



CLARA VILELA WEIKERT

**REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE COOMASSIE DE
SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS**

**LAVRAS - MG
2019**

CLARA VILELA WEIKERT

**REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE COOMASSIE DE SOLUÇÕES AQUOSAS
UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

**Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora**

**Lavras – MG
2019**

CLARA VILELA WEIKERT

**REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE COOMASSIE DE SOLUÇÕES AQUOSAS
UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

**REMOVAL OF COOMASSIE BLUE DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING
AGROINDUSTRIAL RESIDUES**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 7 de junho de 2019.

Dra. Zuy Maria Magriotis UFLA
Dra. Renata de Aquino Brito Lima Corrêa UFLA
Dra. Cristiane Alves Pereira UFLA

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

**Lavras – MG
2019**

*Aos meus pais Márcia e Mário, com todo o meu amor,
carinho e gratidão.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me deu a vida, me deu força e sempre renovou minhas esperanças.

Aos meus pais Márcia e Mário que me proporcionam amor e incentivo para que eu pudesse alcançar os meus sonhos, sempre presentes me guiando e orientando para tomar as melhores decisões. Essa vitória foi com vocês e por vocês!

À minha orientadora Zuy, pelo carinho, ensinamentos, oportunidades e acima de tudo, pela amizade e confiança demonstradas ao longo do tempo.

À minha vovó Neusa por todo amor, carinho e orações. À minha vovó Quequeta, vovô Mário e vovô Zé por, mesmo não mais presentes, estarem sempre me protegendo e guiando.

À toda minha família, principalmente às minhas madrinhas Édila e Ilídia por todo carinho e apoio.

Ao Luiz Guilherme por sempre me incentivar, apoiar e animar em todos os momentos, sempre com muito amor e companheirismo.

A todos os professores da Engenharia Química que dedicaram seu tempo e sua sabedoria em minha formação acadêmica.

À Ana Paula por toda disponibilidade em me ajudar e ensinar, pelo apoio na realização desse trabalho e principalmente pela amizade. Serei eternamente grata a você.

Aos amigos: Fer, Cacau, João Paulo e Karen pela convivência diária, tornando meus dias mais engraçados, felizes e produtivos.

Aos amigos do Laboratório de Catálise e Biocombustíveis (LCAB): Bruna, Carla, Cacau, Débora, Éder, Isabella, João Paulo, Ricardo e Thayná.

Aos meus amigos de Ouro Fino, principalmente Jana, Maria Carolina, Laura e Augusto, que mesmo distantes se demonstraram tão presentes.

À Universidade Federal de Lavras pela oportunidade e auxílio financeiro.

Aos Departamentos de Engenharia (DEG) e Química (DQI) pela oportunidade.

Aos funcionários do Laboratório LGRQ/UFLA, pelo trabalho realizado, pelo apoio e acima de tudo pela amizade.

MUITO OBRIGADA!

*“A única forma de chegar ao impossível é
acreditar que é possível”
(Alice no país das maravilhas)*

RESUMO

A água é um recurso essencial à vida e ao meio ambiente, sendo indispensável para a sobrevivência dos seres vivos. Nos últimos anos, a presença de corantes na água tem chamado a atenção e incentivado a busca por métodos eficientes de remoção. Dentre os métodos existentes, a adsorção se destaca por apresentar alta eficiência e baixo custo de operação, uma vez que possibilita o uso de resíduos, de diversos processos, como adsorvente. Diante disso, neste trabalho foi estudado o potencial do uso da torta de pinhão manso, um resíduo agroindustrial proveniente da cadeia produtiva do biodiesel, como adsorvente para remover o corante aniônico azul de coomassie. O adsorvente foi caracterizado pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG/DTG) e por análise elementar. Os resultados do MEV mostraram que a biomassa apresenta morfologia irregular e apresenta óleo em sua superfície. A análise elementar apresentou valores próximos com o da literatura, O FTIR apresentou grupos funcionais típicos de materiais lignocelulósicos e os resultados de TGA e DTG demonstraram perdas de massa relacionadas à perda de água, degradação da celulose, hemicelulose e lignina. Os ensaios em batelada foram conduzidos de acordo com o planejamento experimental estatístico e as condições ótimas dos parâmetros massa de adsorvente, concentração de adsorvato e pH da solução foram investigadas pela metodologia de superfície de resposta. Os resultados revelaram que a adsorção se mostrou mais eficiente na concentração de corante de 95 mg L^{-1} , em pH 4, massa de adsorvente de 25 mg. A cinética de adsorção conduzida sob as condições otimizadas mostrou que o sistema atinge o equilíbrio em aproximadamente 4 horas e que os dados cinéticos são melhor ajustados ao modelo de Elovich. A isoterma de adsorção, conduzida sob as condições otimizadas no tempo de equilíbrio, mostrou que a capacidade máxima de adsorção foi de $163,08 \text{ mg g}^{-1}$ e que os dados foram melhor ajustados para a isoterma de Langmuir. As análises termodinâmicas demonstraram que o processo é espontâneo e exotérmico. Os testes de reuso mostraram que o adsorvente pode ser utilizado, com eficiência, para dois ciclos de adsorção. Os resultados demonstraram que a torta de pinhão manso tem potencial para ser utilizado na remoção de corantes aniônicos.

Palavras-chave: *Adsorção. Resíduos agroindustriais. Pinhão Manso. Azul de Coomassie. Biossorventes.*

ABSTRACT

Water is an essential resource for life and for the environment being indispensable for the survival of living beings. In recent years, the presence of dyes in water has attracted attention and encouraged the search for efficient methods of removal. Among the existing methods, it stands out the adsorption because it presents high efficiency and low cost of operation, because it allows the use of waste, of several processes, as adsorbent. In this work, the potential of the use of *Jatropha Curcas* presscake, an agroindustrial residue of the biodiesel production chain, as an adsorbent for the removal of the coomassie blue anion dye was studied. The adsorbent was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG / DTG) and elemental analyzes. The results of the MEV showed that a biomass presents irregular morphology and presents the oil on its surface. An elementary analysis led to the following literature values, the FTIR and its groups of typical elements of lignocellulosic and TGA and DTG materials showed mass losses related to water loss, cellulose degradation, hemicellulose and lignin. The batch tests were conducted according to the experimental design and the optimum conditions of the parameters adsorbent mass, adsorbate concentration and solution pH were investigated by response surface methodology. The results showed that the adsorption was more efficient in the dye concentration of 95 mg L^{-1} , at pH 4 adsorbed and adsorbent mass of 25 mg. Adsorption kinetics conducted under optimized conditions showed that the system reached equilibrium in approximately 4 hours and that the kinetic data were better fitted to the Elovich model. The adsorption isotherm conducted under optimized conditions at equilibrium time showed that the maximum adsorption capacity was 163.08 g g^{-1} and that the data were better adjusted for the Sips isotherm. The thermodynamic analysis showed that the process is spontaneous and exothermic. The reuse tests showed that the adsorbent can be used efficiently by two cycles of adsorption. The results demonstrated that the *Jatropha Curcas* presscake has potential to be used in the removal of anionic dyes.

Keywords: *Adsorption. Agroindustrial waste. Jatropha Curcas. Coomassie Blue.*

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Fórmula estrutural do corante azul de coomassie brilhante R-250..... | 22 |
| Figura 2 – Fórmula estrutural do corante azul de coomassie brilhante G-250..... | 22 |
| Figura 3 – Frutos de pinhão manso em diferentes estágios de maturação | 37 |
| Figura 4 – Casca dos frutos e sementes de pinhão manso..... | 40 |
| Figura 5 – Adsorvente pinhão manso | 50 |
| Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura do pinhão manso com aumento de 200 (A) e 600 (B) vezes..... | 46 |
| Figura 7 – Espectros FTIR da torta de pinhão manso | 48 |
| Figura 8 Análise termogravimétrica (TGA) (A) e termogravimétrica derivada (DTG) (B) | 50 |
| Figura 9 – Gráfico de Pareto do efeito dos parâmetros na capacidade de adsorção..... | 53 |
| Figura 10 – Superfícies de respostas para a biomassa de pinhão manso em relação aos parâmetros concentração de corante e massa (A); pH e massa de adsorvente (B) e pH e concentração de corante (C) | 56 |
| Figura 11 – Cinética de adsorção de azul de coomassie em biomassa de pinhão manso..... | 57 |
| Figura 12 – Variação da quantidade de corante adsorvido em biomassa de pinhão manso em função da raiz quadrada do tempo..... | 59 |
| Figura 13 – Isoterma (25°C) e modelos ajustados para a torta de pinhão manso | 61 |
| Figura 14 – Capacidade de remoção de azul de coomassie após reuso..... | 64 |
| Figura 15 – Espectros de infravermelho do corante, do pinhão manso, após o uso e reusos.... | 65 |
| Figura 16 – Biomassa de pinhão manso após adsorção e reusos..... | 66 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1 – Vantagens e desvantagens de métodos de remoção de corantes | 24 |
| Quadro 2 – Superfície de resposta na otimização de processos de adsorção | 34 |
| Quadro 3 – Estudos de adsorção utilizando biomassas de pinhão manso como adsorventes .. | 39 |
| Quadro 4– Principais bandas dos espectros FTIR da torta de pinhão manso..... | 49 |
| Quadro 5– Adsorventes empregados na remoção do corante azul de coomassie | 62 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Domínio experimental | 42 |
| Tabela 2 – Planejamento fatorial completo | 43 |
| Tabela 3 –Análise Elementar da amostra e da literatura | 47 |
| Tabela 4 – Delineamento experimental e valores de Q_e obtidos no processo de adsorção | 52 |
| Tabela 5 – Teste de coeficiente e significância obtidos pela adsorção | 54 |
| Tabela 6 – Melhor condição de adsorção | 55 |
| Tabela 7 – Ajuste aos dados experimentais utilizando modelos cinéticos | 58 |
| Tabela 8 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula | 60 |
| Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de isotermas | 42 |
| Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de azul de coomassie..... | 62 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 15 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 15 |
| 3 | REFERENCIAL TEÓRICO | 16 |
| 3.1 | Água..... | 16 |
| 3.1.1 | Escassez de água..... | 16 |
| 3.1.2 | Poluição da Água..... | 17 |
| 3.2 | Corantes | 19 |
| 3.2.1 | Classificação dos corantes | 20 |
| 3.2.2 | Corante Azul de Coomassie Brilhante..... | 21 |
| 3.2.3 | Métodos de remoção de corantes de efluentes | 23 |
| 3.3 | Adsorção | 25 |
| 3.3.1 | Cinética de adsorção | 26 |
| 3.3.2 | Isotermas de adsorção | 28 |
| 3.3.3 | Estudos Termodinâmicos..... | 32 |
| 3.3.4 | Planejamento experimental e otimização por superfície de resposta | 33 |
| 3.3.5 | Adsorventes | 34 |
| 3.3.6 | Pinhão Manso | 36 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 40 |
| 4.1 | Adsorvato..... | 40 |
| 4.2 | Adsorvente | 40 |
| 4.3 | Caracterização dos adsorventes | 40 |
| 4.3.1 | Análise morfológica por microscopia eletrônica (MEV) | 41 |
| 4.3.2 | Análise elementar | 41 |
| 4.3.3 | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho..... | 41 |
| 4.3.4 | Análise termogravimétrica..... | 41 |
| 4.4 | Planejamento experimental..... | 42 |
| 4.5 | Experimentos de adsorção | 43 |
| 4.5.1 | Cinética de adsorção | 44 |
| 4.5.2 | Isotermas de adsorção | 44 |
| 4.5.3 | Análise termodinâmica | 45 |
| 4.5.4 | Teste de reuso | 45 |
| 5 | RESULTADOS | 46 |
| 5.1 | Caracterização dos adsorventes | 46 |
| 5.1.1 | Análise estrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 46 |

| | | |
|-------|--|----|
| 5.1.2 | Análise elementar | 47 |
| 5.1.3 | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho..... | 48 |
| 5.1.4 | Análise termogravimétrica..... | 50 |
| 5.2 | Ensaio de adsorção | 52 |
| 5.2.1 | Análise da adsorção por superfície de resposta | 52 |
| 5.2.2 | Efeitos dos parâmetros na capacidade de remoção..... | 52 |
| 5.2.3 | Análise estatística dos modelos | 54 |
| 5.2.4 | Estudos Cinéticos..... | 57 |
| 5.2.5 | Isotermas de adsorção..... | 60 |
| 5.2.6 | Análise termodinâmica | 62 |
| 5.2.7 | Teste de reuso | 63 |
| 5.3 | Uso da biomassa adsorvida..... | 66 |
| 6 | CONCLUSÃO | 68 |
| | REFERÊNCIAS | 69 |

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial à vida e ao meio ambiente e apesar de ser indispensável para a sobrevivência dos seres vivos, fatores como o aquecimento global, crescimento econômico e populacional acarretaram no uso indiscriminado e inadequado da água, ocasionando sérios problemas de escassez e poluição. Milhões de toneladas de esgoto e resíduos agrícolas e industriais são descartados diariamente nas águas de todo o mundo, causando sérios problemas na saúde humana e na biodiversidade aquática (NACKE, 2014).

Diante dos inúmeros tipos de poluição e substâncias contidas nos recursos hídricos, a presença de grandes quantidades de corantes tem chamado a atenção devido à elevada coloração da água. Os corantes são compostos de estruturas complexas e são muito utilizados para a coloração de diversos produtos em vários segmentos. Uma vez lançados como efluentes nos cursos d'água, causam grandes e sérias consequências para o corpo hídrico e para a saúde da população (NACKE, 2014).

Tendo em vista a necessidade de metodologias alternativas e eficientes de remoção destes corantes dos efluentes, diversos métodos vêm sendo estudados, e a adsorção tem se destacado por ser um método eficiente, rápido e apresenta baixo custo de aplicação, além de não necessitar de grandes áreas físicas para sua aplicação (LEAL, 2016).

Diversos fatores podem influenciar na adsorção, sendo o principal o adsorvente. Atualmente, existem diversos tipos de adsorventes, sendo eles convencionais ou alternativos. Os convencionais, como o carvão ativado, apresentam alta capacidade de adsorção, porém altos custos, o que os tornam dispendiosos para o tratamento de grandes quantidades de efluentes. Os alternativos, apresentam baixos custos, são fáceis de serem empregados e são abundantes na natureza, uma vez que podem ser oriundos de resíduos da agricultura e de processos industriais.

Os resíduos agroindustriais são subprodutos gerados em grandes quantidades e geralmente não apresentam aplicabilidade na cadeia produtiva, e por isso, apresentam baixo valor econômico (BARBOSA, 2018). A produção de biodiesel envolve várias etapas, sendo muitas delas com geração de resíduos que muitas vezes são destinados à queima nas caldeiras.

Uma planta que apresenta características desejáveis para a produção de biodiesel é o pinhão manso (*Jatropha Curcas L.*). Além de ser uma das plantas mais promissoras e estudadas para a produção desse combustível, sua torta, gerada como resíduo do processo, tem apresentado resultados positivos em processos de adsorção, quando usadas como adsorvente. O grande potencial do pinhão manso para produção de biomassa e geração de energia se deve

a características que viabilizam o seu cultivo em diferentes ambientes e condições climáticas, além de seu baixo custo (TOLEDO *et al.*, 2009).

Neste sentido, o presente trabalho visa avaliar o potencial do uso da torta de pinhão manso como adsorvente. Para tal, foi escolhido o corante aniônico azul de coomassie brilhante, que apresenta alta toxicidade. Foram realizadas caracterizações do adsorvente e o processo adsorptivo foi avaliado por Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Além desses, foram realizados estudos cinéticos, construídas isotermas, avaliados os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔG e ΔS e foi verificada a capacidade de reuso do adsorvente, além de propor mecanismos que expliquem as interações entre o adsorvente e o adsorvato.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade do uso do resíduo de pinhão manso, oriundo da produção de biodiesel, na remoção do corante azul de coomassie por meio do processo de adsorção.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o material adsorvente por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio, análise termogravimétrica e elementar;
- Verificar a influência dos parâmetros massa de adsorvente, concentração de corante e pH no processo de adsorção;
- Otimizar a adsorção do corante azul de coomassie no adsorvente natural utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta;
- Determinar o tempo de equilíbrio no sistema estudado;
- Determinar a capacidade máxima de adsorção do corante no adsorvente estudado por meio de estudos cinéticos e análise de isothermas;
- Realizar estudos termodinâmicos dos processos de adsorção;
- Realizar testes de reuso do adsorvente.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Água

A água é um recurso essencial à vida e ao meio ambiente, sendo indispensável para a sobrevivência dos seres vivos. É utilizada em praticamente todas as atividades e é considerada o componente do ecossistema de maior valor para a humanidade. A água apresenta-se como o constituinte inorgânico mais abundante de matéria viva, ocupando aproximadamente três quartos da superfície do planeta Terra (SPERLING, 2006).

Nos últimos anos, segundo a Organização das Nações Unidas – ONU (2019), a qualidade da água tem sido ameaçada conforme as populações humanas crescem, as atividades agrícolas e industriais se expandem e as mudanças climáticas alteram o ciclo hidrológico global.

Apesar da água ser indispensável para a sobrevivência de todos os organismos vivos e para o funcionamento dos ecossistemas, comunidades e economias, fatores como o uso indiscriminado e o despejo de muitos poluentes podem acarretar sérios problemas de escassez de água em todo o mundo (NACKE, 2014).

3.1.1 Escassez de água

A escassez de abastecimento de água é considerada uma das ameaças mais importantes para a sociedade humana, podendo acarretar riscos e disputas na sociedade. A falta de água apresenta implicações na saúde e no aumento de gastos financeiros para o transporte da água a longas distâncias, visto a necessidade de suprir a falta em determinadas sociedades (GRACE *et al.*, 2013).

Em 2002 já era previsto que, em menos de 30 anos, mais de 3,3 bilhões de pessoas, o equivalente a 40% da população mundial, enfrentariam grave escassez de água. Além disso, já se alertava para o fato de que a falta de água seria um dos principais fatores que limitariam o desenvolvimento econômico das nações nas próximas décadas (HINRICHSEN, 2016).

