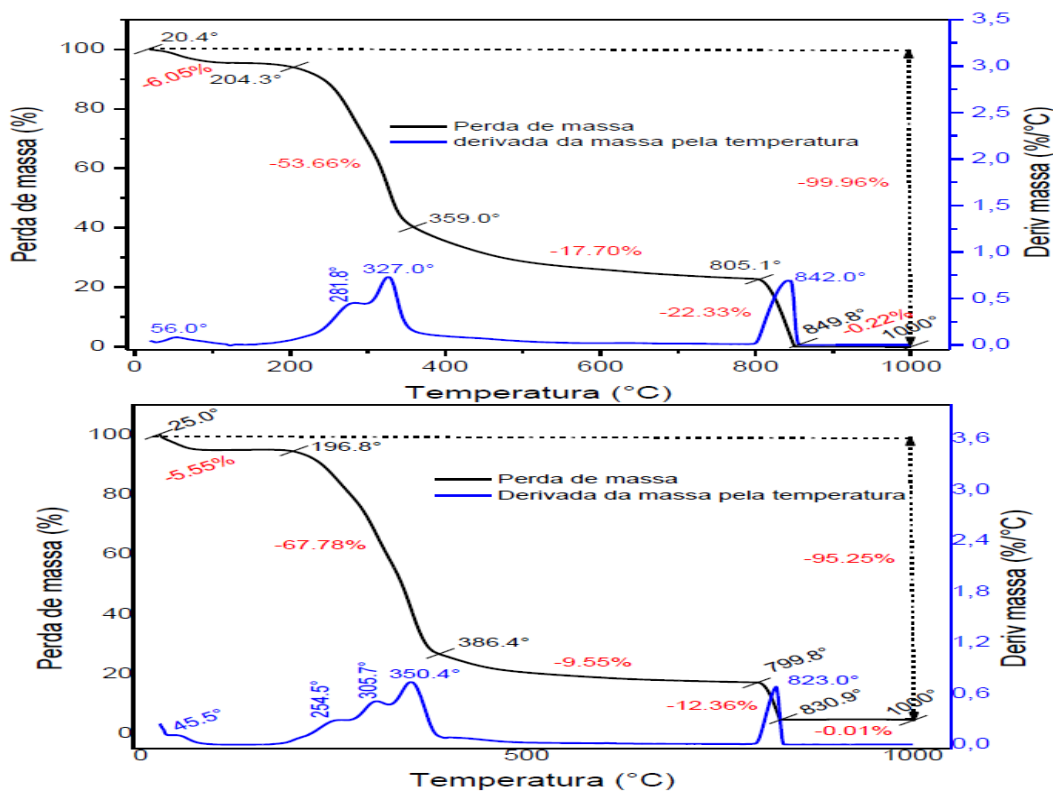


Figura 13. TGA das amostras AS e AS-CTAB.

De acordo com os dois perfis de perda de peso, observam-se três segmentos de perda de peso. Na faixa de 25 a cerca de 200 °C, a perda de massa é praticamente a mesma para ambas as amostras, cerca de 6,0%, que é atribuído a moléculas de água livres e adsorvidas [5,7-10]. O segundo estágio, numa faixa de temperatura de 200 - 386 °C, corresponde à maior perda de massa, em torno de 70,0%, atribuída à decomposição da matriz carbonada. A seção de decomposição do último estágio foi realizada por ar sintético (800 até 1000 °C). As perdas de massa de 22,33% e 12,33% foram observadas na faixa de 805,1 - 849,8 °C e 799,8 - 830,9 °C, respectivamente, AS e AS-CTAB. Observa-se que o AS-CTAB apresentou menor perda de peso em comparação com o AS, provavelmente porque o conteúdo do CTAB criou um material mais estável termicamente.

4.2) Estudos cinéticos

Estudos cinético fornecem informações de alto valor para a compreensão de diversas etapas do processo como o controle de operação e avaliação de adsorvente [116-117] . Neste trabalho, o processo cinético de biosorção para corantes azul direto 15 e vermelho direto 23 foi avaliado usando modelos não-lineares como pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e modelos cinéticos de Avrami. As curvas e parâmetros de cinéticos obtidos são exibidos na **Figura 14 e Tabela 4**.

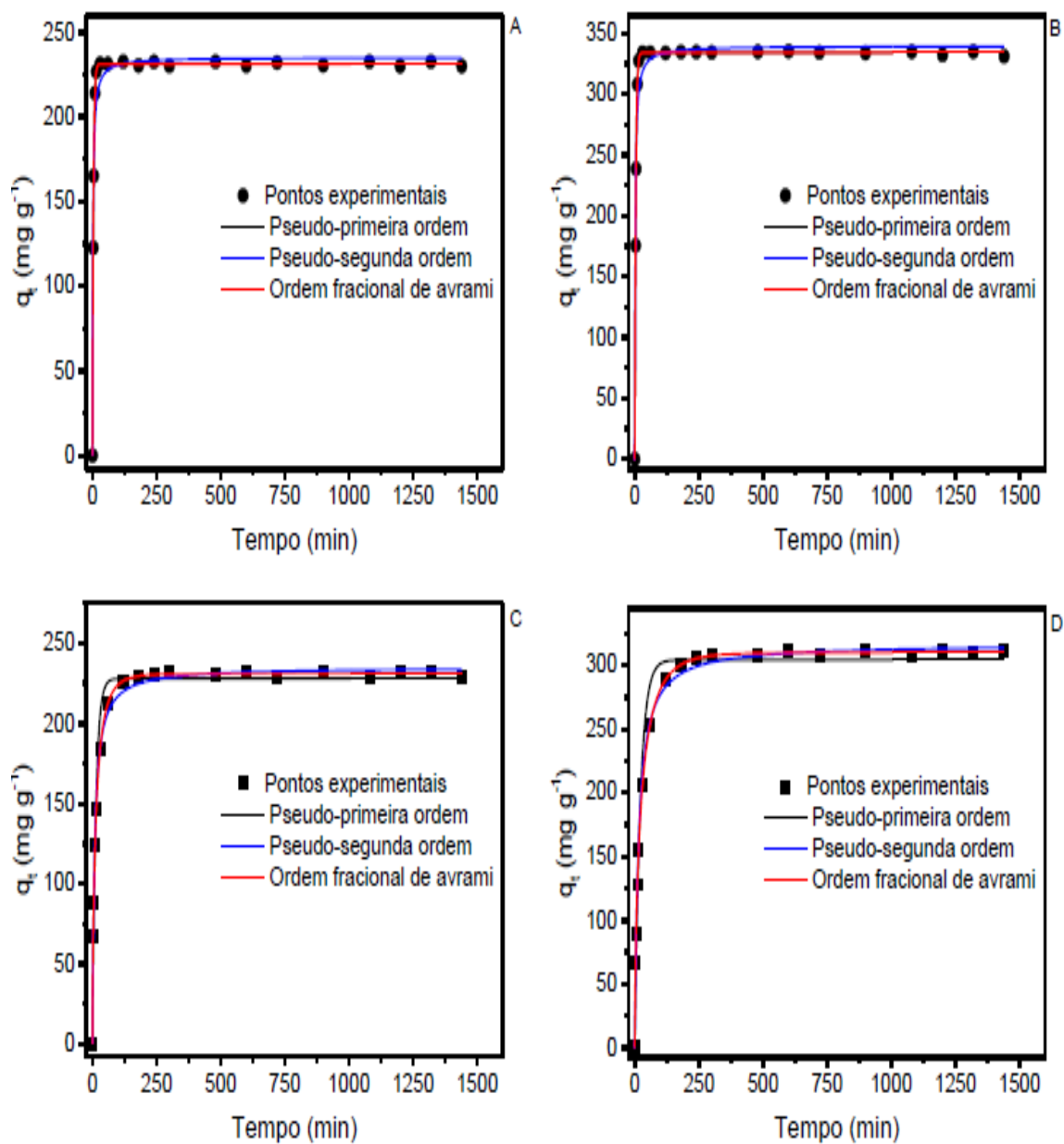


Figura 14. Estudos cinéticos da adsorção dos corantes Vermelho Direto em A) 370 ppm e B) 590 ppm 15 e Azul Direto 23 C) 370 ppm e D) 590 ppm.

Tabela 4. Parâmetros cinéticos da adsorção de DB-15 E DR-23 do AS-CTAB. Todos os valores são expressados com quarto algarismos significativos. Condição inicial pH 2,0, concentrações iniciais de 370 e 590 mg L⁻¹, massa do adsorvente 30 mg.

C_0 (mg L ⁻¹)	Azul Direto 15		Vermelho Direto 23	
	370.0	590.0	370.0	590.0
Pseudo-primeira ordem				
k_1 (min ⁻¹)	0.07620	0.04617	0.2521	0.2505
q_e (mg g ⁻¹)	228.0	304.4	231.4	334.4
R^2_{adj}	0.9819	0.9790	0.9997	0.9998
SD (mg g ⁻¹)	9.389	14.72	1.060	1.091
$t_{1/2}$ (min)	9.097	15.01	2.750	2.767
Pseudo-segunda ordem				
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0005110	0.0002196	0.002134	0.001463
q_e (mg g ⁻¹)	235.1	317.1	235.2	339.8
R^2_{adj}	0.9970	0.9969	0.9773	0.9772
SD (mg g ⁻¹)	3.813	5.629	8.736	12.65
$t_{1/2}$ (min)	8.323	14.36	1.992	2.011
Ordem fracional de Avrami				
k_{AV} [min ⁻¹]	0.06714	0.03794	0.2516	0.2499
q_e (mg g ⁻¹)	230.8	310.0	231.4	334.2
n_{AV}	0.6644	0.6513	1.019	1.024
R^2_{adj}	0.9998	0.9999	0.9997	0.9999
SD (mg g ⁻¹)	0.9744	1.149	1.062	1.024
$t_{1/2}$ (min)	8.579	15.01	2.774	2.797
$t_{0.95}$ (min)	77.67	142.1	11.67	11.69

O coeficiente de determinação ajustado (R^2_{Adj}) e o desvio padrão de resíduos (SD) [118-120] foram utilizados para analisar os processos cinéticos. Sendo assim, os valores de SD mais baixos e R^2_{Adj} revelam menor disparidade entre os valores q experimentais e teóricos (calculados pelos modelos) [118-120]. Portanto, com base nos resultados exibidos na Tabela 4, o modelo cinético Avrami foi o melhor para representar os dados cinéticos, uma vez que

apresentou valores de SD mais baixos (variando de 0,9744 a 1,024) e maiores de R^2_{Adj} (0,9998-0,9999), tanto para corantes quanto para concentrações (veja a **Tabela 4**). Isso indicou que o q_t predito pela cinética de Avrami é o mais próximo dos valores de q_t medidos experimentalmente. A equação cinética de Avrami foi empregada com sucesso para explicar vários processos cinéticos de diferentes adsorventes e adsorvidos [129-120].

O parâmetro n_{AV} , chamado expoente de Avrami, é um número fracionário relacionado com as possíveis mudanças do mecanismo de adsorção que ocorre durante todo o processo de adsorção [117-120]. Este parâmetro (n_{AV}) pode ter múltiplas ordens cinéticas e varia conforme o contato do adsorbato com o adsorvente durante o processo de adsorção [117-120]. Como pode ser visto na **Tabela 4**, o n_{AV} apresenta valores diferentes, embora estejam muito próximos. No entanto, quando são utilizadas diferentes concentrações do adsorvido, é difícil comparar os parâmetros cinéticos do modelo. Então, $t_{1/2}$ e $t_{0.95}$ foram usados para comparar a cinética de DB-15 e DR-23 em AS-CTAB. Os $t_{1/2}$ e $t_{0.95}$ são os tempos para obter a metade e 95% das saturações (q_e) nos resultados cinéticos, respectivamente [10,14,15]. A influência da adsorção cinética foi bastante diferente para os dois corantes DB-15 e DR-23. O DR-23 apresentou um processo de adsorção muito rápido em comparação com DB-15 (**ver Tabela 4**). Para o corante DR-23, os $t_{1/2}$ e $t_{0.95}$ calculados (a 590 mg L^{-1} da concentração inicial) do modelo cinético Avrami foram 2,797 e 11,69 minutos para o material AS-CTAB. Para o DB-15 nas mesmas condições, esses parâmetros foram de 15,01 e 142,1 minutos. A explicação razoável para esta diferença notável em $t_{1/2}$ e $t_{0.95}$ para ambos os corantes podem estar nas características físico-químicas tais como tamanho da molécula, balanço hidrófilo-lipofílico (HI) e área de superfície polar (PA) etc.

As Figuras 8 e 9 mostram estas propriedades de corantes; para DR-23 e DB-15 o tamanho das moléculas, HI e PA são; 25.10 e 27.82, 37.32 e 98.55 e 291.29 e 417.35, respectivamente. Esses resultados indicam que o corante DB-15 apresenta uma maior hidrofiliabilidade quando comparada ao corante DR-23, indicando que o DB-15 apresenta maior afinidade para a água quando comparado ao DR-23. No entanto, o DR-23 exibiu uma taxa de adsorção mais rápida. Isso sugere que as interações hidrófilas não desempenharam um papel

importante no processo de adsorção entre AS-CTAB e DB-15 e DR-23. O trabalho foi continuado com o tempo de contato seguido: 90 e 25 minutos para DB-15 e DR-23, respectivamente. Estes tempos de contato foram pouco superiores aos $t_{0,95}$ dos respectivos corantes para garantir que o tempo seja suficiente para que o sistema atinja o tempo de equilíbrio entre adsorvente e adsorventes.

4.3) Estudos de equilíbrio

Uma isoterma de adsorção pode ajudar a compreender o mecanismo de adsorção descrevendo a relação entre o material usado como adsorvente e o adsorvente usado. As isotermas de adsorção de DB-15 e DR-23 em AS-CTAB foram realizadas utilizando as seguintes condições experimentais: Temperatura variando de 20 °C a 45 °C, pH 2,0 e dosagem de adsorvente de 30 mg L⁻¹. Os perfis isotérmicos e seus parâmetros são mostrados na **Figura 15, Tabelas 5 e 6**. A avaliação dos parâmetros ocorreu ao mesmo tempo que os estudos de cinética, avaliando os valores dos valores R^2_{Adj} e SD (ver **Tabela 5 e 6**). Nesse contexto, a isoterma Liu foi o modelo mais adequado para a adsorção de corantes (DB-15 e DR-23) em AS-CTAB. O modelo de Liu apresentou o R^2_{Adj} mais alto e valores mais baixos para SD para ambos os corantes (**ver Tabela 5 e 6**), o que significa que os valores de q calculados pelo modelo de isoterma foram semelhantes aos q medidos experimentalmente [18,21,36-38,40,41].

Com base nos parâmetros de Liu, o adsorvente de AS-CTAB exibiu uma capacidade de adsorção superior para os corantes DB-15 e DR-23, com uma capacidade máxima de adsorção de 394,01 e 454,9 mgg⁻¹ para DB-15 e DR-23, à 45 °C, respectivamente. Além disso, em comparação com Freundlich, o modelo de Langmuir apresentou valores mais próximos dos modelos Liu que indicam que o modelo de Freundlich não é adequado para a descrição da remoção de DB-15 e DR-23 em material AS-CTAB. Os resultados sugerem que o AS-CTAB possui capacidade de monocamada relativamente maior para DB-15 e DR-23. Além disso, a adequação do modelo Langmuir pode indicar que os sítios ativos são distribuídos uniformemente na superfície AS-CTAB.