O uso da água pela sociedade serve para atender necessidades pessoais, atividades econômicas e sociais, porém o uso de forma inadequada provoca alterações na sua disponibilidade e qualidade, comprometendo, além dos recursos hídricos, seu uso para diferentes fins (LEAL, 2016).

Na tentativa de resolver o problema de escassez de água, diversas estratégias já foram adotadas, como por exemplo, a construção de barragens, a dessalinização, a reutilização de

águas residuárias, recarga de águas subterrâneas e desenvolvimento de grandes projetos de transferência de água. Porém, existem indícios que a escassez de água pode ser intensificada por decisões insustentáveis que visam atender as crescentes demandas (GOHARI *et al.*, 2013).

A escassez de água é resultante do aquecimento global e principalmente do crescimento econômico e populacional, que acarretou no uso indiscriminado e inadequado da água. Além do alto consumo, a poluição da água também se tornou uma grande preocupação pública em muitos países, ocasionando problemas na saúde humana e na biodiversidade aquática (VÖRÖSMARTY *et al.*, 2010).

3.1.2 Poluição da Água

A disponibilidade dos recursos hídricos está diretamente ligada à qualidade da água, tendo em vista que a poluição das fontes impede o seu uso em diversas atividades. A degradação da qualidade da água está relacionada ao aumento do despejo de esgoto não tratado, juntamente ao escoamento agrícola e às águas residuais tratadas de forma inadequada (ONU, 2019).

Diariamente, milhões de toneladas de esgoto e resíduos agrícolas e industriais são descartados nas águas do mundo todo, enfraquecendo e destruindo ecossistemas que sustentam a biodiversidade, a produção alimentar e a saúde humana. Dados apontam que em todos os anos, o número de mortes relacionadas à ingestão de água contaminada e à falta de saneamento é maior do que as mortes por todos os tipos de violência, incluindo a guerra (ONU, 2019).

Estima-se que, atualmente, a Terra possua 12 mil km³ de água poluída, o que vale à quantidade de água de dez bacias hidrográficas do mundo (Associação Brasileira de Águas Subterrâneas – ABAS, 2019).

Os mananciais podem ser contaminados por diferentes formas:

- a) **Atividades agrícolas** – Tendo em vista as atividades antrópicas na qualidade da água, a agricultura é considerada uma das maiores consumidoras e poluidoras dos recursos hídricos. O uso inadequado e excessivo de fertilizantes sob determinadas condições de solo e clima podem promover o processo de eutrofização das águas, podendo causar sérios problemas para o meio ambiente e para a própria saúde humana (RESENDE, 2002).
- b) **Erosão** – A erosão é considerada um processo de desgaste e lavagem do solo e ocorre, geralmente, devido às intempéries e ao preparo/uso inadequado dos solos. Nesse processo, além do solo propriamente, são carregados fertilizantes, metais pesados e

quaisquer materiais presentes nesses solos. O processo é considerado poluente para a água quando, a jusante desses solos existe nascentes, riachos, lagoas, rios, dentre outros.

- c) **Mineração** – A mineração, embora seja uma importante atividade econômica para diversos países, é considerada uma atividade que apresenta alto risco de poluição. No processo podem ocorrer lançamento e lixiviação de efluentes, poluindo águas superficiais e subterrâneas, causando acidificação, aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), queda de oxigênio dissolvido, salinização, eutrofização, alteração na cor, etc. Em casos mais extremos, como acidentes relacionados a rompimentos de barragens de rejeitos, como ocorrido em mineradoras nos municípios de Mariana e Brumadinho em Minas Gerais, a contaminação dos recursos hídricos é inevitável (SEPE, 2018).
- d) **Setor industrial** – Nas últimas décadas, observou-se um crescimento significativo da demanda hídrica industrial, acompanhando a economia do país. Estima-se que até 2025, as indústrias serão responsáveis por 24% do consumo mundial de água e lançarão cerca de 2 bilhões de toneladas de lixo, por dia, em rios, lagos e riachos. As indústrias são responsáveis por despejar de 300 a 500 milhões de toneladas de despejos nas águas anualmente (TOLEDO, 2005). Os efluentes variam de acordo com o tipo de setor e os produtos que oferecem, porém, a grande maioria, caracteriza-se por apresentar grandes quantidades de sólidos em suspensão, aditivos, surfactantes e corantes (PRIGIONE *et al.*, 2008).
- e) **Pesquisas científicas** – Em grande parte das pesquisas desenvolvidas por universidades, empresas privadas e instituições de pesquisas são gerados resíduos de diversas origens. A maioria desses resíduos é de origem química e, quando descartados de maneira incorreta, apresentam grande potencial poluente.

A contaminação dos recursos hídricos pode ocorrer de maneira simples, porém, o processo de purificação é muitas vezes caro e, em algumas situações, impossível de ser realizado (TOWNSEND *et al.*, 2006).

Diante dos diversos tipos de poluição e substâncias contidas nos corpos d'água, nos últimos anos, a elevada coloração da água, devido a presença de grandes quantidades de corantes, tem chamado a atenção e incentivado a busca por métodos eficientes de remoção de corantes presentes nos efluentes (ARAÚJO *et al.*, 2009).

3.2 Corantes

Os corantes são compreendidos como compostos orgânicos indispensáveis nos processos de produção do setor industrial. São utilizados para alterar a coloração de diversos produtos e por isso podem ser utilizados em diversos segmentos como: têxteis, curtumes, cosméticos, plásticos, alimentícios, tintas, dentre outros (YAGUB *et al.*, 2014).

Ainda não se sabe certamente sobre a origem do uso dos corantes, porém existem indícios de que estes são utilizados há milhares de anos antes de Cristo. Até o século XIX, os corantes utilizados eram de origem animal, mineral e vegetal, e por isso eram chamados de corantes naturais. Atualmente, o corante natural ainda é muito empregado, sendo o Brasil o maior fabricante do mundo, de um dos corantes mais utilizados, produzido a partir de sementes de urucum (BARBOSA, 2018).

Os corantes artificiais começaram a ser produzidos em 1856, quando o químico inglês Willian Henry Perkin sintetizou o primeiro corante químico orgânico sintético, conhecido como Mauveína (WEININGER *et al.*, 1988). Desde então, as pesquisas para descobertas de novos corantes com diferentes propriedades se intensificaram, ampliando a produção, tanto em quantidade quanto em qualidade (ZOLLINGER, 1987). Anualmente são produzidos em média 800.000 toneladas de corantes (HASSAAN *et al.*, 2017).

Os corantes sintéticos passaram a ser amplamente utilizados em diversos processos, como por exemplo, em processos de coloração de couro, papéis, tintas, tecidos, alimentos, cosméticos, dentre outros (YAGUB *et al.*, 2014).

Apesar de serem amplamente utilizados, os corantes têm causado sérios problemas ambientais, relacionados com a presença de grande quantidade de tóxicos nos efluentes gerados. Os efluentes que apresentam corantes em sua composição são difíceis de serem tratados, devido a presença de uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, com baixo potencial de biodegradabilidade e forte coloração. Por essa dificuldade, esse tipo de efluente acaba sendo lançado, em grandes quantidades, nos cursos hídricos (SIRIANUNTAPIBOON *et al.*, 2007).

Os corantes são compostos de estruturas complexas e, uma vez lançados como efluentes nos cursos d'água, causam sérias consequências para o corpo hídrico e para a saúde da população (GRIEP, 2007). Os corantes possuem estruturas moleculares aromáticas que os confere grande resistência ao calor, à luz, à degradação biológica e aos agentes oxidantes, além de impedirem a penetração da luz solar, alterando a atividade fotossintética do meio (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008). Consequentemente, esses efluentes causam a deterioração da qualidade da água, reduzindo o oxigênio do meio, prejudicando a fauna e flora aquática (LALNUNHLIMI

et al., 2016). Além disso, estudos comprovam que determinadas classes de corantes e seus subprodutos podem apresentar caráter carcinogênico e/ou mutagênico.

3.2.1 Classificação dos corantes

Existem diversas formas de classificar os corantes, sendo as principais pela carga da molécula e pela forma que os corantes se aderem às fibras.

Os corantes são classificados em aniônicos, catiônicos e não iônicos, quando são analisados por meio da carga da molécula. Os corantes aniônicos possuem carga negativa e, sua maioria, são do tipo reativos, ácidos ou diretos. Os corantes catiônicos apresentam carga positiva e sua maioria é do tipo básico, enquanto os corantes não iônicos não apresentam cargas, isto é, são neutros (BARBOSA, 2018).

Quando analisados pela forma de que se aderem às fibras, os corantes são classificados da seguinte maneira (ABRAHNT, 1977; GUARATINI *et al.*, 2000; SANTOS, 2010):

- a) **Corantes ácidos** – São do grupo de corantes aniônicos e se aderem às fibras por meio de ligações iônicas. São hidrossolúveis e portadores de um a três grupos sulfônicos. Sua aplicação se dá na coloração de tintas de cartucho, produtos alimentares, papel, couro, acrílicos modificados, seda, lã e nylon. Um exemplo deste tipo de corante é o Violeta Cristal;
- b) **Corantes básicos** – São realizadas ligações iônicas entre a molécula catiônica do corante e os sítios aniônicos da fibra. Apresentam baixa solubilidade em água e são muito utilizados para coloração de couro, madeira e papel. O Azul de Metileno é um exemplo de corante básico;
- c) **Corantes reativos** – Esse tipo de corante apresenta um grupo eletrolítico capaz de realizar ligações covalentes. São altamente resistentes à lavagem. São utilizados no tingimento de fibras celulósicas, lã, seda, algodão, nylon e seda. O corante Violeta Brilhante 5R Remazol é um exemplo de corante reativo;
- d) **Corantes diretos** – São corantes solúveis em água e realizam as interações por meio de forças Van de Waals. Quando utilizados, são estáveis à luz, porém instáveis em relação à água. Esse tipo de corante é muito utilizado como substituinte de corantes básicos e são utilizados para colorir algodão, lã, seda e nylon. Um exemplo é o corante Vermelho do Congo;

- e) **Corantes azóicos** – São corantes que apresentam bastante coloração e são insolúveis em água. Suas ligações nas fibras não apresentam muita resistência. São muito utilizados para o tingimento de peças de cor vermelha e são aplicados em nylon, lã, seda e algodão. O Alaranjado de metila é um exemplo desse tipo de corante;
- f) **Corantes dispersos** – Apresentam pouca solubilidade em água e apresentam agentes dispersantes que possuem cadeias longas que estabilizam a suspensão do corante. São utilizados para colorir nylon, poliamida, celulose, acetato de celulose e principalmente poliéster. O corante Lonamina KA é um exemplo;
- g) **Corantes de enxofre** – Possuem compostos macromoleculares que formam pontes de polissulfeto. Apresentam alta insolubilidade em água, e para que solubilizem é necessário a adição de soda caustica e sulfeto de sódio. São considerados de baixo custo e aplicados em seda, lã, linho, algodão e nylon. Um exemplo é o BN preto 200%;
- h) **Corantes a cuba** – São constituídos de moléculas policíclicas complexas. Quando se apresentam na forma oxidada são insolúveis em água, porém, quando oxidados, apresentam solubilidade em soluções alcalinas. São utilizados em algodão, linho, seda e lã. Um exemplo de corante a cuba é o Verde Oliva B Colloisol Inddranthren;
- i) **Corantes branqueadores** – Esse tipo de corante, quando aplicado em soluções brancas, proporciona alta reflexão de luz. Essa reflexão ocorre, também, para comprimentos de onda não visíveis, devido à excitação e retorno de elétrons para níveis mais baixos de energia. O corante fluorescente é um exemplo.

Como já mencionado, os efluentes que apresentam corantes, mesmo que em baixas concentrações, representam sérios riscos para a população e para o meio ambiente. Segundo a Resolução do CONAMA N° 357/2005, [as águas destinadas para o consumo humano (águas da classe I) devem estar virtualmente livre de corantes] (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2019).

Diante da enorme variedade de corantes existentes e empregados, no presente trabalho utilizou-se o corante azul de coomassie brilhante “R”-250 para os estudos de adsorção.

3.2.2 Corante Azul de Coomassie Brilhante

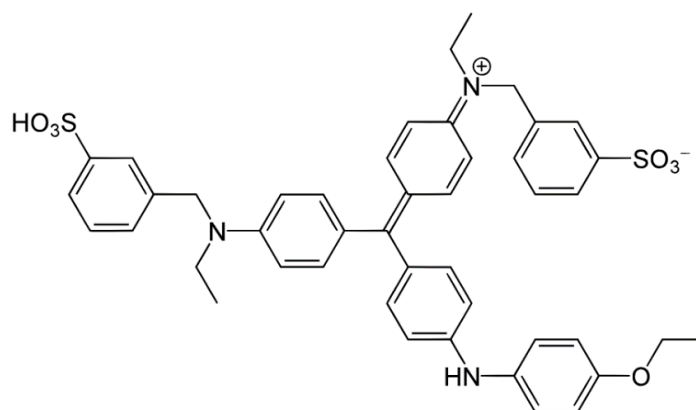
Os corantes de trifenilmetano, também conhecidos como corantes azul de coomassie, são corantes aniônicos e ácidos que surgiram em 1913 na Alemanha. Esse tipo de corante

apresenta em seu nome o sufixo “R” ou “G” seguido do número 250: azul de coomassie brilhante R-250 e azul de coomassie G-250.

O número 250 se refere à pureza do corante. O sufixo “R” representa uma abreviatura da cor vermelho (Red em inglês), visto que a cor azul do corante apresenta uma ligeira tonalidade avermelhada. O sufixo “G” de verde (Green em inglês) se deve ao tom esverdeado da cor azul do corante. Os corantes se diferenciam pela adição de dois grupos metil (DHANANASEKARAN *et al.*, 2016).

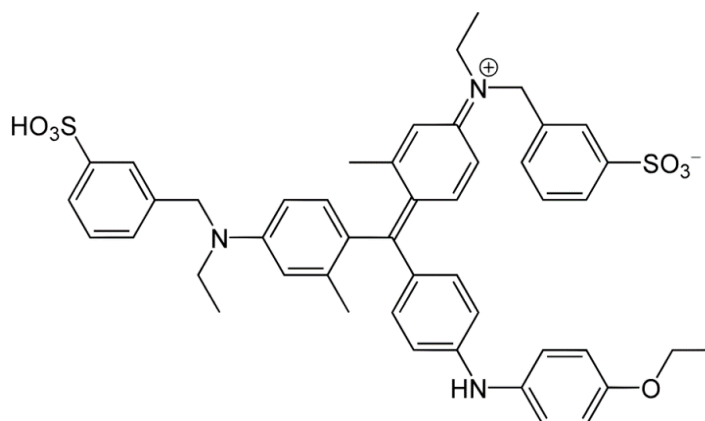
As Figuras 1 e 2 representam a fórmula estrutural do corante azul de coomassie brilhante R-250 e G-250, respectivamente.

Figura 1 – Fórmula estrutural do corante azul de coomassie brilhante R-250



Fonte: Dhananasekaran *et al.* (2015)

Figura 2 – Fórmula estrutural do corante azul de coomassie brilhante G-250



Fonte: Dhananasekaran *et al.* (2015)

O corante azul de coomassie foi desenvolvido para o uso no processo de tingimento de lãs em indústrias têxteis, porém possui aplicações na bioquímica, na medicina e na ciência

forense. São utilizados, principalmente, para coloração de proteínas em processos como o ensaio de Bradford (RAUF *et al.*, 2005).

Diante do enorme emprego deste corante, o presente trabalho utilizou para os estudos de adsorção o corante azul de coomassie brilhante R-250, C.I: 42660 que apresenta massa molecular de 825,98 g mol⁻¹ e forma molecular C₄₅H₄₄N₃NaO₇S₂.

3.2.3 Métodos de remoção de corantes de efluentes

De acordo com a Resolução CONAMA n. 430, de 11 de Maio de 2011, Art.16, os efluentes líquidos de qualquer tipo de fonte poluidora somente podem ser lançados diretamente no corpo hídrico se obedecerem a condições e padrões previstos pela própria resolução, que incluem condições de pH, temperatura, quantidade de sedimentos e valores de DBO.

Muitos métodos são utilizados para o tratamento de efluentes contendo corante em sua composição, porém, nem todos são eficazes para a remoção destes, devido à alta estabilidade que estes compostos apresentam. As principais tecnologias de remoção podem ser divididas em: tratamentos biológicos, físicos e químicos (ROYER, 2008).

- a) **Tratamentos Químicos** – Os métodos químicos são bastante utilizados devido a facilidade de aplicação, visto a necessidade de pouca quantidade de reagente. O tratamento ocorre por meio de processos oxidativos com diferentes tipos de agentes oxidantes (GUPTA *et al.*, 2009). A principal desvantagem desse tipo de tratamento está relacionada aos corantes modernos que apresentam alta resistência à oxidação, fazendo necessário o uso de agentes oxidantes mais resistentes, como o ozônio (JÓZWIAK *et al.*, 2007). São exemplos de tratamentos químicos: ozonização, sistema UV e destruição eletroquímica (KAMMRADT, 2004).
- b) **Tratamentos Físicos** – Os tratamentos físicos também são utilizados em diversos processos. Os processos mais conhecidos são os de filtração com membranas (nanofiltração, microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa), troca iônica, radiação UV, coagulação eletrocinética e processos de adsorção (KAMMRADT, 2004). A utilização de membranas no tratamento apresenta limitações devido ao alto custo de instalação e reposição periódica destas (MO *et al.*, 2008; LORENC-GRABOWSKA *et al.*, 2007; CARDOSO, 2010).
- c) **Tratamentos Biológicos** – Os tratamentos biológicos ocorrem por meio da biorremediação, isto é, por microrganismos que são capazes de transformar diferentes

substâncias químicas tóxicas em outras menos nocivas. Essa biotransformação ocorre por meio de enzimas produzidas por diferentes microrganismos aeróbicos e anaeróbicos (SARATALE *et al.*, 2011). Dentre os tratamentos existentes, os biológicos são os mais utilizados, tendo em vista seu baixo custo e fácil implantação. São exemplos de tratamentos biológicos: descoloração por fungos de decomposição branca e outras culturas microbianas (KAMMRADT, 2004).