Tendo em conta o Q_{max} dos dois corantes, percebeu-se que Q_{max} notável foi alcançado para dois corantes sobre AS-CTAB. No entanto, o corante DR-23 apresentou um valor de Q_{max} superior em relação ao DB-15 em todas as áreas estudadas.

Tabela 5. Parâmetros de adsorção considerando os modelos de Langmuir, Freundlich e Liu isoterma, adsorvente AS-CTAB e o corante DB-15.

	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	323.9	336.0	366.2	357.01	334.8	347.1
K_L (L mg ⁻¹)	0.1003	0.1680	0.2247	0.2129	0.3032	0.2571
R^2_{adj}	0.9959	0.9935	0.9893	0.9913	0.9572	0.9761
SD (mg g ⁻¹)	5.611	8.898	10.61	10.06	20.53	14.82
Freundlich						
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	172.8	139.3	228.9	185.5	183.7	208.2
n_F	10.13	6.950	13.65	9.420	9.837	11.42
R^2_{adj}	0.9839	0.9312	0.9137	0.9280	0.9724	0.9863
SD (mg g ⁻¹)	11.08	28.94	30.22	29.01	16.47	11.22
Liu						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	339.6	350.2	359.9	370.0	381.3	394.2
K_g (L mg ⁻¹)	0.1220	0.1464	0.1747	0.2123	0.2557	0.3078
n_L	0.6729	0.7429	1.739	0.7289	0.4576	0.4399
R^2_{adj}	0.9998	0.9998	0.9999	0.9999	0.9998	0.9997
SD (mg g ⁻¹)	1.146	1.400	0.4383	1.234	1.339	1.525

Tabela 6. Isotermas de Langmuir, Freundlich e Liu: parâmetros de adsorção de DR23 no adsorvente AS-CTAB. Condições, pH iniciais da solução dos corantes foram fixados em 2.0, temperatura de 25°C, tempo de contato do adsorvente e do adsorvato foi fixado em 30 minutos.

	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	394.4	402.4	417.2	429.0	436.2	446.4
K_L (L mg ⁻¹)	0.06028	0.07382	0.08752	0.1055	0.1314	0.1572
R^2_{adj}	0.9999	0.9994	0.9999	0.9998	0.9984	0.9966
SD (mg g ⁻¹)	1.536	3.284	1.372	1.785	5.857	8.276
Freundlich						
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	107.8	129.5	147.2	170.2	179.2	207.3
n_F	5.008	5.748	6.269	7.028	7.281	8.372
R^2_{adj}	0.9049	0.9084	0.9032	0.8988	0.9042	0.9125
SD (mg g ⁻¹)	43.89	42.28	43.97	44.64	44.81	41.71
Liu						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	394.5	406.1	417.8	429.5	441.9	454.9
K_g (L mg ⁻¹)	0.06020	0.07241	0.08727	0.1053	0.1285	0.1563
n_L	0.9975	0.9321	0.9868	0.9887	0.8795	0.8279
R^2_{adj}	0.9999	0.9998	0.9999	0.9998	0.9999	0.9999
SD (mg g ⁻¹)	1.601	1.791	1.322	1.795	1.773	1.705

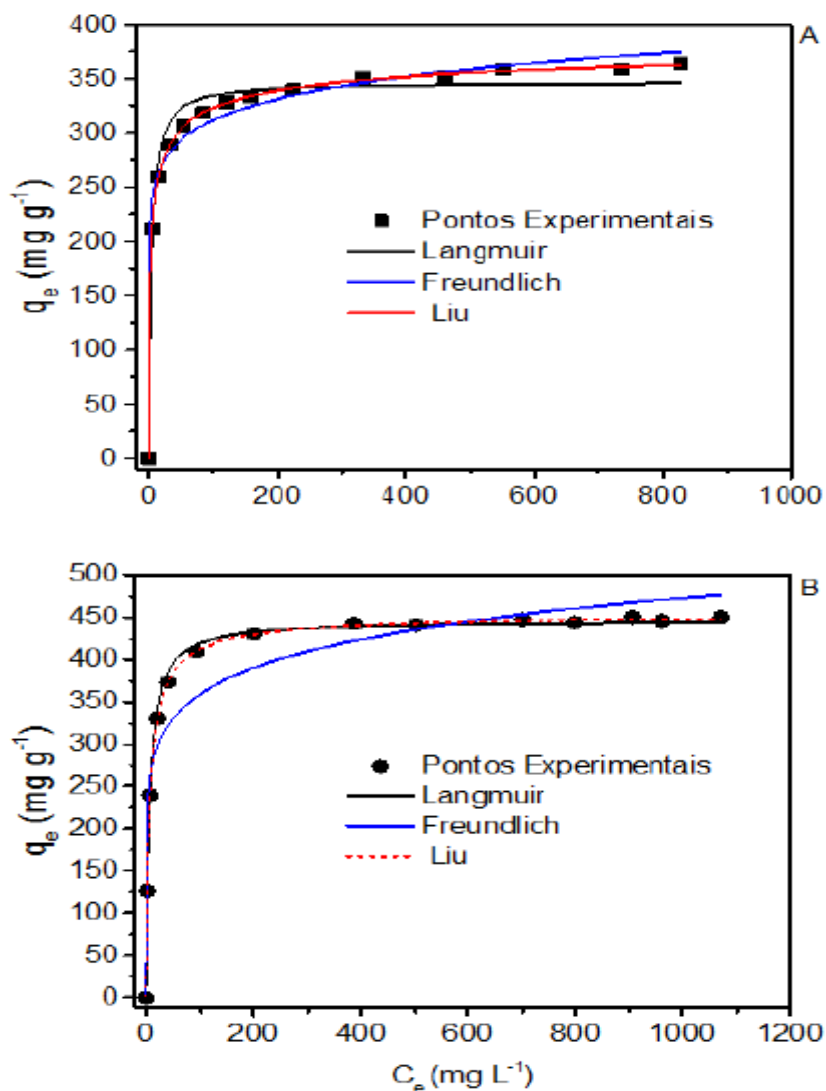


Figura 15. Perfis isotérmicos e parâmetros no equilíbrio em A) DB-15 e em B) DR-23.

4.4) Estudos termodinâmicos

Estudos termodinâmicos para a adsorção de DB-15 e DR-23 no adsorvente AS-CTAB foram realizados na temperatura variando de 20 a 45 °C (293 a 318K). Os parâmetros termodinâmicos para ambos os corantes são mostrados na **Tabela 7**, e o cálculo desses parâmetros está de acordo com a literatura [18,21,36-38,40]. Os valores R^2_{adj} das parcelas são superiores a 0,998

para ambos os corantes, o que indica a confiabilidade dos valores calculados de ΔH° e ΔS° .

Dentro da faixa de temperatura estudada, a energia livre calculada de Gibbs (ΔG°) e a entropia padrão (ΔS°) apresentaram valores negativos e positivos, respectivamente, o que confirma que o processo de sorção é espontâneo e favorável, e uma diminuição na organização do sistema foi obtida. Isso deve ser devido à liberação de moléculas de água antes dos corantes DB-15 e DR-23 adsorvidos na superfície do adsorvente [16, 21, 38-40].

Tabela 7. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de DB-15 E DR-23 para o adsorvente AS-CTAB.