A constante busca por métodos alternativos e mais eficientes de remoção de corantes da água, permitiu a descoberta de uma grande variedade de métodos mais eficazes e vantajosos. O Quadro 1 apresenta exemplos de alguns tratamentos com suas vantagens e desvantagens.

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens de métodos de remoção de corantes

| Tratamentos | Vantagens | Desvantagens |
|--|--|---|
| Descoloração por fungos de decomposição branca | Capacidade de descoloração em até 99% | Fermentação líquida |
| Reagente fenton | Descoramento efetivo de corantes | Geração de lodo |
| Ozonização | Aplicação em fase gasosa sem alteração do volume | Tempo de meia-vida curto |
| Fotoquímico | Não há produção de lodo | Formação de subprodutos |
| Destruição eletroquímica | Compostos gerados não são perigosos | Alto custo de energia |
| Adsorção com carvão ativado | Compostos gerados não perigosos | Alto custo |
| Filtração por membranas | Remove todos os tipos de corantes | Formação de lodo concentrado |
| Troca iônica | Regenerável | Não efetiva para todos os corantes |
| Radiação | Oxidação efetiva em escala laboratorial | Necessidade de altas concentrações de O ₂ dissolvido |

Fonte: Robinson *et al.*, 2001.

Dentre os diversos métodos existentes, a adsorção tem sido muito estudada para tratamento de efluentes com corantes, devido a sua alta capacidade de remoção de moléculas

contaminantes. Além da alta eficiência, essa técnica é considerada rápida e apresenta um baixo custo de aplicação, além de não necessitar de uma grande área física para sua aplicação. Essa técnica também apresenta como vantagem, a possibilidade de utilizar resíduos de diversos processos como adsorvente (ALMEIDA, 2018).

3.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa que explora a capacidade de certos sólidos (adsorventes) em concentrar, em sua superfície, substâncias específicas (adsorvatos, solutos ou adsorbatos) presentes em soluções aquosas ou em gases, resultando em uma separação que envolve as interações entre os componentes de um determinado sistema (ATKINS *et al.*, 2012). A adsorção é considerada um processo seletivo visto que, para que ocorra a separação, é necessário a existência de uma certa afinidade do sólido pelos componentes a serem removidos da solução. Essa interação pode possuir natureza física (fisissorção) ou química (quimissorção) (TREYBAL, 1998).

Na adsorção física, ocorrem interações intermoleculares do tipo Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. Essas interações são consideradas de longo alcance, fracas ($\approx 20 \text{ kJ mol}^{-1}$), reversíveis e possuem capacidade de formar multicamadas de adsorvato na superfície do adsorvente. Dessa forma, a energia liberada durante a adsorção física apresenta mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (ATKINS *et al.*, 2012).

Na adsorção química, as interações ocorrem por ligações químicas, fazendo com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido. Por serem ligações fortes são irreversíveis e formam monocamadas na superfície do adsorvente. A energia liberada no processo apresenta valores próximos de 200 kJ mol^{-1} (ATKINS *et al.*, 2012).

O fenômeno de adsorção é resultante de uma combinação de diversos fatores, sendo os principais a natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. Fatores como área superficial, densidade, tamanho do poro, grupos funcionais e superficiais e hidrofobicidade são características do adsorvente que influenciam na adsorção. As condições do adsorvato incluem o tamanho da molécula, a polaridade, a solubilidade e a acidez ou basicidade, enquanto as condições operacionais influenciam com relação à temperatura, ao pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

A adsorção é considerada um fenômeno de superfície e por isso sua intensidade é proporcional à área específica. Quando o processo ocorre com partículas maiores, a resistência à difusão é menor e, conseqüentemente, grande parte da superfície interna da partícula não é

disponibilizada para adsorção (SEKAR *et al.*, 2004). A temperatura também é um fator que influencia no processo, afetando diretamente a constante de velocidade de adsorção. Quando ocorre o aumento da temperatura, ocorre um aumento da energia cinética e, conseqüentemente, aumento da mobilidade das espécies de adsorvato, provocando um aumento na taxa de difusão intrapartícula (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). O efeito do pH no processo de adsorção varia de acordo com as cargas da superfície do adsorvente, uma vez que essas cargas dependem da composição e das características da superfície (APEEL; MA; RHUEL, 2003).

Diante disso, estabelecer as correlações de equilíbrio da adsorção são de extrema importância para uma confiável predição dos parâmetros de adsorção e comparação do comportamento do adsorvente em diferentes condições experimentais (TAN *et al.*, 2017).

3.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é considerada um dos parâmetros mais importantes para analisar a eficiência do processo de adsorção. A partir dos ensaios cinéticos é possível determinar o tempo que o processo leva para alcançar o equilíbrio e com isso, descrever a velocidade com que o adsorvato, presente na solução, se adere ao adsorvente (SALES, 2013).

Fatores como características físico-químicas do adsorvente, tamanho e estrutura do adsorbato e natureza do solvente devem ser levadas em conta para a análise cinética de adsorção (NACKE, 2014).

Dentre os principais modelos cinéticos existentes na literatura para o estudo da cinética de reação, são mais utilizados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami.

3.3.1.1 Modelo cinético de Pseudoprimeira ordem

A primeira equação formulada para descrever o processo cinético foi desenvolvida por Lagergren em 1898. O modelo chamado de pseudoprimeira ordem descreve que a velocidade do processo é relacionada com a capacidade de adsorção do sólido. Esse modelo é muito utilizado para compreender o processo de adsorção de adsorvatos em fase líquida. A forma matemática do modelo é dada pela Equação 1.

$$Q_t = Q_e[1 - e^{(-k_1.t)}] \quad (1)$$

sendo k_1 (min^{-1}) a constante de velocidade da reação de pseudoprimeira ordem, Q_e (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio e Q_t (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (min).

3.3.1.2 Modelo cinético de Pseudossegunda ordem

Em 1999, Ho e McKay descreveram o modelo de pseudossegunda ordem. O modelo pressupõe que a adsorção possui natureza química e ocorre pelo compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Além disso, sugere que a cinética de adsorção depende do número de sítios de adsorção presentes na superfície do adsorvente. O modelo é representado pela Equação 2.

$$Q_t = \frac{k_2 \cdot Q_e^2 \cdot t}{1 + Q_e \cdot t \cdot k_2} \quad (2)$$

na qual, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade da reação de pseudossegunda ordem, Q_e (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio e Q_t (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (min).

3.3.1.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula

Em 1963, Weber e Morris desenvolveram o modelo de difusão intrapartícula com o intuito de esclarecer o mecanismo pelo qual ocorre a remoção do adsorvato. O modelo, desenvolvido a partir da Lei de Fick (YANG *et al.*, 2005), considera que o processo de adsorção ocorre em etapas sucessivas. A primeira etapa sucede de maneira rápida e consiste no transporte das moléculas de adsorvato, presentes na solução, para a superfície do adsorvente. Em seguida, inicia-se a difusão das moléculas para o interior dos poros das partículas. Essa etapa acontece lentamente, e por isso é considerada a etapa limitante do processo de adsorção. Posteriormente, ocorre a adsorção do corante nos sítios do adsorvente. A forma matemática do modelo de difusão intrapartícula é representada pela Equação 3 (WEBER *et al.*, 1963).

$$Q_t = k_{di} \cdot \sqrt{t} + C \quad (3)$$

sendo, k_{di} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) o coeficiente de difusão intrapartícula, C (mg g^{-1}) a espessura das camadas de difusão e Q_t (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (min).

3.3.1.4 Modelo cinético de Avrami

O modelo de Avrami é utilizado em análises de processos que sejam lentos e que envolvam mais de um mecanismo de adsorção. O processo é avaliado a partir da função exponencial de Avrami, que envolve uma adaptação do modelo cinético de decomposição térmica. O modelo de Avrami é descrito pela Equação 4 (AVRAMI, 1939).

$$Q_t = Q_e [1 - e^{(-k_{AV} \cdot t)^{n_{AV}}}] \quad (4)$$

Sendo k_{AV} (min^{-1}) a constante cinética de Avrami, n_{AV} uma constante relacionada com o mecanismo de adsorção, Q_e (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio e Q_t (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (min).

3.3.1.5 Modelo cinético de Elovich

O modelo de Elovich é um modelo cinético que descreve a adsorção sendo governada por quimissorção e seu uso é melhor quando aplicado para processos lentos. Suas premissas são expressas matematicamente pela Equação 5 (TAN *et al.*, 2017).

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (5)$$

em que, Q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (min), α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial e β (g mg^{-1}) é a constante de dessorção.

3.3.2 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é uma curva que descreve a mobilidade de substâncias em um meio poroso ou em uma fase sólida, com valores de pH e temperatura constantes, até atingir o equilíbrio entre as fases. A razão entre a quantidade adsorvida e o restante presente na solução

é considerada o equilíbrio de adsorção, que é estabelecido quando ocorre o contato do adsorvato com o adsorvente, por um tempo suficiente (FOO *et al.*, 2010).

De modo geral, as isotermas permitem um melhor entendimento sobre o processo de adsorção, por meio da descrição da interação entre o adsorvente e o adsorvato. Essa interação é obtida pela correlação dos resultados experimentais com modelos de adsorção (BARROS *et al.*, 2002).

Para interpretar as isotermas de forma correta é necessário predeterminar mecanismos de adsorção especificados que são caracterizados por modelos matemáticos (LEAL, 2016). Os modelos dependem de fatores como forma e tamanho dos poros, mecanismos de adsorção, propriedades do adsorvato e a afinidade deste com o adsorvente (KWIATKOWSKI *et al.*, 2014).

Os principais modelos de isotermas de adsorção encontrados na literatura são os modelos propostos por Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Raduskevich, entre outros.

3.3.2.1 Isoterma de Langmuir

Em 1918, Irving Langmuir desenvolveu um modelo de isoterma, a partir de parâmetros otimizados pela cinética de adsorção, a fim de quantificar a adsorção de gases em sólidos. O modelo propõe que a adsorção ocorre em monocamada, em sítios homogêneos específicos sobre o adsorvente, sem interação das moléculas adsorvidas, em sítios únicos, idênticos e energeticamente equivalentes (ATKIN *et al.*, 2012).

A Equação 6 representa o modelo matemático que expressa a isoterma proposta por Langmuir.

$$Q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

em que K_L ($L \text{ mg}^{-1}$) é a constante de afinidade de Langmuir, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio, Q_e (mg g^{-1}) é quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio e $Q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente.

Apesar da isoterma de Langmuir ser aplicada em muitos processos de adsorção, esse modelo apresenta falhas que são relacionadas à equivalência e independência dos sítios de adsorção (ATKIN *et al.*, 2012).

3.3.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma desenvolvido por Hebert Max Finley Freundlich, em 1906, propõe a heterogeneidade dos materiais adsorventes, a adsorção em várias camadas, a interação entre as moléculas adsorvidas e as que se encontram em solução e a adsorção em diferentes níveis de energia (LUNA *et al.*, 2013). A equação de Freundlich, representada pela Equação 7, sugere a distribuição logarítmica dos sítios ativos (FREUNDLICH, 1906).

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{n_F} \quad (7)$$

sendo Q_e (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio, K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$) a constante de Freundlich que é relacionada com a capacidade de adsorção, C_e (mg L^{-1}) a concentração de adsorvato na solução após o equilíbrio do sistema ser atingido e n_s a intensidade da adsorção ou heterogeneidade da superfície (TRAN *et al.*, 2017).

A equação de Freundlich, apesar de ser bastante utilizada, apresenta como principal falha a inexatidão na determinação da capacidade máxima de adsorção ($Q_{\text{máx}}$) (VANDENBRUWANE *et al.*, 2007), sendo aplicada somente em uma faixa de concentração de adsorvato no qual foram ajustados os parâmetros (ELEMEN *et al.*, 2012).

3.3.2.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips foi proposta para suprir as limitações dos modelos propostos por Langmuir e Freundlich, por meio da combinação das propostas dos dois modelos. Esse modelo de isoterma é aplicável para sistemas heterogêneos e em elevadas concentrações (ELEMEN *et al.*, 2012). A expressão matemática do modelo é dada pela Equação 8.

$$Q_e = \frac{Q_{\text{máx}} \cdot (K_S C_e)^{1/n_S}}{1 + (K_S C_e)^{1/n_S}} \quad (8)$$

sendo Q_e (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), $Q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1}) a capacidade máxima de adsorção para Sips, K_S (L mg^{-1}) a constante de afinidade de Sips, C_e (mg L^{-1}) a concentração de adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio e n_s a distribuição da afinidade na superfície do adsorvente.

Este modelo, quando operado em baixas concentrações de adsorvato, se reduz ao modelo de Freundlich e quando operado em altas concentrações se assemelha ao de Langmuir (SIPS, 1948).

3.3.2.4 Isoterma de Dubinin-Raduskevich

A isoterma de Dubinin-Raduskevich se assemelha à isoterma de Langmuir, porém rejeita hipóteses como a de homogeneidade da superfície e a de sítios idênticos e energeticamente equivalentes. Esse modelo considera que as moléculas já adsorvidas afetam a adsorção de outras moléculas com distribuição energética gaussiana e recobrimento heterogêneo (DADA *et al.*, 2012). O modelo é representado pela Equação 9.

$$Q_e = Q_{m\acute{a}x} \cdot e^{-b_{DR}\epsilon^2} \quad (9)$$

sendo Q_e (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio, $Q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) a quantidade máxima de adsorção da monocamada, b_{DR} ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) uma constante relacionada à energia de adsorção e ϵ o potencial Polanyi expresso pela Equação 10.

$$\epsilon = RT \cdot \ln(1 + 1/C_e) \quad (10)$$

em que R ($\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) é a constante dos gases, T (K) é a temperatura e C_e é a concentração de equilíbrio.

A energia liberada durante o processo de adsorção é chamada de energia de adsorção (E_{ads}). Esta pode ser calculada a partir da isoterma de Dubinin-Radushkevich utilizando a constante do modelo (b_{DR}), conforme a Equação 11.

$$E_{ads} = \frac{1}{\sqrt{2b_{DR}}} \quad (11)$$

sendo E_{ads} em kJ mol^{-1} .

O mecanismo do processo de adsorção pode ser classificado a partir da energia de adsorção (E_{ads}). Valores de E_{ads} na faixa de 1 a 8 kJ mol^{-1} indicam que ocorre fisissorção, valores entre 8 e 16 kJ mol^{-1} sugerem que o mecanismo de adsorção é o de troca iônica e valores acima

de 20 kJ mol⁻¹ indicam que o adsorvato se adsorve quimicamente ao adsorvente (MAHRAMANLIOGLU *et al.*, 2002; TAHIR *et al.*, 2006).

3.3.3 Estudos Termodinâmicos

A temperatura é considerada um dos parâmetros que mais interfere no processo de adsorção, e diante disso, a caracterização termodinâmica da interface sólido-líquido torna-se indispensável para a compreensão de uma série de problemas que envolvem a ciência pura e a aplicada (SALES, 2013). O estudo das propriedades termodinâmicas permite um melhor conhecimento das informações acerca do mecanismo de adsorção (DOGAN *et al.*, 2004).

Os principais parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de adsorção são a entalpia (H), a energia livre de Gibbs (G) e a entropia (S). A partir de dados experimentais de adsorção em diferentes temperaturas e de relações termodinâmicas é possível determinar as variações dos parâmetros termodinâmicos: ΔH , ΔG e ΔS . As relações são expressas pelas Equações 12, 13 e 14.

$$\frac{\Delta S}{R} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta G}{RT} \quad (12)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (13)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (14)$$

sendo, K_L (L mol⁻¹) a constante de equilíbrio de Langmuir, R a constante universal dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹) e T (K) a temperatura absoluta.

Esses parâmetros podem ser obtidos a partir da construção de isotermas em diferentes temperaturas variando apenas a concentração de adsorvato (BABARINDE *et al.*, 2008). A constante de equilíbrio (K_L) pode ser obtida a partir do ajuste da isoterma de Langmuir e os valores das variações de entalpia e entropia (ΔH e ΔS) a partir da inclinação e do intercepto no eixo das ordenadas da curva $\ln(K_L) \times 1/T$ de cada isoterma, respectivamente (PROLA *et al.*, 2013).

O parâmetro ΔG indica a espontaneidade da adsorção, sendo que valores negativos, obtidos a partir do aumento da temperatura, indicam que a adsorção ocorre de forma espontânea e que o processo é energeticamente favorável (DEBRASSIL *et al.*, 2011).

O parâmetro ΔH revela a natureza do processo. Para valores negativos de ΔH , a adsorção é considerada exotérmica, enquanto que, para valores positivos é considerada endotérmica. Em processos endotérmicos, valores de ΔH acima de 40 kJ mol^{-1} sugerem que o adsorvato se adsorve quimicamente ao adsorvente, enquanto valores abaixo de 40 kJ mol^{-1} indicam fisissorção (GUNDOGDU *et al.*, 2009).

A variação de entropia ΔS indica o grau de desordem na interface sólido-soluto durante a adsorção. Valores positivos de ΔS demonstram um aumento na desorganização do sistema. Essa desorganização permite a ocorrência de mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente, favorecendo o processo de adsorção. O sistema é considerado homogêneo para valores negativos de ΔS (RAJORIYA *et al.*, 2007).

3.3.4 Planejamento experimental e otimização por superfície de resposta

Ao se planejar um experimento é necessário determinar quais serão os fatores e as respostas de interesse que serão analisados. Geralmente, os fatores são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar (BARROS NETO *et al.*, 2010).

Para uma análise completa é necessário realizar experimentos que relacionem todos as possíveis combinações dos níveis dos fatores (LEAL *et al.*, 2017).

Nos últimos anos, as ferramentas quimiométricas têm sido muito utilizadas para planejamentos experimentais, com o intuito de determinar o número de experimentos necessários, utilizando menos reagentes e tempo de experimentos. Dessa forma, a otimização por meio do planejamento fatorial e análise por superfície de resposta tem se mostrado aplicável a uma grande área de conhecimento (BOX *et al.*, 1960).

A metodologia de superfície de resposta, desenvolvida por Box e Wilson em 1951, é uma técnica de otimização que tem como objetivo determinar as condições ótimas de operação nas diferentes variações e interações entre os parâmetros, por meio das influências nas respostas encontradas (DRAPER, 1992).

No processo de adsorção é mais viável a aplicação do planejamento experimental estatístico, realizado por meio da análise da superfície de resposta, que permite aumentar a capacidade de remoção máxima, diminuir o tempo de duração do processo e os custos (CHATTERJEE *et al.*, 2012). Diante disso, o delineamento experimental estatístico tem sido

muito utilizado na otimização de diferentes matrizes de adsorção para melhorar a eficiência da análise (LEAL *et al.*, 2017). No Quadro 2 são apresentados trabalhos que utilizaram a metodologia de superfície de resposta para otimização de processos de adsorção.

Quadro 2 – Superfície de resposta na otimização de processos de adsorção

| Adsorvente | Adsorvato | Variáveis | Referência |
|---|-------------------|---|---------------------------------|
| Biocarvão de Mururu e Tucumã | Eteramina | Massa de adsorvente, pH e concentração de eteramina | GÂNDARA, 2019 |
| Biomassa de Pinhão Manso | Rosa Bengala | Massa de adsorvente, pH e concentração de corante | BARBOSA, 2018 |
| Caulinita | Eteramina | Massa de adsorvente, pH e concentração de eteramina | LEAL <i>et al.</i> , 2017 |
| Carvão de <i>Milium effusum</i> | Azul de metileno | Massa de adsorvente, pH, concentração de corante | GHAEDI <i>et al.</i> , 2015 |
| Argilas | Azul de Coomassie | Massa de adsorvente, pH e concentração de corante | SALES <i>et al.</i> , 2013 |
| Carvão de <i>Parthenium Hysterophorus</i> | Azul de metileno | Massa de adsorvente, pH, concentração de corante | CHATTERJEE <i>et al.</i> , 2012 |

Fonte: Do autor (2019).

3.3.5 Adsorventes

Como já mencionado, as características dos adsorventes apresentam forte influência sobre o processo de adsorção. O adsorvente ideal deve apresentar alta seletividade, baixo custo, alta área superficial e resistência mecânica. Diante disso, a escolha do adsorvente correto é o primeiro passo para que ocorra resultados satisfatórios na adsorção (COSTA, 2005).

Existe uma grande quantidade dos mais variados tipos de adsorventes, que são divididos em adsorventes convencionais e alternativos. Os adsorventes convencionais são amplamente utilizados devido à alta capacidade de adsorção, porém apresentam como desvantagens o alto custo e o processo de obtenção. Já os adsorventes naturais, apesar de serem menos utilizados, apresentam bons resultados de adsorção e podem ser obtidos a baixos custos (NACKE, 2014).

Os adsorventes convencionais, geralmente, apresentam boa seletividade, resistência e grande área superficial, e por isso apresentam bons resultados para o processo de adsorção (MOREIRA, 2010). Os adsorventes convencionais mais comuns são: o carvão ativado, as resinas de troca iônica, a sílica gel, a alumina ativada e as zeólitas (AKLIL *et al.*, 2004).

O carvão ativado é o adsorvente convencional mais utilizado para a remoção de contaminantes presentes em efluentes. Isso ocorre devido a sua alta capacidade de adsorção,

resultante de características como alta superfície específica e grande número de poros na sua estrutura (OLIVEIRAS *et al.*, 2002) e da sua natureza, que permite a modificação e melhoria de características, por meio de tratamentos químicos (RAJKUMAR *et al.*, 2007).

Apesar da grande utilidade dos adsorventes convencionais, principalmente do carvão ativado, estes apresentam elevado custo, tornando inviáveis para o tratamento de grandes quantidades de efluentes. Diante disso, tem se intensificado a busca por adsorventes alternativos que apresentem baixos custos, sejam fáceis de serem empregados e sejam abundantes na natureza. Os sólidos naturais, oriundos de resíduos da agricultura e processos agroindustriais, tem chamado a atenção por apresentarem bons resultados como adsorventes e apresentarem baixo custo (ALMEIDA, 2005). Esse tipo de adsorvente alternativo natural é chamado de biossorvente.

3.3.5.1 Adsorventes de biomassa - Biossorventes

Os biossorventes, oriundos de biomassas inativas, se apresentam como uma alternativa eficiente e de baixo custo para a remoção de corantes presentes em efluentes. Quando utilizados como adsorventes na adsorção, o processo é denominado “biossorção” (JAIN *et al.*, 2016).

Os resíduos agroindustriais têm sido muito estudados como biossorventes para remoção de poluentes. Esses resíduos podem ser bagaços, gramas, serragem, cascas de plantas e de frutos, dentre outros (BARBOSA, 2019; LEAL, 2010).

Esse tipo de adsorvente possui, em sua parede celular, uma grande variedade de grupos orgânicos, como por exemplo: ácidos carboxílicos, ésteres, fenóis, aminas e amidas, que auxiliam na retenção dos corantes por meio de troca iônica e atração eletrostática. Além da presença dos grupos orgânicos, esses materiais apresentam em suas composições celulose, hemicelulose e lignina que favorecem o processo de adsorção por meio de métodos físicos (CALVETE, 2011).

O uso de biossorventes no processo de adsorção apresenta como vantagens (DERMIRBAS, 2008):

- a) Apresentam baixo valor comercial devido à grande disponibilidade na natureza e serem “resíduos” de processos produtivos;
- b) Normalmente são de beneficiamento simples e robusto e não necessitam de tratamentos químicos de elevados custos.

- c) Podem ser utilizados em indústrias situadas nas próprias regiões de origem dos adsorventes, reduzindo custos relacionados a transportes;
- d) Apresentam bons resultados para remoção de corantes de efluentes;
- e) Podem ser reutilizados por mais de um ciclo de adsorção;
- f) Após o esgotamento do adsorvente, podem ser destinados à fabricação de painéis e tijolos decorativo.

Nos últimos anos, são relatados na literatura o uso de diferentes tipos de biossorventes para o tratamento de águas contaminadas. Dentre os diversos tipos relatados na literatura, o pinhão manso tem se destacado por se apresentar como uma das plantas mais promissoras e estudadas para a produção de biodiesel do mundo e pelos seus resultados positivos para os processos de adsorção.

3.3.6 Pinhão Manso

O pinhão manso pertence à família Euphorbiaceae, ao gênero *Jatropha* e à espécie *Jatropha curcas* L.. Sua origem ainda é incerta, porém existem indícios de que seu surgimento tenha disso na região da América Central e México (ANUÁRIO BRASILEIRO DE AGROENERGIA, 2007; TOMIAGA *et al.*, 2007). Foi introduzido em diversos lugares do mundo, uma vez que se trata de uma planta rústica e de fácil adaptação a diferentes condições climáticas (NUNES, 2007). Hoje se encontra distribuído em quase todas as zonas intertropicais, principalmente em regiões tropicais e temperadas (HELLER, 1996).

O pinhão manso também é conhecido como pinhão-de-purga, pinhão paraguaio, pinhão de cerca, purgante de cavalo, manduigaçu, figo do inferno, purgueira, mandythygnaco e pinhão croá (SOUZA, 2012).

Segundo O Globo Rural (2006), o pinhão manso é capaz de gerar frutos por um período de 40 anos. Seus frutos são constituídos de casca dura e lenhosa com formato ovóide, com 1,5 a 3,0 cm de diâmetro, e possuem uma semente em cada lóculo (trilocular). O peso do fruto, juntamente com as sementes, pesa em média de 1,5 a 3,0 g, sendo que a casca do fruto representa cerca de 45 % da massa total e as sementes, aproximadamente, 55% (DIAS *et al.*, 2007; JONGSCHAAP *et al.*, 2007; PEIXOTO, 1973; TOMINAGA *et al.*, 2007). A Figura 3 mostra o fruto de pinhão manso em diferentes estágios de maturação.

Figura 3 – Frutos de pinhão manso em diferentes estágios de maturação



Fonte: Fact, 2010

Sua semente possui entre 1,5 e 2,0 cm de comprimento e 1,0 a 1,3 cm de largura. É constituída externamente por amêndoa, película branca, tegumento e rijo. A amêndoa é constituída por albúmen (endosperma branco) e oleaginoso (DIAS *et al.*, 2007; HELLER., 1996; SATURNINO *et al.*, 2005). A Figura 4 apresenta a casca dos frutos e as sementes de pinhão manso após a colheita.

Figura 4 – Casca dos frutos e sementes de pinhão manso



Fonte: Fact, 2010

A cultura de pinhão-manso tem capacidade de produzir até 5 kg de sementes por planta, com até 40 anos de produtividade. Um quilograma de pinhão manso contém de 400 a 425 frutos e de 1580 a 1600 sementes, sendo o peso destas de aproximadamente 63 gramas (SINGH *et al.*, 2006).

3.3.6.1 Aplicações econômicas do pinhão manso

O pinhão manso apresenta múltiplas aplicabilidades, podendo ser utilizado em diferentes processos, como por exemplo, na recuperação de terrenos baldios e terras secas, na medicina, na fabricação de sabão e tintas, na produção de cosméticos e principalmente, na geração de óleo para a produção de biodiesel (CORREIA, 2009; OPESHAW, 2000).

Um dos maiores incentivos ao cultivo de pinhão manso está voltado para a fabricação do biodiesel (FOIDL *et al.*, 1999). O grande potencial do pinhão manso para a produção de biomassa e geração de energia se deve a características que viabilizam o seu cultivo em diferentes ambientes e condições edafoclimáticas, além de seu baixo custo (TOLEDO *et al.*, 2009), sendo que a produção de óleo pode chegar a 2000 litros/ha/ano (ARRUDA *et al.*, 2004). O cultivo do pinhão manso é uma das apostas do Governo para o fomento da agricultura familiar, inclusão e para a busca de sustentabilidade (OLIVEIRA, 2014).

A extração do óleo ocorre por meio de várias etapas: colheita dos frutos, descascamento dos frutos, descascamento das sementes, extração do óleo limpeza do óleo, transesterificação e neutralização do óleo (NACKE, 2014). Durante esse processo são gerados resíduos como a torta, composta de sementes, tegumentos triturados e óleo residual (CONTRAN, 2013). Essa torta apresenta elevado teor de nitrogênio, fósforo e potássio e por isso pode ser utilizada como adubo, porém apresenta também substâncias tóxicas em sua composição como ésteres de forbol, curcina e inibidores de tripsina, que a impedem de ser destinada para alimentação de animais (JONGSCHAAP *et al.*, 2007).

Tendo em vista o grande incentivo realizado para o cultivo de pinhão manso, devido à extração do óleo para a produção de biocombustíveis, estudos têm sido realizados para encontrar possíveis destinos/usos para os resíduos gerados. Diante disso, o uso das tortas residuais para remoção de poluentes da água tem chamado a atenção, principalmente para processos de adsorção.

3.3.6.2 Biomassas de pinhão manso como adsorventes

Ultimamente diversos estudos têm sido realizados com o intuito de investigar o uso de biomassas de pinhão manso como adsorventes de poluentes da água. Estudos já realizados utilizaram como adsorvente as folhas, cascas dos frutos, cascas de sementes e a torta gerada da extração do óleo. O Quadro 3 apresenta processos de adsorção, utilizando partes de pinhão manso, presentes na literatura.

Quadro 3 – Estudos de adsorção utilizando biomassas de pinhão manso como adsorventes

| Adsorvente | Adsorvato | Referência |
|--------------------------------------|---|----------------------------------|
| Folhas | Metais pesados (íons de zinco, cobre e cromo) | NAMASIVAYAM <i>et al.</i> , 2007 |
| Cascas dos frutos | Corante azul brilhante e nitratos | RAWAT <i>et al.</i> , 2014 |
| Casca das sementes | Corante azul de metileno e íons metálicos | SAHEED <i>et al.</i> , 2017 |
| Torta obtida após a extração do óleo | Corante rosa bengala | (BARBOSA, 2018) |

Fonte: Do autor (2019).

Com base na análise dos estudos encontrados na literatura, pode-se comprovar a viabilidade técnica do uso de biomassa de pinhão manso como adsorvente para diferentes contaminantes presentes na água. Diante disso, o presente trabalho focou no uso da torta de pinhão manso como adsorvente para a remoção do corante azul de coomassie de soluções aquosas sinteticamente preparadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Adsorvato

Os testes de adsorção foram realizados utilizando como adsorvato o corante Azul de Coomassie Brilhante R 250 VETEC. Foram preparadas soluções estoque do corante com concentração de 1 g L^{-1} e pH natural.

4.2 Adsorvente

A torta de pinhão manso, utilizada como adsorvente, foi fornecida pelo grupo G-ÓLEO da Universidade Federal de Lavras. A biomassa foi obtida após a extração mecânica do óleo das sementes e dos frutos. O material foi seco ao sol, moído em um moinho de bolas e em seguida peneirado por meio de um conjunto de peneiras com valores de mesh de 200, 150, 60 e 35. Nos experimentos foram utilizados grãos com dimensões entre 45 e 60 mesh, o que vale a 0,250 e 0,350 mm.

Na Figura 5 é possível observar a torta de pinhão manso.

Figura 5 – Adsorvente pinhão manso



Fonte: Do autor (2019)

4.3 Caracterização dos adsorventes

Para se obter informações importantes das propriedades e composição da torta de pinhão manso, foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise

elementar (CNHS-O), de espectroscopia de absorção de infravermelho (FT-IR) e ensaio termogravimétrico (TG/DTG).

4.3.1 Análise morfológica por microscopia eletrônica (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para se obter informações morfológicas do adsorvente. O material foi colocado sobre um suporte coberto com papel alumínio e posteriormente, por meio de um evaporador (Balzers SCD 050), recoberto com uma fina camada de ouro.

A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Fitopatologia da UFPA, utilizando um microscópio LEO EVO 40XVP (Carl Zeiss SMT), com tensão de 25 kV.

4.3.2 Análise elementar

A análise elementar permite o conhecimento dos teores de hidrogênio, carbono, nitrogênio e enxofre. Os procedimentos foram realizados de acordo com os recomendados pelo fabricante e o equipamento utilizado foi o Elementar Vario Micro Cube. A análise foi realizada no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Ciências Florestais (DCF) da Universidade Federal de Lavras.

4.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O adsorvente foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), utilizando um equipamento *Bruker Vertex 70V* com faixa de infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e com 32 varreduras. A análise foi realizada no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras.

4.3.4 Análise termogravimétrica

Para a análise do comportamento e estabilidade térmica da biomassa foi realizada a análise termogravimétrica na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras. O equipamento utilizado

foi um DTG-60/60AH, com controlador de fluxo e de atmosfera do forno FC-60A e com um sistema registrador TA-60WS. A análise foi realizada com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio (N_2) e com um fluxo de 50 mL min^{-1} . A faixa de temperatura utilizada foi de 25 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4 Planejamento experimental

Para avaliar os efeitos quanto a variação dos parâmetros massa de adsorvente (g), concentração de corante (mg L^{-1}) e pH da solução, na capacidade de remoção por adsorção, foi utilizado um planejamento do tipo fatorial completo. Nesse tipo de planejamento, o número de experimentos N é dado por $2^n + c$, sendo n o número de variáveis independentes e c o número de réplicas do ponto central. Como as variáveis independentes estudadas nesse trabalho foram 3 e o número de réplicas do ponto central 3, o planejamento empregado totalizou em 11 ensaios, sendo estes, 8 pontos fatoriais e 3 pontos centrais. A variável de resposta empregada foi a capacidade de adsorção (Q_e) em mg L^{-1} . Os níveis mínimos e máximos dos fatores estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 – Domínio experimental

| Fator | Parâmetro | Níveis | | |
|----------------|---|--------|-------|-------|
| | | -1 | 0 | +1 |
| X ₁ | Massa de adsorvente (g) | 0,025 | 0,060 | 0,095 |
| X ₂ | Concentração inicial (mg L^{-1}) | 25 | 60 | 95 |
| X ₃ | pH | 4 | 7 | 10 |

Fonte: Do autor (2019)

O planejamento fatorial completo com os 11 experimentos é representado na Tabela 2.

Tabela 2 – Planejamento fatorial completo

| Ensaio | Massa de adsorvente (g) | Concentração inicial de corante (mg L ⁻¹) | pH |
|--------|-------------------------|---|----|
| 1 | 0,025 | 25 | 4 |
| 2 | 0,025 | 25 | 10 |
| 3 | 0,025 | 95 | 4 |
| 4 | 0,025 | 95 | 10 |
| 5 | 0,095 | 25 | 4 |
| 6 | 0,095 | 25 | 10 |
| 7 | 0,095 | 95 | 4 |
| 8 | 0,095 | 95 | 10 |
| 9 | 0,060 | 60 | 7 |
| 10 | 0,060 | 60 | 7 |
| 11 | 0,060 | 60 | 7 |

Fonte: Do autor (2019)

A determinação do planejamento experimental fatorial completo e análise dos dados foram obtidos por meio do programa computacional *Chemoface* (NUNES *et al.*, 2012). A análise da interação dos fatores foi realizada por meio de gráficos de Pareto e a determinação das condições ótimas de adsorção pela superfície de resposta.

4.5 Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada utilizando frascos de vidro contendo 5 mL das soluções de corante e massa de adsorvente, de acordo com as condições descritas na Tabela 2. As misturas resultantes permaneceram sob agitação constante a 300 rpm em uma incubadora Shaker, por um período de 24 horas à temperatura ambiente. Após esse período, as amostras foram centrifugadas durante 5 minutos a 1540 xg (3000 rpm) para remoção do sobrenadante, e em seguida levadas para análise no UV-vis a 505 nm. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Para determinar a concentração de corante remanescente após a adsorção foram realizadas curvas de calibração para os três diferentes pH utilizados. A porcentagem de corante removido (%R) e a quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (Q_e) foram determinadas utilizando as Equações 15 e 16, respectivamente.

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (15)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (16)$$

Sendo, C_0 (mg L^{-1}) a concentração inicial de corante na solução, C_t (mg L^{-1}) a concentração de corante no tempo t , V (L) o volume da solução e m (g) a massa de adsorvente.

4.5.1 Cinética de adsorção

Com o intuito de analisar o tempo de equilíbrio dinâmico da adsorção foi realizada a cinética de adsorção. Para isso, foram utilizadas as condições otimizadas na etapa anterior, sendo os experimentos de adsorção realizados nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 minutos, e 1, 2, 4, 8, 12, 18 e 24 horas. Os experimentos foram realizados em duplicata e as concentrações de corante foram analisadas por espectroscopia UV-vis.