Temperatura (K)	293	298	303	308	313	318
DB-15 corante						
K_g (L mol ⁻¹)	121108	145368	173448	210769	253839	305623
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-28.51	-29.45	-30.39	-31.39	-32.38	-33.39
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-	28.74	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-	195.3	-	-	-	-
R^2_{adj}	-	0.9987	-	-	-	-
DR-23 corante						
K_g (L mol ⁻¹)	48998	58925	71013	85656	104527	127185
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-26.31	-27.21	-28.14	-29.08	-30.08	-31.07
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-	29.54	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-	190.5	-	-	-	-
R^2_{adj}	-	0.9981	-	-	-	-

O ΔG° é um parâmetro importante para explicar o processo termodinâmico de adsorção em relação à espontaneidade do processo de adsorção; um valor negativo mais alto de ΔG° indica uma adsorção mais energeticamente favorável. O processo de adsorção ocorrerá de forma favorável e espontânea a uma determinada temperatura se ΔG° se exibir um valor mais negativo [18,21,36,40,41].

O valor positivo da entropia padrão, ΔS° , sugere um aumento da aleatoriedade do processo de adsorção na interface sólido / solução durante a adsorção de moléculas de corante DB-15 e DR-23 na superfície AS-CTAB reflete na afinidade do AS-CTAB para adsorção de corantes DB-15 e DR-23 [37,40,41].

As mudanças na entalpia (ΔH°) para todos os adsorventes foram positivas, o que indica a natureza endotérmica do processo de adsorção [21, 37, 40, 41]. A magnitude da entalpia para DB-15 e DR-23 em AS-CTAB corresponde a um processo de adsorção física [42], uma vez que os valores são menores que 40 kJ mol^{-1} [43].

4.5) Mecanismo de adsorção

Neste estudo, dois corantes (DB-15 e DR-23) foram adsorvidos nos talos açai e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB). O processo de modificação do AS com CTAB criou grupos funcionais na superfície e esses grupos funcionam como locais de adsorção onde as moléculas de corantes são tomadas. Portanto, com base na caracterização da superfície e nos dados de adsorção uma proposta de mecanismo de adsorção é mostrada na **Figura 16**. Pela proposta, a atração eletrostática entre o corante com carga negativa e o adsorvente de carga positiva desempenha um papel importante no processo de adsorção através de interações entre o adsorvente AS-CTAB e os dois corantes DB-15 e DR-23. Como o biossorvente AS-CTAB apresenta cargas positivas, essas cargas positivas interagem eletrostaticamente com cargas negativas presentes na molécula dos dois corantes DB-15 e DR-23 [22-26].

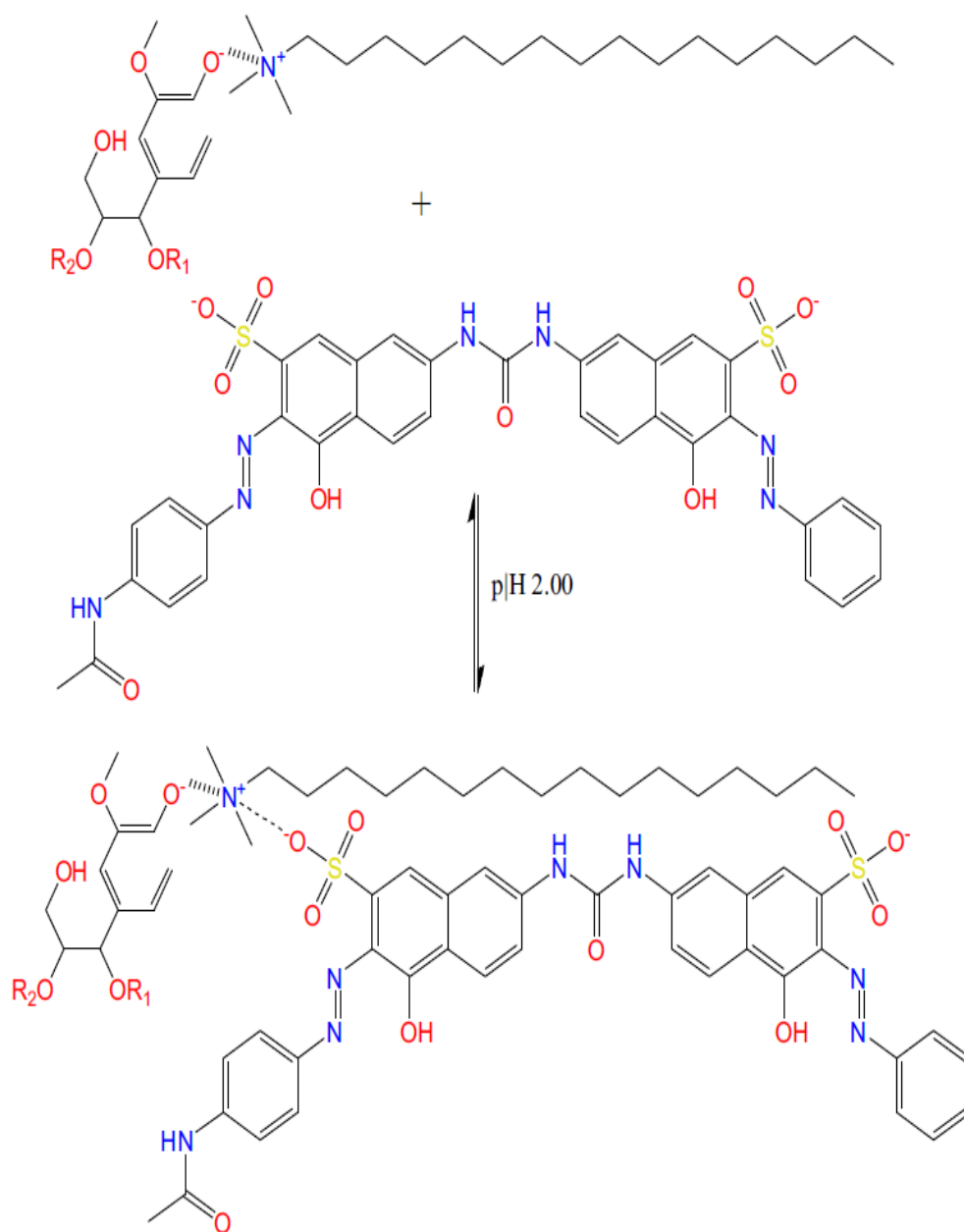


Figura 16. Proposição de um mecanismo de formação do AS-CTAB.

4.6) Tratamento de um efluente sintético simulado contendo o corante

Os resultados da remoção dos corantes DB-15 e DR-23 de soluções

aquosas mostraram-se excelentes. No entanto, um passo importante para avaliar a eficácia do AS-CTAB para tratar efluentes industriais é testá-lo na remoção de efluentes simulados de efluentes contendo os dois corantes estudados. Neste contexto, foram testados dois efluentes simulados contendo os corantes estudados e tratados com adsorventes AS e AS-CTAB. A composição inicial e os resultados do processo de biossorção dos dois efluentes são mostrados na **Tabela 3** e na **Figura 17**, respectivamente.

A quantidade removida (em porcentagem) dos compostos contaminantes presentes nos efluentes sintéticos foi monitorada por espectrofotometria UV-VIS antes e depois do processo de adsorção. As áreas sob as bandas de absorção foram utilizadas para calcular tais quantidades removidas de corantes e outros compostos. O adsorvente de AS-CTAB apresentou um resultado muito positivo para tratar ambos os efluentes simulados, 95,4% e 90,9% dos compostos foram removidos do efluente A e B, respectivamente).

Deve-se ressaltar que as composições desses efluentes possuem maiores concentrações de corantes do que as concentrações geralmente encontradas em efluentes reais, o que reforça a aplicabilidade do AS-CTAB como adsorvente eficiente para efluentes reais.