Aos dados experimentais de cinética foram ajustados os modelos de Pseudoprimeira ordem, Pseudossegunda ordem, Avrami e Elovich. O coeficiente de determinação e o erro médio relativo (Equação 17) foram utilizados para averiguar a adequação dos modelos investigados.

$$EMR = \sum_{i=1}^n \frac{|Q_{teor} - Q_{exp}|}{Q_{exp}} \quad (17)$$

sendo, Q_{teor} (mg g^{-1}) o valor da capacidade de remoção teórica, calculado pelo modelo ajustado, Q_{exp} (mg g^{-1}) a capacidade de remoção experimental e n o número de pontos experimentais (JIN *et al.*, 2014).

4.5.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas a partir das condições otimizadas de massa de adsorvente, pH da solução e tempo, utilizando soluções de corante de 0, 25, 50, 75, 100, 200, 400, 600, 1000, 1500 e 2000 mg L^{-1} na temperatura de 25 °C. Os experimentos foram realizados em duplicata e as concentrações de corante foram analisadas por espectroscopia UV-vis.

Aos dados experimentais de isoterma foram ajustados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin Radushkevich. Para averiguar a adequação dos modelos foram utilizados o coeficiente de determinação e o erro médio relativo (Equação 16).

4.5.3 Análise termodinâmica

Para determinar os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔG e ΔS do processo foram realizadas isotermas com os valores otimizados de massa de adsorvente, pH da solução e tempo para valores de temperatura de 35 e 45 °C.

4.5.4 Teste de reuso

Para os testes de reuso, ensaios de adsorção, em bateladas de 5 mL, foram conduzidos nas melhores condições obtidas pelo delineamento experimental e com o tempo de contato necessário para se alcançar o equilíbrio, obtido pelo estudo cinético.

Após o primeiro ciclo de adsorção, iniciou-se os testes de reuso do adsorvente. O adsorvente foi separado da fase líquida por meio de uma centrífuga e, em seguida, seco em estufa a 60 °C por um período de 12 horas.

Foram realizados dois testes de reuso, sendo que ao fim do primeiro reuso, o adsorvente foi novamente separado por centrifugação e seco em estufa. A etapa de adsorção e dos reusos foram nomeados em Uso, Reuso 1 e Reuso 2, respectivamente. As concentrações remanescentes de corante foram medidas por meio de um espectrofotômetro UV-vis.

5 RESULTADOS

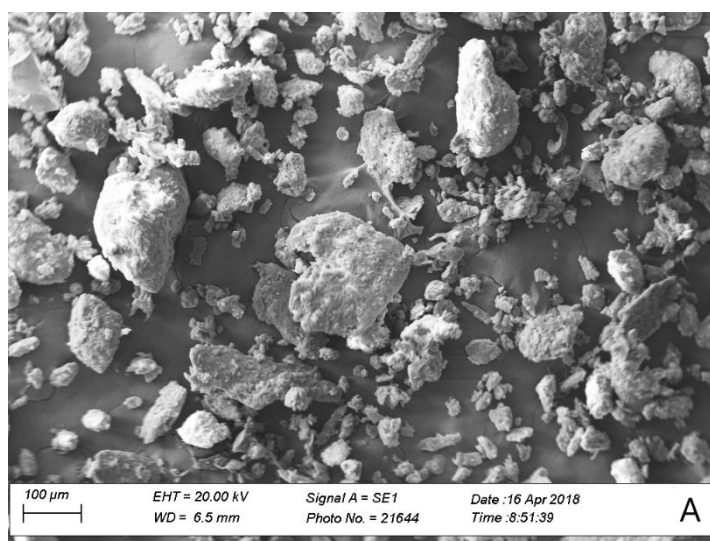
5.1 Caracterização dos adsorventes

As análises de microscopia eletrônica (MEV), análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise elementar estão apresentadas a seguir.

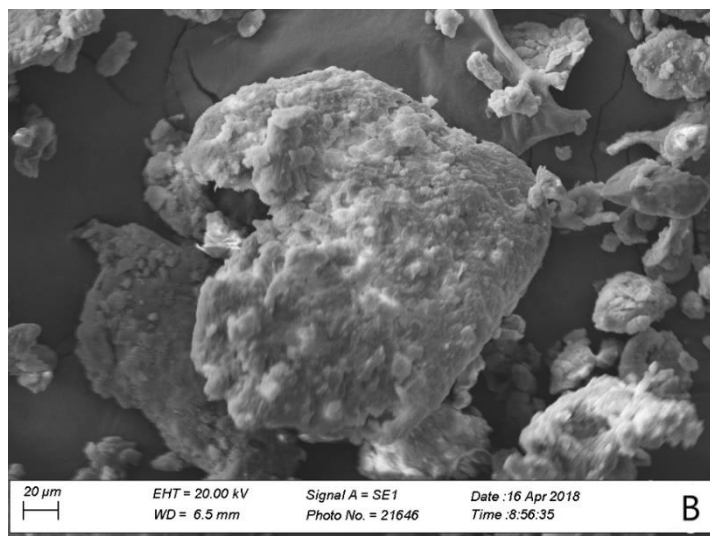
5.1.1 Análise estrutural por microscopia eletrônica (MEV)

Com o intuito de analisar a morfologia do adsorvente, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias do adsorvente com aumento de 200 e 600 vezes estão representadas nas Figuras 6A e 6B.

Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura do pinhão manso com aumento de 200 (A) e 600 (B) vezes.



Fonte: Do autor (2019)



Fonte: Do autor (2019)

As imagens de microscopia possibilitam afirmar que o material possui uma morfologia bastante irregular, o que deveria indicar uma superfície porosa, comum em materiais lignocelulósicos (JAIN *et al.*, 2015). Entretanto, a biomassa é utilizada in natura e, por isso, pode possuir em sua superfície impurezas, como o óleo, que podem impossibilitar a visualização das fibras do material. A morfologia irregular proporciona uma alta superfície específica ao material, o que favorece a adsorção.

5.1.2 Análise elementar

A análise elementar foi realizada para determinar as composições elementares de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e oxigênio do adsorvente. Na Tabela 3 estão presentes os resultados da análise, juntamente com valores encontrados na literatura. A análise foi realizada em duplicata e, por isso os resultados se encontram em valores médios.

Tabela 3 – Análise Elementar da amostra e da literatura

| Elemento | Torta de Pinhão Manso (%) | Literatura (MACEDO <i>et al.</i> 2014) (%) |
|-----------------|--|---|
| Carbono | 47,56 | 50,78 |
| Nitrogênio | 6,030 | 1,510 |
| Hidrogênio | 6,100 | 6,460 |
| Enxofre | 0,310 | - |
| Oxigênio | 40,00 | 41,25 |

Fonte: Do autor (2019)

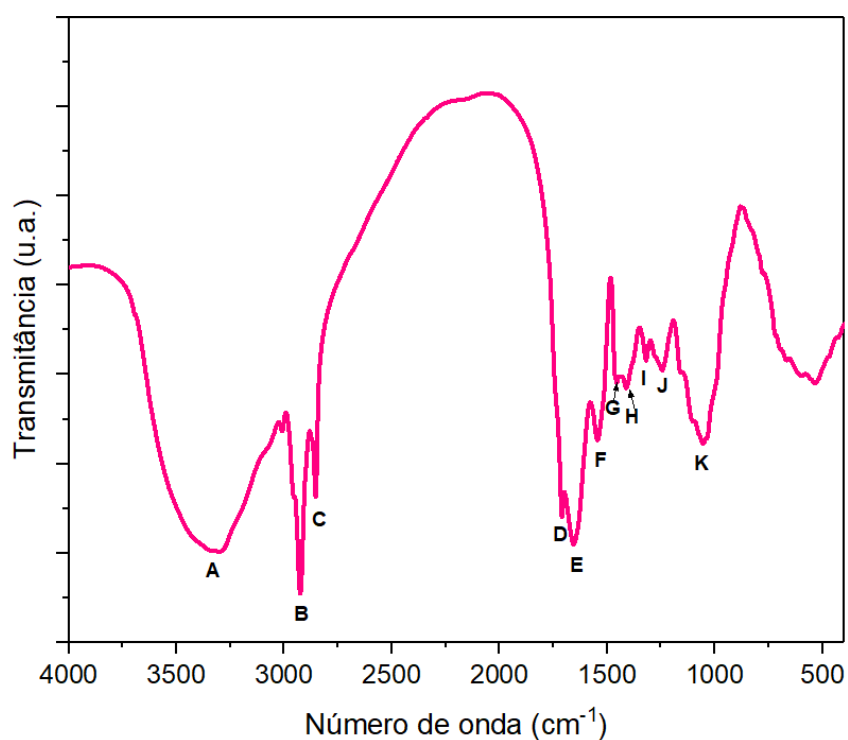
Pode-se observar que os resultados da análise se aproximaram dos dados encontrados na literatura, apresentando uma pequena variação em relação ao teor de nitrogênio (MACEDO *et al.* 2014). Estes resultados podem ser justificados pelo fato do estudo de Macedo *et al.*, 2014 utilizar apenas a casca de pinhão manso, e não a torta, que é composta por sementes e frutos. Não foi encontrado na literatura trabalhos que utilizaram a torta de pinhão manso.

5.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para determinar os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente que podem contribuir no processo de adsorção.

A Figura 7 apresenta o espectro FTIR para a torta de pinhão manso.

Figura 7 – Espectro FTIR da torta de pinhão manso



Fonte: Do autor (2019)

As principais bandas do espectro foram sinalizadas com uma letra. No Quadro 4 estão correlacionadas as legendas das bandas com a identificação e caracterização correspondente ao grupo presente e o número de onda em que o grupo apresenta vibração.

Quadro 4 –Principais bandas dos espectros FTIR da torta de pinhão manso.

| Legenda | Número de onda (cm ⁻¹) | Identificação | Caracterização | Referência |
|---------|------------------------------------|--|--|---|
| A | 3317 | Hidroxila | Água, lignina, celulose e hemicelulose | Muthusamy <i>et al.</i> , 2014; Labegalini, 2013; Nacke <i>et al.</i> , 2016. |
| B | 2928 | Estiramento vibracional de C-H | Alcanos, ácidos alifáticos | Muthusamy <i>et al.</i> , 2014; Labegalini, 2013; Nacke <i>et al.</i> , 2016; Mahajan <i>et al.</i> , 2013. |
| C | 2854 | Estiramento vibracional de -CH ₂ | Alcanos, ácidos alifáticos | Muthusamy <i>et al.</i> , 2014; Labegalini, 2013. |
| D | 1715 | Vibração de ligações C=O | Ácidos carboxílicos | Prola <i>et al.</i> , 2013. |
| E | 1662 | Estiramento vibracional de C=O | Ácidos carboxílicos, cetonas ou aldeídos presentes em compostos lignocelulósicos | Muthusamy <i>et al.</i> , 2014; Labegalini, 2013; Nacke <i>et al.</i> , 2016. |
| F | 1545 | Vibração de ligações C-O Vibrações de ligações C=C | Grupos carboxílicos e compostos aromáticos | Labegalini, 2013; Nacke <i>et al.</i> , 2016. |
| G e H | 1414 | Vibração de ligações C-O-C e OCH ₃ Vibrações de ligações C=C | Lignina e compostos aromáticos | Muthusany <i>et al.</i> , 2014; Prola <i>et al.</i> , 2013. |
| I | 1319 | Vibrações de ligações C-H | Lignina, celulose e hemicelulose | Prola <i>et al.</i> , 2013. |
| J | 1167 | Estiramento vibracional de ligações C-O-C | Éteres presentes na lignina | Prola <i>et al.</i> , 2013. |

Quadro 4 –Principais bandas dos espectros FTIR da torta de pinhão manso (continua)

| Legenda | Número de onda (cm ⁻¹) | Identificação | Caracterização | Referência |
|---------|------------------------------------|---|------------------|---|
| K | 1057 | Vibração de ligações C-O- e -OCH ₃ | Lignina e fenóis | Muthusamy <i>et al.</i> , 2014; Nacke <i>et al.</i> , 2016. |

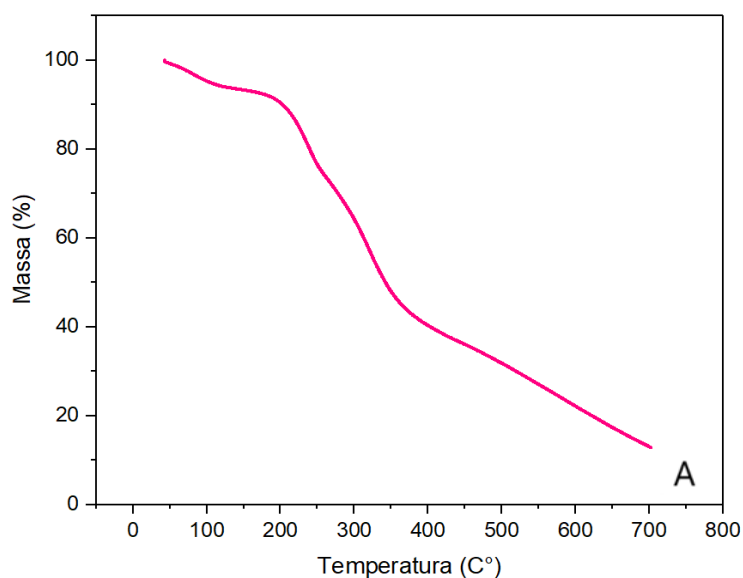
Fonte: Barbosa (2019)

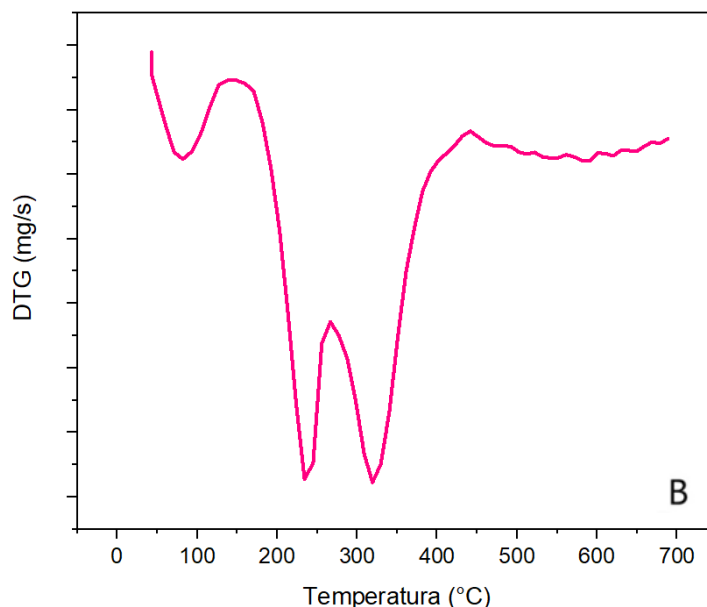
Por meio do espectro de FTIR da torta de pinhão manso é possível observar a complexidade da biomassa. As análises FTIR permitiram a identificação de grupos funcionais típicos de materiais lignocelulósicos na biomassa de pinhão manso.

5.1.4 Análise termogravimétrica

A figura 8 representa os gráficos de TG (análise termogravimétrica) e de DTG (análise termogravimétrica derivada).

Figura 8- Análise termogravimétrica (TG) (A) e termogravimétrica derivada (DTG) (B).





Fonte: Do autor (2019)

A partir da análise do gráfico de TG é possível observar uma perda de massa entre 150 e 280 °C de aproximadamente 23,79 %, que é relacionada à perda de umidade da torta e à degradação da hemicelulose, que devido a presença de ramificações em sua estrutura são menos resistentes ao aquecimento (CAGNON *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2012). Entre essa mesma faixa de temperatura, no gráfico de DTG, é possível observar um pico relacionado à taxa de degradação.

Entre 280 e 430 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa significativa, de 31,95 %, que pode estar relacionada à degradação da celulose, que apresenta maior resistência em relação à hemicelulose (SILVA *et al.*, 2012). No gráfico de DTG é possível observar um pico na taxa de degradação.

A perda de massa entre 430 e 700 °C de 24,54 % pode ser associada à degradação da lignina, que normalmente apresenta dois picos largos de degradação (SRICHAROENCHAIKUL *et al.*, 2009). Na temperatura de 700 °C, ao final da análise, restaram 12 % de biomassa.

Os resultados encontrados para as análises de TG e DTG da biomassa de pinhão manso se apresentaram de acordo com os resultados encontrados na literatura (LABEGALINI, 2013; SRICHAROENCHAIKUL *et al.*, 2009, TONGPOOTHORN *et al.*, 2011).

5.2 Ensaios de adsorção

Os experimentos realizados para avaliar a adsorção do corante azul de coomassie na torta de pinhão manso estão apresentados a seguir.

5.2.1 Análise da adsorção por superfície de resposta

Para otimizar o ensaio de remoção do corante azul de coomassie e avaliar os efeitos das interações entre os parâmetros massa de adsorvente, pH e concentração da solução de corante foi utilizado o planejamento fatorial completo, que possui três fatores e três réplicas do ponto central, tendo a capacidade de remoção como variável resposta.