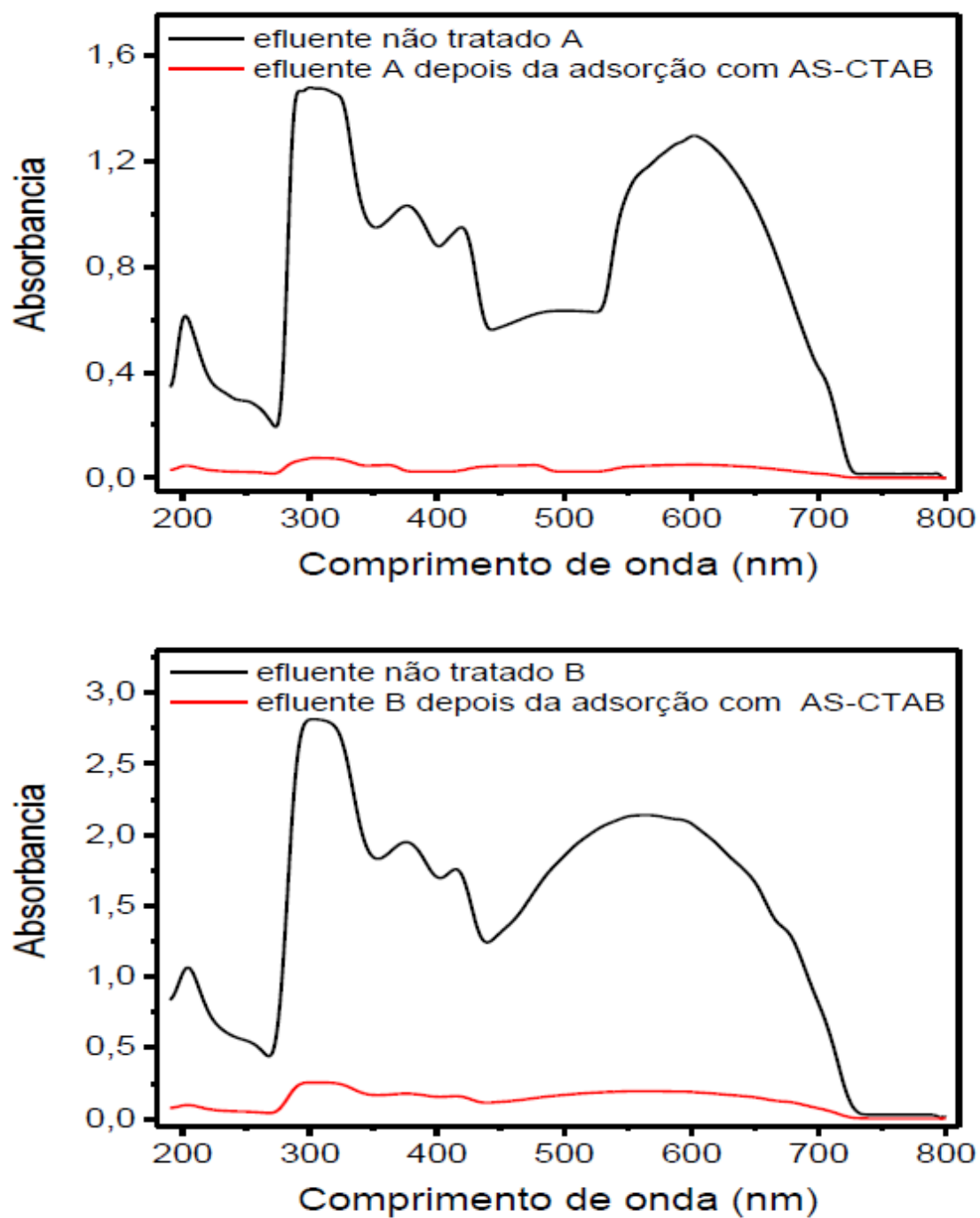


Figura 17. Simulação de dois efluentes A e B, tratados com adsorvente.

5) CONCLUSÕES

Neste estudo, foi preparado um adsorvente modificado altamente eficiente combinando com talo de açaí em pó e CTAB. Os resultados da caracterização apoiaram a idéia do processo de modificação.

O material preparado, denominado AS-CTAB, foi utilizado com sucesso como adsorvente para o tratamento de azul direto 15 (DB-15) e vermelho direto 23 (DR-23) a partir de soluções aquosas.

A remoção dos corantes azul direto 15 (DB-15) e vermelho direto 23 (DR-23) pelo adsorvente AS-CTAB ocorreu em pH fixo 2,0.

O adsorvente de AS-CTAB apresentou capacidades de adsorção superiores de 394,2 e 454,9 mgg^{-1} para os corantes DB-15 e DR-23, respectivamente.

Os dados cinéticos e isotérmicos demonstraram adequar-se à ordem fracionada de Avrami e aos modelos Liu, para ambos os corantes, respectivamente. Determinou-se que os laços de atração eletrostática tiveram um papel importante no processo de adsorção.

Os estudos termodinâmicos indicaram um processo espontâneo e endotérmico. O adsorvente de AS-CTAB foi testado em um tratamento de efluentes de corantes sintéticos e demonstrou um excelente resultado no tratamento de tais efluentes.

6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Educação profissional: Referenciais curriculares nacionais da educação profissional de nível técnico, área profissional: Meio Ambiente, Ministério da Educação, Brasília, 2000.
- [2] Paz, V.P.; S., Teodoro R.E.F.; Mendonça, F.C. Recursos Hídricos, Agricultura Irrigada e Meio Ambiente, Comunicado Técnico, Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, PB, V4, nº 3, 465-473, 2000.
- [3] Khatri A.; Peerzada; M. H. M.; Mohsin, M. White, A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution, J. Clean. Prod. 87 (2015) 50-57.
- [4] Ngulube, T.; J. Gumbo R.; Masindi V.; Maity, A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review, J. Environ. Manage. 191 (2017) 35-57.
- [5] Kurade, M.B.; Waghmode, T.R.; Patil, S.M.; Jeon, B.H.; Govindwar, S. P. Monitoring the gradual biodegradation of dyes in a simulated textile effluent and development of a novel triple layered fixed bed reactor using a bacterium-yeast consortium, Chem. Eng. J. 307 (2017) 1026–1036.
- [6] Reis, G.S.; Adebayo, M.; Pascal, S.T.; Sampaio, C.H.; Lima, E.C.; Dias, S.L.P; Brum, I.A.S.; Pavan, F. Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions Using Sludge-Based Activated Carbons Prepared by Conventional Heating and Microwave-Assisted Pyrolysis, Water Air Soil Pollut. (2017) 228: 33. 1-17.
- [7] Umpierres, C.S.; Prola, L.D.T.; Adebayo, M.A.; Lima, E.C.; Reis, G.S.; Kunzler, D.D.F.; Dotto, G. L.; Arenas, L.T. Benvenuti E.V. Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol–gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye, Environ. Technol. 38 (2017) 566–578.
- [8] Ribas, M.C.; Adebayo, M.A.; Prola L.D.T.; Lima, E.C.; Cataluna R.; Feris, L.A.; Machado, F.M.; Pavan, F.A.; Cavete T. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated

- carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 248 (2014) 315–326.
- [9] Niri, M.V.; Shirmardj, M.; Asadi, A.; Golestani H.; Naeimabadi A.; Mohammadi, M.J. Farsani M.H. Reactive Red 120 dye removal from aqueous solution by adsorption on nano-alumina, *J. Water Chem. Technol.*, 36 (2014), 125-133.
- [10] Prola, L.D. T.; Machado, F.M.; Bergmann, C.P.; Souza, F.E.; de Gally, C.R.; Lima, E.C. Adebayo, M.A.; Dias, S.L.P.; Calvete, T., Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon, *J. Environ. Manage.* 130 (2013) 166-175.
- [11] Saucier, C.; Adebayo, M.A. Lima, E.C.; Cataluna, R.; thue, P.S.; Prola, L.D.T.; Puchana-Rosero, M.J.; Machado, F.M.; Pavan, F.A.; Dotto, G.L., Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents, *J. Hazard. Mater.* 289 (2015) 18–27.
- [12] Saucier C.; Karthickeyan, P.; Ranjithkumar, V.; Lima, E.C. Reis, G.S.; Brum, I.A.S., Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24 (2017) 5918-5932.
- [13] Calvete, T.; Lima, E.C.; Cardoso, N.F.; Dias, S.L.P.; Ribeiro E.S., Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions Using Home Made Activated Carbons, *CLEAN – Soil, Air, Water*, 38 (2010) 521-532.
- [14] Puchana-Rosero M.J.; Lima, E.C.; Ortiz-Monsalve, S.; Mella, B.; Costa, D.; Poll, E.; Gutterres, M., Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 4200-4209.
- [15] Prola, L.D.T.; Acayanka, E.; Lima, E.C.; Umpierres, C.S.; Vagheti, J.C.P.; Santos, W.O.; Laminsi, S. Njifon, P.T., Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution, *Ind. Crop. Prod.*, 46 (2013) 328-340.

- [16] Bretanha, M.S. Dotto, G.L.; Vaghetti, J.C.P.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C.; Pavan, F.A., Giombo persimmon seed (GPS) an alternative adsorbent for the removal toluidine blue dye from aqueous solutions. *Desalin Water Treat*, 57 (2016) 28474–28485.
- [17] Leite, A.J.B.; Sophia, A.C.; Thue, P.S.; Reis, G.S.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C.; Vaguetti, J.C.P.; Pavan, F.A.; Alencar, W.S., Activated carbon from avocado seeds for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions, *Desalin. Water Treat.* 71 (2017) 168-181.
- [18] Alencar, W.S.; Lima, E.C. Royer, B.; Santos, B.D.; Calvete, T.; Silva, E.A.; Alves, C.N. , Application of acai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution, *Sep. Sci. Technol.* 47 (2012) 513–526.
- [19] Franco, D.S.P.; Tanabe E.H.; Bertuol, D.A.; Reis, G. S.; Lima, E.C.; Dotto, G. L., Alternative treatments to improve the potential of rice husk as adsorbent for methylene blue, 2016 *Water Sci. Technol.* 75 (2017) 296-305
- [20] Yamaguchi, K.K.L.; Pereira, L. F. R.; Lamarão, C. V.; Lima, E. S.; Veiga-Junior, V. F., Amazon acai: Chemistry and biological activities: A review, *Food Chem.* 179 (2015) 137–151
- [21] Jain, S.N.; Gogate, P.R., Acid Blue 113 removal from aqueous solution using novel biosorbent based on NaOH treated and surfactant modified fallen leaves of *Prunus dulcis*, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 3384-3394
- [22] Jabli, M. Gamha, E.; Sebeia, N. Hamdaoui, M., Almond shell waste (*Prunusdulcis*): Functionalization with [dimethy-diallyl-ammonium-chloride-diallylamin-co-polymer] and chitosan polymer and its investigation in dye adsorption, *J. Mol. Liq.* 240 (2017) 35-44
- [23] Manna, S. Roy, D.; Saha, P.; Gopakumar, D. Thomas, S., Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. *Process. Saf. Environ.*, 107 (2017) 346-356.
- [24] Guo, J.; Chen, S. Chen, L. Liu, B. Li, P. Yang, L. Zhang, Y. Feng, Adsorption of dye from wastewater using chitosan–CTAB modified bentonites, *J. Colloid Inter. Sci.* 382 (2012) 61–66

- [25] Yu, W.H.; Ren, Q.Q.; Tong, D.S.; Zhou, C.H.; Wang, H., Clean production of CTAB-montmorillonite: formation mechanism and swelling behavior in xylene, *Appl. Clay Sci.* 97298 (2014) 222–234
- [26] Huang, J.; Liu, D. Lu, J.; Wang, H.; Wei, X.; Liu, J., Biosorption of reactive black 5 by modified *Aspergillus versicolor* biomass: Kinetics, capacity and mechanism studies, *Colloid Surf. A* 492 (2016) 242-248.
- [27] Silva, M.C.N. Competitidades das Agroindústrias de polpa de frutas das mesorregiões Metropolitana de Belém e Nordeste Paraense (1996 a 2003). Dissertação (Mestrado em Economia) Universidade da Amazônia 2006.
- [28] IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária, Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2014-2015.
- [29] Silva M.N.A. O mix de produtos como estratégia competitiva das agroindústrias de polpa de frutas do estado do Pará. Dissertação (Mestrado em Economia rural), Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, 2004.
- [30] Santana, A.C.; Carvalho, D.F.; Mendes, F.A.T. Organização e competitividade das empresas de polpas de frutas no Estado do Pará: 1995 a 2004. Unama 2006.
- [31] Silva I.M.; Santana, A.C.; Reis M.S. Análise dos retornos sociais oriundos de adoção tecnológica na cultura de açaí no estado do Pará. *Amazônia: Ci & Desenv*, v. 2, n.3, 2006.
- [32] Silva, M.C.N. Competitidades das Agroindústrias de polpa de frutas das mesorregiões Metropolitanas de Belém e Nordeste Paraense (1996 a 2003). Dissertação (Mestrado em Economia), Universidade da Amazônia, 2006.
- [33] Soares, L.C.C.; Costa, F. A. Os limites do extrativismo do Baixo Tocantins, 2015.
- [34] Padilha, J.S.; Elarrat, S.A. Rendeiro, G. Avaliação do potencial dos caroços de açaí para geração de energia. *Biomassa & Energia* 3, 2005.
- [35] Gupta, V.K.; Ali, I. *Environmental Water Advances in Treatment, Remediation and Recycling*, Elsevier, Oxford, 2013.

- [36] Lee L.Y.; Gan, S.; Tan, M.S.Y Tan.; Lim, S.S.; Lee, X.J.; Lam, Y.F. Effective removal of Acid Blue 113 dye using overripe Cucumis sativus peel as an eco-friendly biosorbent from agricultural residue *J. Clean. Prod.* 2016, 113, 194.
- [37] Hossain, M.A.; Jewaratnam; J.; Ganesan, P.; Prospect of hydrogen production from oil palm biomass by thermochemical process: A review *Int. J. Hydrogen Energ.* 2016,1.
- [38] Fenemma, O.R; Damodaran, S.; Parkin, K.L.; *FENEMMA Quimica de Alimentos*, Artmed: São Paulo, 4^o Edição, 2010.
- [39] Kucvěřová, V.; Výbohová, E.; Čaňová, I.; Ďurkovič, J.; The effects of both insoluble lignin and the macromolecular traits of cellulose on the content of saccharides within solids during hydrothermal pretreatment of hybrid poplar wood *Ind. Crops Prod.* 2016, 91, 22.
- [40] Brasil Escola – disponível em, <http://s5.static.brasilecola.uol.com.br/img/2013/11/celulose.jpg> (acesso em 18/01/20018)
- [41] Saini, J.K.; Patel, A.K.; Adsul, M.; Singhania, R.R.; Cellulase adsorption on lignin: A roadblock for economic hydrolysis of biomass *Renew. Energ.* 2016, 98, 29.
- [42] Suhas, P.J.M.; Carrott, M. M. L.; Carrott, R. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 2301.
- [43] Cutillas-Barreiro, L.; Paradelo, R.; Igrexas-Soto, A.; Núñez-Delgado, A.; Fernández-Sanjurjo, M. J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Garrote, G.; Nóvoa-Muñoz, J. C.; Arias-Estévez, M.; Valorization of biosorbent obtained from a forestry waste: Competitive adsorption, desorption and transport of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2016, 131, 118.
- [44] Acessado online em: <http://celuloseonline.com.br/wp-content/uploads/2016/05/lignina-ggg.jpg>
- [45] Lísias, P.N., Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar. USP, São Carlos 2012.