A matriz experimental e os valores obtidos experimentalmente de capacidade de remoção Q_e (mg g^{-1}) para o ensaio do adsorvente estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Delineamento experimental e valores de Q_e obtidos no processo de adsorção

| Ensaio | Massa de adsorvente (g) | Concentração Inicial de corante (mg L^{-1}) | pH | Q_e (mg g^{-1}) |
|--------|-------------------------|--|----|------------------------------|
| 1 | 0,025 | 25 | 4 | 2,88 |
| 2 | 0,025 | 25 | 10 | 2,92 |
| 3 | 0,025 | 95 | 4 | 14,68 |
| 4 | 0,025 | 95 | 10 | 12,92 |
| 5 | 0,095 | 25 | 4 | 0,37 |
| 6 | 0,095 | 25 | 10 | 0,18 |
| 7 | 0,095 | 95 | 4 | 3,27 |
| 8 | 0,095 | 95 | 10 | 3,16 |
| 9 | 0,060 | 60 | 7 | 2,87 |
| 10 | 0,060 | 60 | 7 | 2,93 |
| 11 | 0,060 | 60 | 7 | 2,93 |

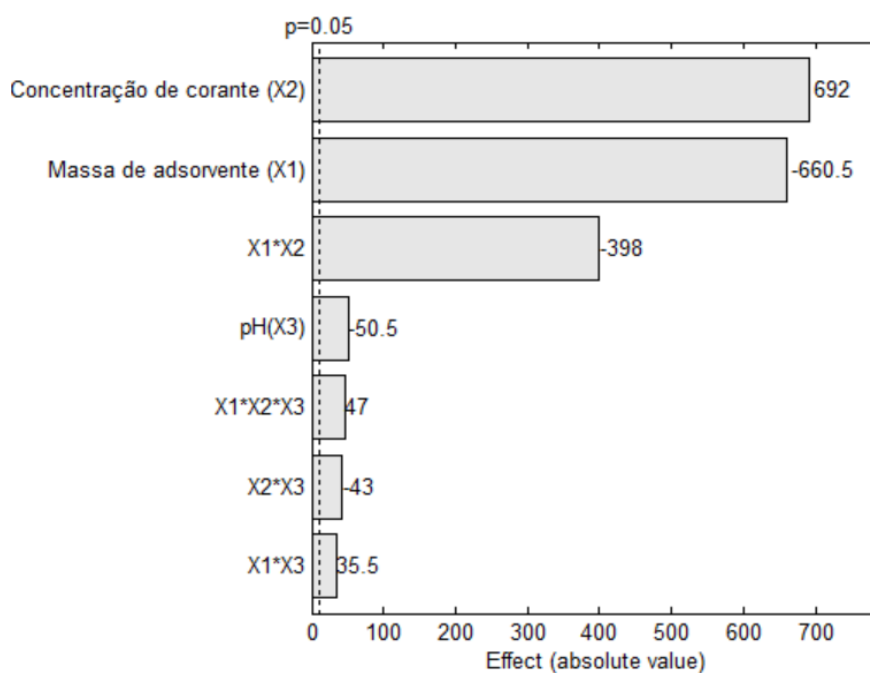
Fonte: Do autor (2019)

5.2.2 Efeitos dos parâmetros na capacidade de remoção

O gráfico de Pareto é uma ferramenta estatística capaz de avaliar a influência dos parâmetros na resposta experimental. As variáveis e suas interações são representadas na forma de “efeitos padronizados” e são obtidos pela razão entre o valor numérico do efeito e seu desvio padrão. Uma linha vertical, baseada no nível de confiança de 95%, é utilizada para mostrar se os parâmetros e a interação são efetivamente significativos (FERREIRA *et al.*, 2018).

Na Figura 9 é possível observar o efeito dos parâmetros e de suas interações no valor de Q_e , representado pelo gráfico de Pareto. Neste gráfico X_1 representa o parâmetro massa de adsorvente (g), X_2 a concentração de corante (mg L^{-1}) e X_3 o parâmetro pH, sendo os efeitos das interações entre os parâmetros representados pela multiplicação do X correspondente a cada variável.

Figura 9– Gráfico de Pareto do efeito dos parâmetros na capacidade de adsorção



Fonte: Do autor (2019)

Os parâmetros podem causar efeito positivo ou negativo sobre a resposta. O efeito é positivo quando o aumento no valor do parâmetro causa um aumento no valor da resposta e negativo quando o aumento no valor do parâmetro causa uma diminuição no valor da resposta (FERREIRA *et al.*, 2018).

Todos os parâmetros e suas combinações apresentaram significância para o processo. A concentração do corante foi o parâmetro que mais influenciou no valor de Q_e com efeito positivo na resposta. Isso pode ser justificado pelo fato de que quanto maior a concentração do adsorvato, maior a quantidade de moléculas de corante em solução, aumentando a possibilidade de serem adsorvidas. Isto é, o aumento da concentração de corante implica na quantidade de interações que influenciam o valor da resposta (GÂNDARA, 2019).

O segundo parâmetro que exerceu maior influência na resposta foi a massa de adsorvente, com efeito negativo na resposta. A massa de adsorvente é inversamente

proporcional ao valor de Q_e , ou seja, quanto menor a massa, maior o valor de Q_e . O uso de grandes quantidades de adsorvente implica na maior aglomeração das partículas, reduzindo a área superficial disponível para a adsorção e consequentemente, reduzindo a eficácia da adsorção.

O efeito do pH também foi significativo no processo de adsorção. O valor negativo desse parâmetro significa que a adsorção foi favorecida com valores baixos de pH. A diminuição do pH torna a superfície do adsorvente positivamente carregada, atraindo os íons negativos do corante e, consequentemente, favorecendo a adsorção (BARBOSA, 2018).

Os efeitos das combinações dos parâmetros concentração de corante e massa de adsorvente ($X_1 * X_2$) e massa de adsorvente e pH ($X_2 * X_3$) apresentaram influência negativa no processo, enquanto a combinação dos parâmetros concentração de corante e pH apresentaram influência positiva.

5.2.3 Análise estatística dos modelos

Foram realizados testes estatísticos para avaliar os modelos gerados e o efeito que cada termo exerce na predição das respostas calculadas. A Tabela 5 apresenta os coeficientes obtidos para o modelo, juntamente com o erro e os testes de significância. O termo X_1 se refere à massa de adsorvente (g), X_2 à concentração de corante (mg L^{-1}), X_3 ao pH e os efeitos das interações entre parâmetros estão representados pela multiplicação do X correspondente a cada variável.

Tabela 5 – Teste de coeficiente e significância obtidos pela adsorção

| Termo | Coefficiente | Erro (\pm) | p | Significativo? | |
|--------------|---------------------|--------------------------------|----------|-----------------------|-----|
| b_0 | β_0 | -1,2145 | 0,0889 | 0,00530 | Sim |
| X_1 | β_1 | 0,0087 | 0,0011 | 0,01480 | Sim |
| X_2 | β_2 | 0,2107 | 0,0011 | 0,00002 | Sim |
| X_3 | β_3 | -0,0627 | 0,0107 | 0,02790 | Sim |
| $X_1.X_2$ | β_{12} | -0,0016 | 0,0000 | 0,00378 | Sim |
| $X_1.X_3$ | β_{13} | 0,0017 | 0,0001 | 0,00470 | Sim |
| $X_2.X_3$ | β_{23} | -0,0020 | 0,0001 | 0,00320 | Sim |

Fonte: Do autor (2019)

O método utilizado nesse trabalho para avaliar os efeitos e as significâncias foi por meio do valor p. Esse método é baseado em uma hipótese estatística de rejeição e permite avaliar se um coeficiente ou efeito exerce influência sobre a resposta calculada com um nível de confiança de 95%. Como pode ser observado todos os valores de p apresentaram valores menores que

5%, e por isso, todos os termos foram significativos, indicando que todos os parâmetros e suas combinações exercem influência na resposta calculada.

Os experimentos realizados permitiram calcular o ponto ótimo em termos de coeficiente de relação (R^2) utilizando modelos matemáticos. O modelo que apresentou melhor ajuste pela análise do R^2 foi o de interação, representado pela Equação 18. O valor do coeficiente de relação foi de 0,9540.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (18)$$

sendo y a resposta predita (Q_e calculado), β_0 uma constante, β_i os coeficientes lineares, β_{ij} os coeficientes de interação e ε é o erro associado (BEZERRA, 2008).

Com base nessa equação, foi utilizada uma planilha do software Excel para se obter as melhores condições em função das variáveis ajustadas obtidas pelo Chemoface. A Tabela 5 apresenta os valores da condição ótima de adsorção e o valor calculado de Q_e .

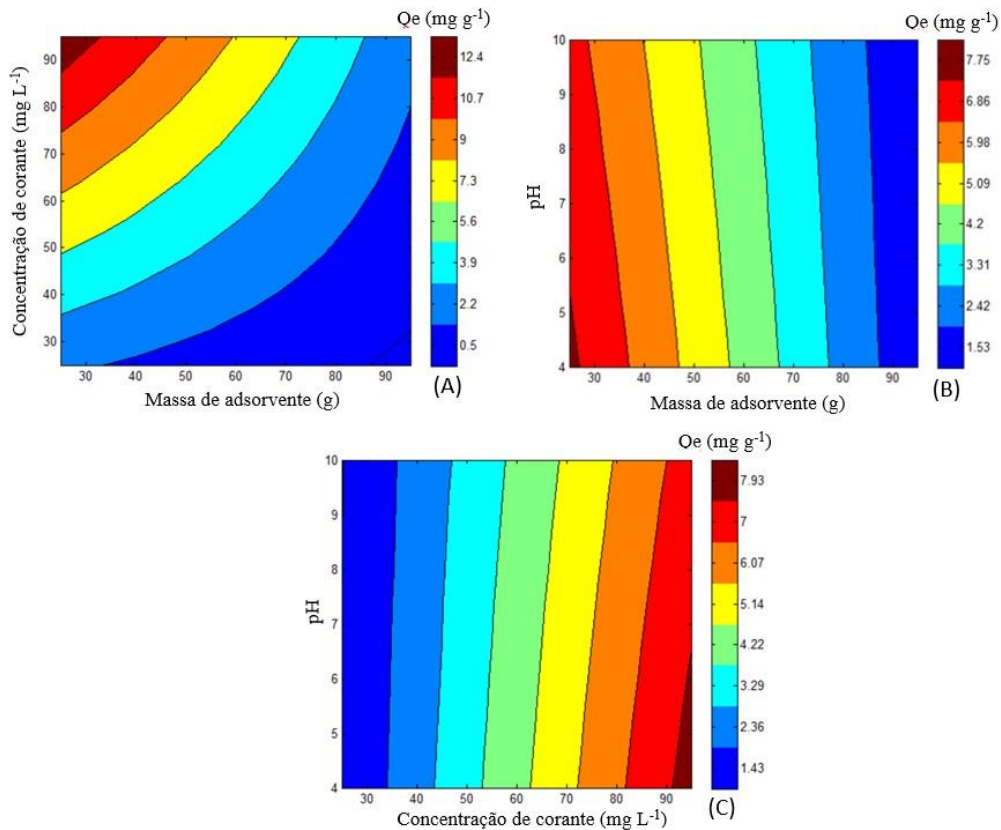
Tabela 6 – Melhor condição para o teste de adsorção

| Massa (g) | Concentração (mg L⁻¹) | pH | Q_e (mg g⁻¹) |
|------------------|---|-----------|--|
| 0,025 | 95 | 4 | 17,78 |

Fonte: Do autor (2019)

Além disso, foram feitos gráficos em duas dimensões para visualizar o comportamento do modelo ajustado e para confirmar os valores do ponto ótimo obtidos pelo cálculo das derivadas do modelo gerado. A Figura 10 apresenta as imagens da superfície de resposta, sendo que em A, o valor de pH apresenta-se fixado em seu ponto ótimo, e em B e C os valores fixados são os de concentração e massa de adsorvente, respectivamente. Nesse tipo de gráfico, a cor vinho representa a região com maiores valores de Q_e e a cor azul representa os menores valores.

Figura 10 – Superfícies de respostas para a biomassa de pinhão manso em relação aos parâmetros concentração de corante e massa (A); pH e massa de adsorvente (B) e pH e concentração de corante (C)



Fonte: Do Autor (2019)

É possível observar no gráfico (A) da Figura 10, que fixando o pH da solução no ponto ótimo, a maior eficiência de adsorção do corante azul de coomassie em torta de pinhão manso ocorre para altos valores de concentração e para baixos valores de massa de adsorvente. A análise está de acordo com a condição otimizada pela derivação da equação de ajuste, em que a maior taxa de remoção se dá na maior concentração e menor massa de adsorvente. Esse resultado é o esperado, uma vez que quanto maior a concentração de corante na solução, maior o número de moléculas disponíveis para a adsorção.

No gráfico (B) da Figura 10 é possível observar que com o valor da concentração fixo no ponto ótimo, a adsorção se apresenta mais eficiente para baixos valores de pH e massa. Esse comportamento também já era esperado, uma vez que a menor quantidade de massa de adsorvente no sistema implica na menor possibilidade de agregação entre as partículas, permitindo uma maior área disponível para a adsorção.

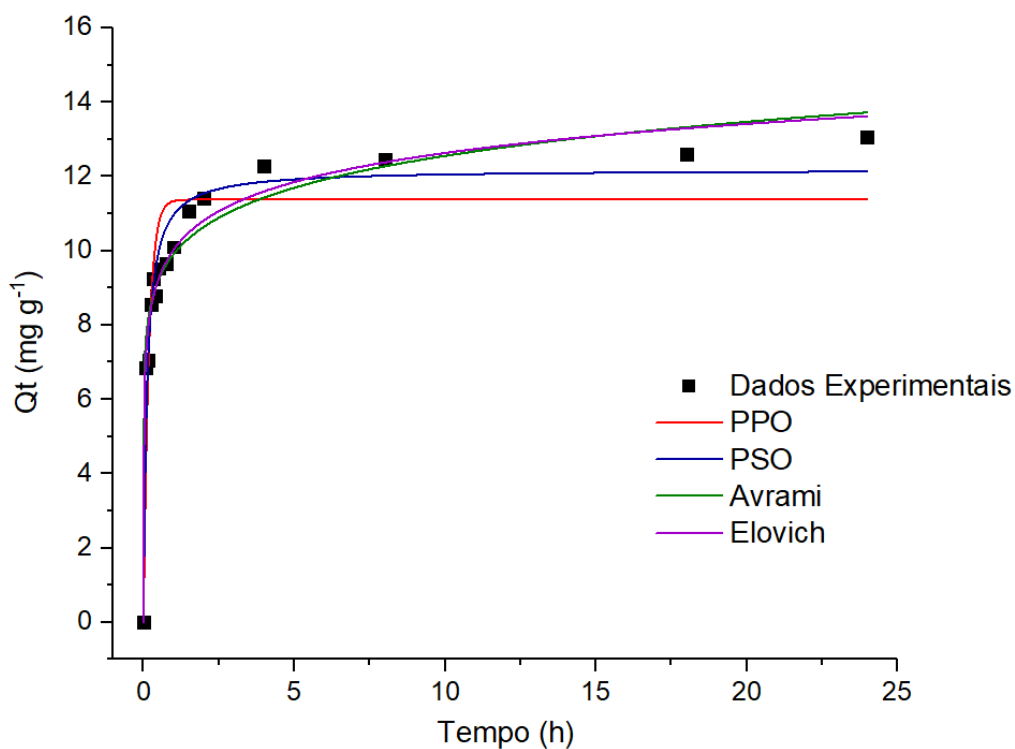
As análises realizadas para as superfícies (A) e (B) são confirmadas pelo gráfico (C) da Figura 10, em que em um valor fixo de massa de adsorvente, a adsorção melhor ocorre para valores baixos de pH e altas concentrações.

5.2.4 Estudos Cinéticos

O equilíbrio dinâmico do processo é obtido por meio de cinéticas de adsorção, que são estabelecidas por meio de correlações matemáticas que relacionam a capacidade de adsorção do material em função do tempo. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 25 °C utilizando as melhores condições de massa de adsorvente (0,025 g), pH (4) e concentração de corante (95 mg L⁻¹), variando o tempo de 5 minutos a 24 horas.

A Figura 11 apresenta a curva cinética obtida para a biomassa de pinhão manso. Juntamente com as respostas experimentais, a figura também apresenta os ajustes dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e Avrami, aos dados. O ajuste do modelo de difusão intrapartícula (DI), será apresentado posteriormente.

Figura 11 – Cinética de adsorção de azul de coomassie em biomassa de pinhão manso



Fonte: Do autor (2019)

A adsorção de azul de coomassie na torta de pinhão manso atingiu o equilíbrio em 4 horas. O fato da melhor condição ser encontrada em termos de capacidade de remoção, o equilíbrio pode ser atingido mais lentamente.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros obtidos por meio dos ajustes cinéticos e os indicadores de ajuste R^2 e EMR. O coeficiente de determinação (R^2) indica o quanto o modelo se ajustou aos dados experimentais em uma escala de 0 a 1, sendo os valores mais próximos de 1, com melhor ajuste. O erro médio relativo (EMR) apresenta o erro entre a variável resposta experimental (Q_{exp}) e teórica (Q_{teor}).

Tabela 7 – Ajuste aos dados experimentais utilizando modelos cinéticos

| Modelo Cinético | Parâmetro | Adsorvente |
|-----------------------------|--|------------|
| Pseudoprimeira ordem | Q_e (mg g ⁻¹) | 11,38 |
| | k_1 (h ⁻¹) | 5,6855 |
| | R^2 | 0,8496 |
| | EMR | 1,2566 |
| Pseudosegunda ordem | Q_e (mg g ⁻¹) | 12,18 |
| | k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹) | 0,73828 |
| | R^2 | 0,9502 |
| | EMR | 4,9715 |
| Avrami | Q_e (mg g ⁻¹) | 13,08 |
| | k_{AV} (h ⁻¹) | 1,0314 |
| | n_{AV} | 0,10923 |
| | R^2 | 0,9624 |
| | EMR | 8,2397 |
| Elovich | α (mg g ⁻¹ h ⁻¹) | 0,88445 |
| | β (g mg ⁻¹) | 8055,70 |
| | R^2 | 0,9756 |
| | EMR | 0,3811 |

Fonte: Do autor (2019)

Segundo Farooq *et al.* (2011), em processos que envolvem bioadsorção o modelo cinético de pseudoprimeira ordem não se ajusta muito bem, sendo o melhor ajuste comumente obtido com o modelo de Pseudosegunda ordem. Porém, é possível perceber, pela tabela 7, nas condições otimizadas, que o modelo cinético que melhor se ajustou aos experimentos foi o modelo de Elovich, evidenciado pelo maior valor obtido para o coeficiente de determinação (R^2) e pelo menor valor de EMR.

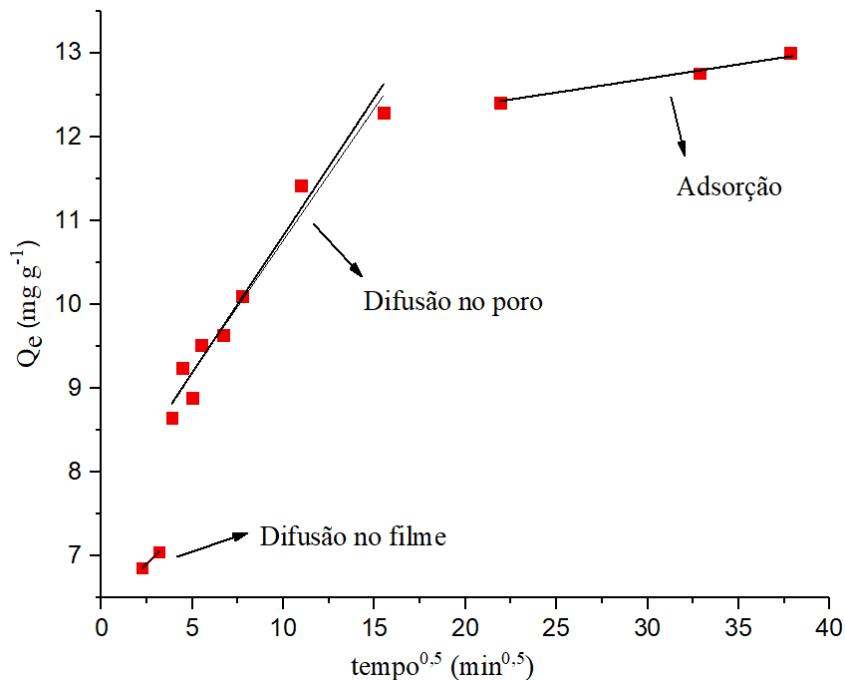
Segundo o modelo cinético de Elovich, a adsorção é governada pela quimiossorção em um processo relativamente lento, o que explica o tempo de equilíbrio de 4 horas para o processo (AKSAL *et al.*, 2010). O modelo também pressupõe que a adsorção possui energia na ordem

de grandeza de ligações químicas (irreversíveis), além de que os sítios de adsorção aumentam exponencialmente com o processo de adsorção, permitindo que ocorra adsorção em multicamadas (GÂNDARA, 2019).

Na Equação de Elovich, representada pela Equação 5, o parâmetro $\alpha=0,88$ se relaciona com a taxa de adsorção e por isso, a curva do processo (Figura 12) apresenta um perfil inclinado e o parâmetro β se relaciona à cobertura da superfície (SHEHATA *et al.*, 2010).

A fim de avaliar quais etapas da adsorção influenciam no processo global, os dados cinéticos foram plotados em um gráfico de Q_e versus $t^{0.5}$. Esse tipo de gráfico apresenta regiões lineares, na qual a primeira região linear corresponde à etapa de difusão externa do soluto, isto é, onde ocorre a migração do soluto da solução para a superfície externa do adsorvente. A segunda região linear se refere à etapa de difusão intrapartícula, onde o soluto percorre os poros do adsorvente. A terceira região corresponde ao processo de adsorção do adsorvato no adsorvente (MAGRIOTIS *et al.*, 2014b). A Figura 12 apresenta o gráfico para a biomassa.

Figura 12 – Variação da quantidade de corante adsorvido em biomassa de pinhão manso em função da raiz quadrada do tempo



Fonte: Do autor (2019)

É possível observar as três regiões lineares no gráfico, o que mostra a importância das dessas etapas no processo de adsorção estudado. Os parâmetros do modelo de difusão

intrapartícula foram determinados com base na segunda região linear do gráfico, e os valores estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula

| Parâmetro | T |
|------------------|----------|
| k_{di} | 0,3069 |
| C | 7,7105 |
| R^2 | 0,9633 |

Fonte: Do autor (2019)

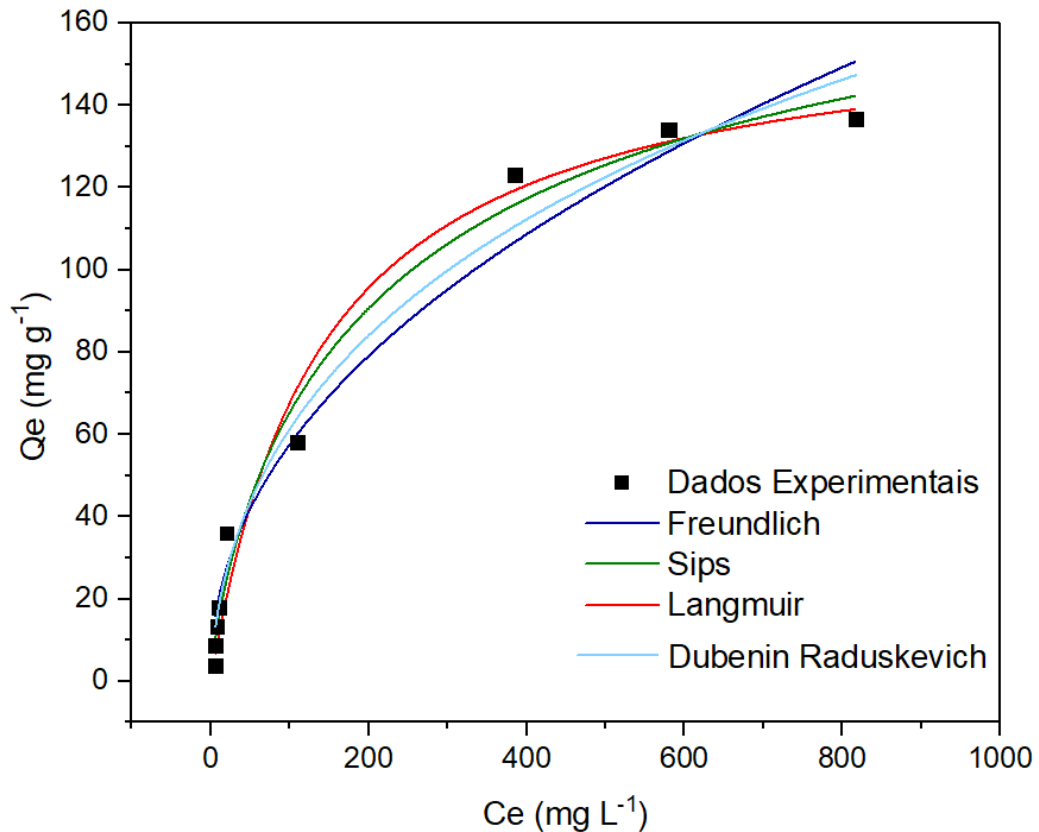
O parâmetro C está relacionado com a espessura da camada limite logo, quanto maior for o parâmetro C, maior será o efeito da camada limite (WEBER *et al.*, 1963). Quando o valor de C/ é zero, significa que a etapa limitante do processo de adsorção é a difusão intrapartícula, e quando apresenta valores diferentes de zero, outros processos devem atuar simultaneamente na adsorção (ROCHA *et al.*, 2012). Como este parâmetro apresentou um valor de C diferente de zero, conclui-se que outros processos além da difusão intrapartícula podem estar influenciando na adsorção.

5.2.5 Isotermas de adsorção

É possível estabelecer o equilíbrio das partículas de adsorvato entre as fases, líquida e sólida, por meio de correlações matemáticas que relacionam a capacidade de adsorção do material com a concentração das partículas em solução. Essas correlações são denominadas isotermas de adsorção (FOO *et al.*, 2010).

Os experimentos foram conduzidos a 25 °C, nas melhores condições obtidas pela metodologia de Superfície de Resposta, sendo 0,025 g de massa de adsorvente e soluções de corante a pH 4. O tempo de duração do ensaio foi o obtido pelo estudo cinético, 4 horas. As concentrações iniciais de corante utilizadas variaram entre 25 a 2000 mg L⁻¹. A Figura 13 mostra as isotermas obtidas e os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin Raduskevich.

Figura 13 – Isoterma (25 °C) e modelos ajustados para a torta de pinhão manso



Fonte: Do autor (2019)

O gráfico de isoterma demonstra que a adsorção atinge o equilíbrio na capacidade de remoção de corante na concentração inicial de 800 mg L⁻¹, apresentando uma capacidade máxima de 137 mg g⁻¹. Os valores dos parâmetros de cada modelo estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de isotermas

| Modelo | Parâmetro | Adsorvente |
|-------------------|---|------------|
| Langmuir | Q_m (mg g ⁻¹) | 163,08 |
| | K_L (L mg ⁻¹) | 0,00709 |
| | R^2 | 0,9888 |
| | EMR | 1,222 |
| Freundlich | k_F (mg ¹⁻ⁿ g ⁻¹ L ⁿ) | 6,984 |
| | n_F | 0,4587 |
| | R^2 | 0,9647 |
| | EMR | 6,201 |
| Sips | Q_m (mg g ⁻¹) | 200,52 |
| | n_s | 1,2669 |
| | k_S (L mg ⁻¹) | 0,0039 |
| | R^2 | 0,9802 |
| | EMR | 1,511 |

Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de isotermas (continua)

| Modelo | Parâmetro | Adsorvente |
|---------------------------------|--|-----------------------|
| Dubinin Radushkevich | Q_m (mol g ⁻¹) | 516,56 |
| | b_{DR} (mol ² J ⁻²) | 4,26.10 ⁻⁹ |
| | E_{ads} (kJ mol ⁻¹) | 10,833 |
| | R^2 | 0,9767 |
| | EMR | 11,00 |

Fonte: Do autor (2019)

Por meio da Tabela 9 é possível observar que a isoterma de Langmuir apresentou o menor valor de EMR, apresentando capacidade máxima de remoção de 163,08 mg g⁻¹. Esse modelo de isoterma propõe que a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos sobre o adsorvente e atinge o seu nível máximo no recobrimento de uma única monocamada (ATKINS *et al.*, 2012).

O resultado de capacidade máxima obtido para o adsorvente estudado foi acima da maioria dos adsorventes encontrados na literatura para a remoção do corante azul de coomassie, como observado no Quadro 5.

Quadro 5 – Adsorventes empregados na remoção do corante azul de coomassie.

| Adsorventes | Capacidade máxima de remoção (mg g ⁻¹) | Modelo de isoterma | Autores |
|----------------------------|--|--------------------|-------------------------------------|
| Torta de pinhão manso | 163,08 | Langmuir | Neste trabalho |
| Argilomineral Agalmatolito | 11,54 | Sips | SALES <i>et al.</i> ,2013 |
| Conchas de Paneus Monodon | 8,55 | Langmuir | DHANANASEKARAN <i>et al.</i> , 2015 |

Fonte: Do autor (2019)

5.2.6 Análise termodinâmica

Com o intuito de avaliar a termodinâmica do processo de adsorção, foram calculados os parâmetros ΔH , ΔG e ΔS . Para tal, foram realizadas novas curvas isotérmicas, nas melhores condições de massa de adsorvente e pH, porém com valores de temperatura diferentes. Foram construídas isotermas a 25, 35 e 45 °C, e a partir destas, os parâmetros termodinâmicos foram avaliados. Os resultados estão disponíveis na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de azul de coomassie.

| T(K) | ΔG (kJ mol ⁻¹) | ΔH (kJ mol ⁻¹) | ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| 298 | -21,49 | | |
| 308 | -22,93 | -21,25 | 143,44 |
| 318 | -24,36 | | |

Fonte: Do autor (2019)

A energia de Gibbs (ΔG) está relacionada com a espontaneidade da adsorção e os resultados negativos encontrados indicam que a adsorção ocorre de forma espontânea e que o processo é energeticamente favorável.

O parâmetro ΔH revela a natureza do processo. O valor negativo indica que a adsorção é considerada exotérmica, isto é, no processo ocorre liberação de energia.

A variação de entropia ΔS indica o grau de desordem na interface sólido-soluto durante o processo de adsorção. O valor positivo indica o aumento na desorganização do sistema que permite a ocorrência de mudanças estruturais no adsorvato, favorecendo a adsorção.

Os valores obtidos para estes parâmetros se assemelham com os obtidos por outros pesquisadores. Prola *et al.* (2013), analisaram os parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção de corante Vermelho Reativo 120 em casca de fruto de pinhão manso natural obtendo valores de 157,6 Jmol⁻¹K⁻¹, -26,58 kJmol⁻¹ e -20,36 kJmol⁻¹, para ΔS , ΔG e ΔH , respectivamente.

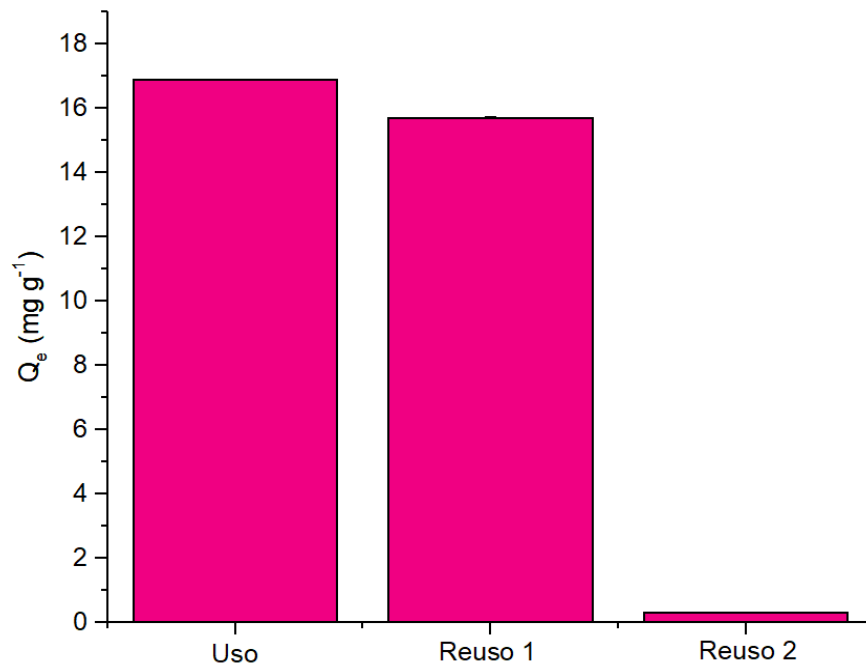
5.2.7 Teste de reuso

O teste de reuso é de extrema importância no processo de adsorção, e consiste na avaliação do adsorvente em realizar repetidos ciclos sem que ocorra diminuição da capacidade de adsorção ao longo dos ciclos. A capacidade de regeneração do adsorvente é um importante fator, para tornar o processo de adsorção economicamente viável em escalas industriais (LEAL *et al.*, 2017).

A fim de quantificar quantas vezes o material pode ser utilizado como adsorvente para um certo adsorvato, sem que haja perda significativa da sua capacidade de adsorção, foram realizados experimentos em duplicata para avaliar a viabilidade do uso do adsorvente em repetidos ciclos de adsorção.

A Figura 14 mostra um gráfico de barras (com desvio padrão) com os valores obtidos nos experimentos de adsorção realizados com a biomassa inicialmente pura (Uso) e posteriormente regenerada (Reuso 1, Reuso 2).

Figura 14 – Capacidade de remoção de azul de coomassie após reuso



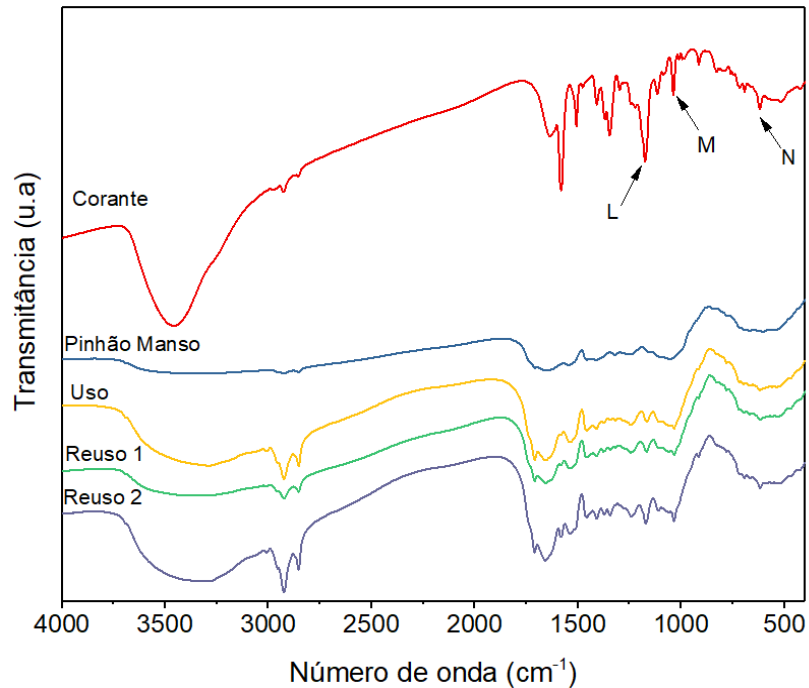
Fonte: Do autor (2019)

É observado que o primeiro uso do adsorvente apresenta maior capacidade de remoção, comportamento já observado nas etapas de cinética e modelagem experimental. O primeiro reuso apresentou Q_e próximo do encontrado para o uso, enquanto o segundo apresentou valor próximo de zero.

O primeiro reuso se apresentou eficiente, perdendo apenas aproximadamente 11 % da capacidade de remoção. A ineficiência do Reuso 2 pode ser associada à saturação da biomassa, uma vez que não foi realizada nenhuma lavagem na biomassa para evitar a contaminação da água, novamente, com o corante e o processo de adsorção ocorre em monocamadas.

Com o objetivo de comparar o adsorvente puro, o adsorvente com o corante adsorvido, e após cada etapa de reuso, foram realizadas análises de infravermelho (FTIR) seguindo o procedimento descrito previamente. Estas análises visaram verificar a existência de picos de corante no adsorvente, e a intensidade destes picos ao longo dos ciclos de reuso, permitindo inferir informações sobre o aumento do corante adsorvido. Na Figura 15 estão representados os espectros do corante, da biomassa pura, após o uso e após os dois reusos.

Figura 15 – Espectros de infravermelho do corante, do pinhão manso, após o uso e reusos



Fonte: Do autor (2019)

O espectro do corante azul de coomassie apresenta várias bandas, dentre elas as bandas L (1177 cm^{-1}), M (1039 cm^{-1}) e N (622 cm^{-1}) que estão associadas às vibrações características de grupos funcionais presentes no corante (SALES *et al.*, 2013).