- [46] Bello, S. O.; Adegoke, K. A.; Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents *Wat. Resour. Ind.* 2015, 12, 8.
- [47] Abbas, F. S.; Dyes Removal from Wastewater Using Agricultural Waste *Adv. Environ. Biol.* 2013, 7(6), 1019.
- [48] Tanyildizi, M. S.; Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull *Chem. Eng. J.* 2011, 168, 1234.
- [49] Yu, J.; Zhu, J.; Feng, L.; Cai, X.; Zhang, Y.; Chi, R.; Removal of cationic dyes by modified waste biosorbent under continuous model: Competitive adsorption and kinetics *Arab. J. Chem.*, 2015. Noreen, S.; Bhatti, H. N.; Fitting of equilibrium and kinetic data for the removal of Novacron Orange P-2R by sugarcane bagasse *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 20, 1684.
- [50] Ong, S. T.; Keng, P. S.; Lee, S. L.; Leong, M. H.; Hung, Y. T.; Equilibrium studies for the removal of basic dye by sunflower seed husk (*Helianthus annuus*) *J. Phys. Sci.* 2010, 5 (8), 1270.
- [51] Ekpete, O. A.; Horsfall, M. J. N. R.; Preparation and Characterization of Activated Carbon derived from Fluted Pumpkin Stem Waste (*Telfairia occidentalis* Hook F) *Res. J. Chem. Sci.*, 2011, 1(3), 10.
- [52] Oliveira, L.S.; Franca, A.S.; Alves, T.M.; Rocha, S.D.F.; Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, *J. Hazard. Mater.* 2008, 155, 507.
- [53] Asgher, M.; Biosorption of Reactive Dyes: A Review *Water Air Soil Pollut.* 2012, 223, 2417.
- [54] Gisi, S.; Lofrano, G.; Grassi, M.; Notarnicola, M.; Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review *Sustain. Mat. Technol.*, 2016, 9, 10.
- [55] Zafar, M. N.; Parveen, A.; Nadeem, R.; A pretreated green biosorbent based on Neem leaves biomass for the removal of lead from wastewater *Desalin. Water Treat.* 2013, 51, 4459.
- [56] Fomina, M.; Michael, G.; Gadd Biosorption: current perspectives on concept, definition and application *Bioresour. Technol.* 2014, 160, 3.

- [57] Chakraborty, S.; Chowdhury, S.; Das Saha, P.; Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk Carbohydr. Polym. 2011, 86, 1533.
- [58] Srivastava, R.; Rupainwar, D. C.; A comparative evaluation for adsorption of dye on Neem bark and Mango bark powder Indian J. Chem. Technol., 2011, 18, 67.
- [59] Bognolo, G, Colloids Surf., A 1999, 152. 41.
- [60] Desai. J.D. Desai. A. J. Em Biosurfactants production, properties, applications; Kosaric. N., ED.; Marcel Decker: New York. 1993. Cap 3.
- [61] Smith, G. D.; Mittal, K. L. (EDS.). Solution Chemistry of Surfactants: Volume 1. 1ª ed. [S.1] Springer. 1979
- [62] Ruiz. C. C. (ED.). Sugar-Based Surfactants:fundamentals and applications. CRC Press. 2008.
- [63] Ministério da Agricultura, disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/estatísticas> (acesso em 01/01/2017)
- [64] EBC Agência Brasil, disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2016-01/ibge-safra-de-2015-e-recorde-e-de-2016-crescera-05>, (acesso em 08/07/2017)
- [65] Portal Brasil, disponível em: <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2016/04/safra-de-graos-2015-2016-atingira-209-milhoes-de-toneladas>,(acesso em 06/05/2017); EBC Agência Brasil, disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2016-01/ibge-safra-de-2015-e-recorde-e-de-2016-crescera-05>, (acesso em 06/05/2017).
- [66] Acesso no google, disponível em: https://www.google.com.br/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwi_4P6W5dDXAhUEkZAKHXRVDwg_QjRwIBw&url=http%3A%2F%2Fpoderdasfrutas.com%2Ftag%2Fpolpa%2Fpage%2F2%2F&psig=AOvVaw23JLta6_xtk0gfnMvnYpQg&ust=1511392228523602, (acesso em 06/05/2017).
- [67] Fomina, M.; Michael, G.; Gadd Biosorption: current perspectives on concept, definition and application *Bioresour. Technol.* 2014, 160, 3.

- [68] Safa, Y.; Bhatti, H. N.; Factors Affecting Biosorption of Direct Dyes from Aqueous Solution *Asian J. Chem.* 2010, 22, 6625.
- [69] Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Macedo, T. R.; Airoidi, C.; A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal *J. Haz. Mat.* 2010, 181, 366.
- [70] 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.; Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions *Chem. Eng. J.* 2014, 248, 315.
- [71] Heller, R.; Zoback, M.; Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples *J. Unconv. Oil Gas Resour.* 2014, 8, 14.
- [72] Ruthven, D. M., *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley e Sons: Nova Iorque, 1984.
- [73] Lima, E.C.; Adebayo, M.A.; Machado, F.M. *Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption in Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, Bergmann CP, Machado FM, (Edt.); Springer: Brasil, 2015, p.33.
- [74] Mezohegyi, G.; van der Zee, F. P.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A.; Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon *J. Environ. Manage.* 2012, 102, 148.
- [75] Natural Tec - Tratamento de Água e Meio Ambiente, disponível em <http://www.naturaltec.com.br/Carvao-Ativado.html> (acesso em 10/08/2017).
- [76] Acesso Google , disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&ved=0ahUKEwiSpLX47s3XAhVFI5AKHaPSDm4QjRwIBw&url=http%3A%2F%2Fwww.engenhariaarquitectura.com.br%2Fnoticias%2Fimpressao%2FDefault.aspx%3Fnoticia%3D997&psig=AOvVaw1Dsc0PNMYeLBI BguG33HAq&ust=1511291749281026> (Acesso em 07/09/2017).
- [77] Srinivasan, A.; Viraraghavan, T.; Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review *J. Environ. Manage.* 2010, 91, 1915.

- [78] Holkar, C. R.; Jadhav, A. J.; Pinjari, D. V.; Mahamuni, N. M.; Pandit, A. B.; A critical review on textile wastewater treatments: Possible Approaches *J. Environ. Manage* 2016, 182, 351.
- [79] Vagheti, J. C. P.; Lima, E. C.; Royer, B.; Cardoso, N. F.; Martins, B.; Calvete, T.; Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution. *Sep. Sci. Technol.* 2009, 44, 615.
- [80] Machado, F. M.; Carmalin, S.; Lima, E. C.; Dias, S. L. P.; Prola, L. D. T.; Saucier, C.; Jauris, I. M.; Zanella, I.; Fagan, S. B.; ADSORPTION OF Alizarin Red S Dye By Carbon Nanotubes: An Experimental and Theoretical Investigation. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 18296.
- [81] Kumar, K. V.; Sivanesan, S.; Isotherms for Malachite Green onto rubber wood (*Hevea brasiliensis*) sawdust: Comparison of linear and non-linear methods *Dyes Pigm.* 2007, 72, 124.
- [82] Hassan, H. Z.; Mohamad, A. A.; Alyousef, Y.; Al-Ansary, H. A.; A review on the equations of state for the working pairs used in adsorption cooling systems *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 2015, 45, 600.
- [83] Liu, X.; Lee, J.; Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters *Bioresource Technol.* 2014, 160, 67.
- [84] Rangabhashiyam, S.; Anu, N.; Nandagopal, M. S. G.; Selvaraju, N.; Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, 2, 398.
- [85] Langmuir, I.; Adsorption of gases on glass, mica and platinum *J. Am. Chem. Soc.* 1918, 40, 1361.
- [86] Freundlich, H.; Adsorption in solution. *Phys. Chem. Soc.* 1906, 40, 1361.
- [87] Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; Insights into the modeling of adsorption isotherm systems *Chem. Eng. J.* 2010, 156, 2.
- [88] Sips, R.; On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 490.
- [89] Liu, Y., Liu, Y.J.; Review-Biosorption isotherms, kinetics and Thermodynamics *Sep. Purif. Technol.* 2008, 61, 229.

- [90] Liu, Y.; Xu, H.; Yang, S. F.; Tay, J. H.; A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules *J. Biotechnol.* 2003, 102 (3), 233.
- [91] Saucier, C.; Adebayo, M. A.; Lima, E. C.; Cataluña, R.; Thue, P. S.; Prola, L. D. T.; Puchana-Rosero, M. J.; Machado, F. M.; Pavan, F. A.; Dotto, G. L.; Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *J. Hazard. Mat.* 2015, 289, 18.
- [92] Calvete, T.; Lima, E. C.; Cardoso, N. F.; Dias, S. L. P.; Pavan, F. A.; Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution— Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies *Chem. Eng. J.* 2009, 155, 627.
- [93] Apul, O. G.; Karanfil, T.; Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: A critical review *Water Res.* 2015, 68, 34. Jin, X.; Yu, B.; Chen, Z.; Arocena, J. M.; Thring, R. W.; Adsorption of Orange II dye in aqueous solution onto surfactant-coated zeolite: Characterization, kinetic and thermodynamic studies *Adv. Colloid Interfac.* 2014, 435, 15.
- [94] Gupta, V. K.; Gupta, B.; Rastogi, A.; Agarwal, S.; Nayak, A.; A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113 *J. Hazard. Mater.* 2011, 186, 891.
- [95] Malash, G. F.; El-Khaiary, M.I.; Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models *Chem. Eng. J.* 2010, 163, 256.
- [96] Gautam, R. K.; Mudhoo, A.; Lofrano, G.; Chattopadhyaya, M. C.; Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, 2, 239.
- [97] Liu, X.; Lee, J.; Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters *Bioresour. Technol.* 2014, 160, 67.

- [98] Salleh, M. A. M.; Mahmoud, D. K.; Karim, W. A. W. A.; Idris, A.; Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review *Desalination* 2011, 280, 1.
- [99] Liu, Y., Shen, L., A general rate law equation for biosorption. *Biochem. Eng. J.* 2008, 38, 390.
- [100] Alencar, W. S.; Lima, E. C.; Royer, B.; Santos, B. D.; Calvete, T.; Silva, E. A.; Alves, C. N.; Application of Acai Stalks as Biosorbents for the Removal of the Dye Procion Blue MX-R from Aqueous Solution *Sep. Sci. Technol.* 2012, 47, 513.
- [101] Ho, Y. S.; Review of second-order models for adsorption systems *J. Hazard. Mat.* 2006, B 136, 681.
- [102] Thue, P.S.; Adebayo, M.A. Lima, E.C.; Sielechi, J.M.; Machado, F.M.; Dotto, G.L.; Vaguetti, J.C.P.; Dias, S.L.P., Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 1067–1080.
- [103] Thue P.S.; Reis, G.S.; Lima, E.C.; Sieliechi, J.M.; Dotto, G.L.; Wamba, A.G.N.; Dias, S.L.P. Pavan, F.A., Activated carbon obtained from sapelli wood sawdust by microwave heating for o-cresol adsorption. *Res Chem. Intermed.* 43 (2017) 1063–1087.
- [104] Reis G.S.; Sampaio, C.H.; Lima, E.C; Wilhelm, M., Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions, *Colloids Surf. A* 497 (2016) 304–315.
- [105] A.J.B. Leite, E.C. Lima, G.S. dos Reis, P.S.Thue, C. Saucier, F.S. Rodembusch, S. L.P.Dias, C.S. Umpierres, G.L. Dotto, Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3- aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 4307-4318.
- [106] Lima, E.C.; Adebayo, M.A. Machado, F.M., Kinetic and equilibrium models of adsorption. In: Bergmann, C.P.; Machado, F.M., editors. *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications.* Springer; 2015, pp.33–69.

- [107] Barbosa-Jr, F.; Lima, E.C. Krug, F.J., Determination of arsenic in sediment and soil slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry using W-Rh permanent modifier, *Analyst*, 125 (2000) 2079-2083.
- [108] Lima, E.C. Barbosa-Jr, F.; Barbosa-Jr., Krug, F.J., Lead determination in biological material slurries by ETAAS using W-Rh permanent modifier. *Fres. J. Anal. Chem.* 369 (2001) 496-501.
- [109] Lima, E.C. Lima, Barbosa-Jr, F.; B.; Krug, F.J., The use of tungsten–rhodium permanent chemical modifier for cadmium determination in decomposed samples of biological materials and sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal Chim. Acta*, 409 (2000) 267-274.
- [110] Barbosa-Jr, F.; Krug, F.J.; Lima, E.C., On-Line Coupling of Electrochemical Preconcentration in Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry for determination of lead in natural waters, *Spectrochim. Acta B*, 54 (1999) 1155-1166.
- [111] Reis, G.S.; Mahbub, M.K.B. Wilhelm, M.; Lima, E.C.; Sampaio, C.H. Saucier, C.; Dias, S.L.P., Activated carbon from sewage sludge for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous solutions, *Korean J Chem Eng* 33 (2016) 3149–3161.
- [112] Bazzo, A.; Adebayo, A.M.A.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C.; Vaghetti, J.C.P., Oliveira, E.R. Leite, A.J.B.; Pavan, F.A., Avocado seed powder: characterization and its application for crystal violet dye removal from aqueous solutions, *Desalin. Water Treat.*, 57 (2016) 15873-15888.
- [113] Shan, R.R.; Yan, L.G.; Yang, Y.M.; Yang, K. Yu, S.J.; Yu, H.G.; Zhu, B.C.; Du, B., Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg–Al-layered double hydroxide, *J. Ind. Eng. Chem.*, 21 (2015) 561-568.
- [114] Huang, F.C.; Lee, C.K.; Han, Y.L.; Chao, W.C.; Chao, H.P., Preparation of activated carbon using micro-nano carbon spheres through chemical activation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 2805-2812
- [115] Wamba, A.G.N.; Lima, E.C.; Ndi,S.K. Thue, P.S.; Kayem, J.G.; Rodembusch, F.S. Reis, G.S.; Alencar ,W.S., Synthesis of grafted natural pozzolan with 3-aminopropyltriethoxysilane: Preparation,

- characterization and application for removal of Brilliant Green 1 and Reactive Black 5 from aqueous solutions, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24 (2017) 21807–21820.
- [116] Thue, P.S.; Sophia, A.C.; Lima, E.C. Wamba, A.G.N.; Alencar, W.S.; Reis, G.S.; Rodembusch, F.S.; Dias, S.L.P., Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions, *J. Clean Prod.* 171 (2018) 30-44.
- [117] Atkins, P.; Paula, J., *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 9th edition, 2010.
- [118] Kyzas, G.Z.; Lazaridis, N.K.; Bikiaris, D.N., Optimization of chitosan and β -cyclodextrin molecularly imprinted polymer synthesis for dye adsorption, *Carbohydr. Polym.* 91 (2013) 198-208.
- [119] Traylou, N.A. Kyzas, G.Z.; Lazaridis, N.K. Deliyanni, E.A., Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 256-265.
- [120] 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.