A presença das bandas L, M e N no adsorvente após a etapa de adsorção comprova a retenção do corante no material, pois as vibrações não são observadas no espectro da biomassa pura. Pelos espectros é possível observar que a intensidade dessas bandas foi aumentando ao longo dos ciclos, tendo ocorrido um efeito acumulativo.

A Figura 16 apresenta a biomassa após a realização do segundo reuso.

Figura 16 – Biomassa de pinhão manso após adsorção e reusos



Fonte: Do autor (2019)

Pela Figura 16 é possível observar que a biomassa, após a adsorção e os reusos, apresentou uma coloração característica do corante, comprovando de fato a saturação.

5.3 Uso da biomassa adsorvida

Diante da possibilidade de apenas dois usos do adsorvente para remoção do corante e da cor característica obtida após os processos, a biomassa, após o uso, pode ser destinada à fabricação de plásticos biodegradáveis, painéis e tijolos decorativos.

O plástico biodegradável pode ser produzido a partir de resíduos agroindustriais, necessitando apenas da adição de alguns aditivos para melhor resistência mecânica e menor capacidade de absorver e reter água (Jornal da USP, 2017). A produção desse tipo de plástico já é realizada em universidades como a Universidade Federal de Lavras (UFLA) e Universidade de São Paulo (USP). Os plásticos biodegradáveis produzidos a partir da biomassa “azul” podem ser utilizados na fabricação de artigos decorativos, porém, não podem ser utilizados para fabricação de utensílios de cozinha, uma vez que a biomassa possui o corante adsorvido em sua superfície.

Os painéis produzidos a partir de resíduos agroindustriais, também conhecidos como painéis aglomerados, são amplamente utilizados na construção civil e setor moveleiro (MENDES, 2010). Esse tipo de painel pode ser produzido a partir de qualquer tipo de material lignocelulósico e tem sido estudado em diversas universidades, inclusive na UFLA. No trabalho de Santos *et al.* (2008) foi realizado o aproveitamento de resíduos de madeira de candeia para a produção de painéis de cimento-madeira.

Além de dar um destino ao “resíduo” do processo, o reaproveitamento da biomassa utilizada durante o processo de adsorção de azul de coomassie, pode contribuir para o

atendimento da demanda de painéis e plásticos, produzir produtos biodegradáveis, promover a adequada disposição final de resíduos e gerar materiais que preservem os recursos naturais.

6 CONCLUSÃO

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a biomassa apresenta morfologia irregular e provavelmente possui impurezas sobre sua superfície. Os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio, encontrados pela análise elementar, se aproximaram dos encontrados na literatura, com exceção do valor de nitrogênio. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho permitiu a identificação de grupos funcionais típicos de materiais lignocelulósicos na biomassa, e os resultados de TGA e DTG demonstraram perdas de massa relacionadas à perda de água, degradação de celulose, hemicelulose e lignina.

A metodologia de superfície de resposta permitiu concluir que todos os parâmetros analisados foram significantes no processo de adsorção, sendo que a concentração de corante na solução teve efeito positivo, enquanto a de massa de adsorvente e pH tiveram efeito negativo. A melhor condição de adsorção foi para 25 mg de massa de adsorvente na remoção da concentração de 95 mgL⁻¹ de corante com pH 4.

O estudo cinético mostrou que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio foi de 4 horas e que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados foi o modelo de Elovich. O modelo de isoterma de Langmuir foi o modelo que apresentou melhor ajuste aos dados. A capacidade máxima de adsorção do adsorvente obtida nas condições ótimas dos parâmetros, no tempo de equilíbrio cinético, foi de 137 mg g⁻¹.

Os estudos termodinâmicos demonstraram que o processo de adsorção é espontâneo e exotérmico.

Os testes de reuso indicaram que o adsorvente teve perda significativa na capacidade de remoção após 2 ensaios de adsorção. Porém, após os ensaios o adsorvente pode ser utilizado para a produção de painéis e plásticos biodegradáveis.

A torta de pinhão manso apresenta capacidade de remoção do corante azul de coomassie, porém, pode ter essa capacidade melhorada por meio de tratamentos térmicos e químicos. Por se tratar de um adsorvente de baixo custo e disponível em grandes quantidades, o seu uso em processos de adsorção de corantes aniônicos pode ser uma alternativa viável e econômica para uso em grande escala.

REFERÊNCIAS

- ABRAHANT, E. N. **Dyes and Their Intermediates**. Edward Arnold Ltd. London, 1977.
- AKILI, A.; MOUFLIH, M.; SEBTI, S. Removal of metal íons from water by using calcined as a new absorbant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 183-190, 2004.
- AKSAKAL, O.; UCUN, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 181, n. 1/3, p. 666-672, Sept. 2010.
- ANUÁRIO BRASILEIRO DE AGROENERGIA. **Pinhão Manso**. Santa Cruz do Sul, p. 520, 2007.
- APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, abr, 2003.
- ARAÚJO, D. M.; YOSHIDA, M. I.; CARVALHO, C. F. Colorimetric determination of ether amine greases utilized in the flotation of iron ore. *Journal Analytical Chemistry*, v. 64, p. 390 – 392, 2009.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, p. 117-130, 2008.
- ARRUDA, F. P. et al. O cultivo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, v. 8, n. 1, p. 789-799, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS – ABAS. Lavras, 2019. Disponível em:< <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/>>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-química 1. 9. Ed. Rio de Janeiro: **Guanabara Koogan**, p. 412, 2012.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change I. General theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103-1112, 1939.
- BABARINDE, A. N. A.; OYEBAMIJI, B.; KEHINDE, A. A. Kinetic, isotherm and Thermodynamic studies of the Biosorption of cadmium (II) by snail *lymnaea rufescens* shell. **J. of appl. Sci. research**, v. 4, n. 11, p. 1420-1427, 2008.
- BARBOSA, E. F. **Utilização de biomassa de pinhão manso como adsorvente para remoção de corante rosa de bengala de soluções aquosas**. 107p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 2018.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4. ed. Porto Alegre: **Bookman**, p. 401, 2010.

BEZERRA, V. S. Considerações Sobre a Palmeira Murumuruzeiro (*Astrocaryum murumuru* Mart.). **Comunicado Técnico EMBRAPA**, Macapá, Dez 2012.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. G. On the experimental attainment of optimum conditions. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 13, p. 1-45, 1951.

BOTREL, B. M. C. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais na adsorção do corante azul de metileno: aliança favorável entre viabilidade econômica e desenvolvimento sustentável**. 81 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 2013

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**. Resolução do CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 08 fev. 2019.

CAGNON, B. et al. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. **Bioresource Technol.**, v. 100, p. 292–298, 2009.

CARDOSO, N. F. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in natura e Carbonizada como Adsorvente**. 2010. 54p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul- Porto Alegre, 2010.

CHATTERJEE, S.; KUMAR, A.; BASU, S.; DUTTA, S. Application of Response Surface Methodology for Methylene Blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 289-299, Feb 2012.

CONTRAN, N. et al. State-of-the-art of the *Jatropha curcas* productive chain: from sowing to biodiesel and by-products. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 3, p. 202-215, 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Lavras, 2019. Disponível em:< <http://www2.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 20 jan. 2019.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: **CRC Press**, 1999.

CORREIA, M. J. S. **Avaliação do potencial de *Jatropha curcas* L. para produção de biodiesel**. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrônômica), Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

COSTA, A. E. **Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa**. 2005. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **Journal of Applied Chemistry**, v. 3, p. 38-45, Nov 2012.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal Hazardous Materials**, v. 157, p. 220-228, 2008.

DIAS, L. A. S. et al. Cultivo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) para produção de óleo combustível. Viçosa: **LAS Dias**, p. 40, 2007.

DHANANASEKARAN, S. et al. Adsorption of Methylene Blue, Bromophenol Blue and Coomassie Brilliant Blue by α -chitin nanoparticle. **Journal of Advanced Reserach**, v 7, p. 113-124, 2016.

DOGAN, M et al. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. **Journal of Hazardous Materials**, Asterdam, v. B109, n. 1/3, p. 141-148, June 2004.

DRAPER N.R. Introduction to Box and Wilson (1951) On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. In: Kotz S., Johnson N.L. (eds) Breakthroughs in Statistics. Springer Series in Statistics (Perspectives in Statistics). **Springer**, p. 267-269, New York, NY. 1992.

ELEMEN, S.; KUMBASAR, E. P. A.; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 1, p. 102 – 111, Oct 2012.

FACT. **The Jatropha handbook: from cultivation to application**. Holanda, p. 172, 2010.

FAROOQ, U. et al. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) íons from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 400-410, 2011.

FERREIRA, S. L. C. et al. Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 597, n. 2, p. 179-186, 2007.

FOIDL, N. et al. *Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua. **Bioresource Technology**, Essex, v. 58, n. 1. p. 77-82, Feb 1999.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, Jan 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physics and Chemistry**, New York, v. 57, p. 385 – 471, 1906.

GÂNDARA, A. P. A. **Remoção de eteramina utilizando biocarvões de torta de murumuru e tucumã**. 95p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 2019.

GHAEDI, M.; KOKHDAN, S. N. Removal of methylene blue from aqueous solution by wood millet carbon optimization using response surface methodology. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 141-148, Feb 2015.

GLOBO RURAL. Biodiesel, O Petróleo Verde. P. 45, 2006.

GOHARI, A. et al. Water transfer as a solution to water shortage: a fix that can backfire. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 491, p. 23-39, May 2013.

GRACE, A. O.; URMILLA, B.; VADI, M. Households coping strategies for climate variability related water shortages in Oke-Ogun region, Nigeria. **Environmental Development**, Oxford, v. 5, p. 23-38, Jan. 2013.

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, ed. Especial, p. 31-40, 2001.

GRIEP, V. V. **Degradação da Alisarina em solução aquosa, sob plasma obtido por eletrólise de alta tensão e baixa corrente**. 2007. 76 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2007.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis: revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUNDOGDU, A. et al. Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.) **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 62-69, 2009.

GUPTA V. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. **J. Environ. Manage**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

HASSAAN, M. A.; NEMR, A. E. Health and environmental impacts of dyes: Mini Review. **American Journal of Environmental Science and Engineering**, v. 1, n. 3, p. 64-67, 2017.

HELLER, J. Physic nut (*Jatropha curcas* L.). Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. Roma: **IBPGR**, p. 66, 1996.

HINRICHESEN, D.; TACIO, H. The coming freshwater crisis is already here. Finding the Source. **American Journal of Rural Development**. Washington, v. 4, p. 85-92, 2016.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. **Separation and Purification Methods**, v. 29, p. 189 – 232, 2000.

JAIN, C. K.; MALIK, D. S.; YADAV, A. K. Applicability of plant based biosorbents in the removal of heavy metals: a review. **Environmental Processes**, v. 3, n. 2, p. 495-523, 2016.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734- 738, 2004.

JIN, S.; LI, Y.; PAN, R.; ZOU, X. Characterizing and controlling the inflammatory network during influenza A virus infection. **Scientific Reports**, v. 4, Jan 2014.

JONGSCHAAP, R. E. E. et al. Claims and facts on *Jatropha curcas* L.: global *Jatropha curcas* evaluation, breeding and propagation programme. **Wageningen: Plant Research International** B. V, p. 66, 2007.

JORNAL DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP. São Paulo, 2019. Disponível em:<
<https://jornal.usp.br/>. Acesso em: 20 fev. 2019

JÓZWIAK, W. K.; MITROS, M.; KALUZNA-CZAPLINSKA, J.; TOSIK, R. Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone with GC/MS analysis. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 9-16, 2007.

JUHÁSZ, A. C. P.; RESENDE, M. D. V.; LAVIOLA, B. G.; COSTA, M. R. Melhoramento genético de *Jatropha curcas*: considerações e metodologias. In: RESENDE, J.C.F.; LONDE, L.N.; NEVES, W. S. Pinhão-manso. **Nova Porteira: Epamig**, p.89-152. 2013.

KAMMRADT, P.; **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Universidade Federal do Paraná, 2004.

KOSHY, L.; SAIYAD, A. H.; RAKSHIT, A. K. The effects of various foreign substances on the cloud point of triton X 100 and triton X 114. **Colloid Polym. Sci.**, v. 274, p. 582-587, 1996.

KWIATKOWSKI, M.; DUDA, J. T.; DUDA, J. M. Application of the Ibet class models with the original fluid state model to an analysis of single, double and triple carbon dioxide, methane and nitrogen adsorption isotherms. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 457, p. 449-454, Sept. 2014.

LABEGALINI, A. **Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de pinhão-manso: uso como adsorvente e suporte**. 2013. 117 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)– Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kongl Svenska Vetenskapsakad Handl**, Oikos, v. 24, p. 1 – 39, 1898.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016

LEAL, P. V. B. et al. Effect of the acid treatment conditions of kaolinite on etheramine adsorption: A comparative analysis using chemometric tools. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 393-403, 2017.

LEAL, P. V. B. **Estudo da ingluência da modificação da caulinita na adsorção de eteramina**. 147p. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 2016.

LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G. Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 34-40, 2007.

LUNA, M. D. G. de et al. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls – optimization, isotherm and kinetic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 44, n. 4, p. 646-653, July 2013.

MACEDO, L. A. de M.; ROUSSET, P. L. AL.; do VALE, A. T. Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis da torrefação de resíduos vegetais. **Brazilian Journal**

of Fprestry Research, v. 34, n. 80, p. 417-424. 2014

MAGRIOTIS, Z. M.; LEAL, P. V. B.; SALES, P. F. de; PAPINI, R. M.; VIANA, P. R. M.; ARROYO, P. A. A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite. **Applied Clay Science**, v. 91-92, p. 55-62. Mar 2014.

MAHRAMANLIOGLU, M.; BICER, I. K. O. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 115, n. 1, p. 41-47, May 2002.

MO, J. H.; LEE, Y. H.; KIM, J.; JEONG, J. Y.; JEGAL, J. Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 429-434, 2008.

MOREIRA, S. A. et al. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009.

NACKE, H. **Remoção de íons metálicos de soluções aquosas utilizando adsorventes obtidos da biomassa de pinhão manso**. 2014. 198 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D.; GUNASEKARAN, R. Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from Jatropha husk, an agro-industrial solid waste. **Process Saf. Environ. Prot.**, v. 85, p. 181–184, 2007.

NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 11, p. 2003-2010, Nov 2012.

OLIVEIRA, A. de S. **Uso do óleo de pinhão-manso (Jatropha curcas L.) para produção de biodiesel**. 2014. 59 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Energia) – Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS – ONU. Lavras, 2019. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/acao/agua/>>. Acesso em: 23 jan. 2019.

PEIXOTO, A. R. **Plantas oleaginosas arbóreas**. São Paulo: Nobel, p. 284, 1973.

PIRES, A. A. F. **Resíduos lignocelulósicos para biocombustível sólido: caracterização e termogravimetria aplicada**. 102 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, SP. 2013.

PRIGIONE, V. et al. Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption. **Water Research**, New York, v. 42, n. 12, p. 2911-2910, June 2008.

PROLA, L. D. T. et al. 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. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 328-340, 2013.

RAJKUMAR, D.; SONG, B. J.; KIM, J. G. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19

in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. **Dyes and Pigments**, v. 72, p. 1-7, 2007.

RAJORIYA, R. K. et al. Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 3, p. 219-226, 2007.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S.; ALHADRAMI, S. N. Photolytic oxidation of Coomassie Brilliant Blue with H₂O₂. **Dyes and Pigments**, London, v. 66, n. 3, p. 197-200, Sept. 2005.

RAWAT, A. P.; GIRI, K.; RAI, J. P. N. Biosorption kinetics of heavy metals by leaf biomass of *Jatropha curcas* in single and multi-metal system. **Environmental monitoring and assessment**, v. 186, n. 3, p. 1679-1687, 2014.

RESENDE, A.V. de; Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato. Brasília: **EMBRAPA Cerrados**. p. 29 2002.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textiles effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária agustifolia como biossorvente**. 2008. 86p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SAHEED, I. O.; ADEKOLA, F. A.; OLATUNJI, G. A. Sorption Study of Methylene Blue on Activated Carbon Prepared from *Jatropha curcas* and *Terminalia catappa* Seed Coats. **Journal of the Turkish Society**, v. 4, n. 1, p. 375-394, 2017.

SALES, P. F. de; MAGRIOTIS, Z. M.; ROSSI, M. A. L. S.; RESENDE, R. F.; NUNES, C. A. Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie Blue dye on natural and acid-treated clays. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 417-428, Nov 2013.

SALGADO, H. M. R. **Adsorção de corante cristal violeta em cinza de lavador de gases proveniente de atividade agroindustrial**, 110 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 2016.

SANTOS, N. A. do V. **Adsorção de azul de metileno em torta de girassol (*Helianthus annuus* L.): Uma alternativa de uso para os resíduos sólidos provenientes da produção de biodiesel**. 66 p. Monografia – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 2010.

SARTALE, R. G.; SARTALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 138-157, 2011.

SATURNINO, H. M et al. Cultura do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). **Informe**

Agropecuário, v. 26, p. 44-78, 2005.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 15 nov, 2004

SHEHATA, F.A.; ATTALLAH, M.F.; BORAI, E.H.; HILAL, M.A.; ABO-ALY, M.M. Sorption reaction mechanism of some hazardous radionuclides from mixed waste by impregnated crown ether onto polymeric resin. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, p. 239249, Feb 2010.

SILVA, S. L. et al. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, Essex, v. 109, p. 163-172, 2012.

SINGH, R. N.; VYAS D. K.; SRIVASTAVA, N. S. L.; NARRA, M.. Experience on holistic approach to utilize all parts of *Jatropha curcas* fruit for energy. **Renewable Energy**, v. 33, p. 1868, 2008.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **Journal of Chemistry Physics**, Melville, v. 16, p. 490-496, 1984.

SIRIANUNTAPIBOON, S.; SRISORNAK, S. P. Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1057–1066, 2007.

SRICHAROENCHAIKUL, V. et al. Preparation and Characterization of Activated Carbon from the Pyrolysis of Physic Nut (*Jatropha curcas* L.) Waste. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 3137, 2008.

SPERLING, E. **Afinal, quanta água temos no planeta? Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 11, n. 4, p. 189-199, 2006.

TAHIR, M.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, Oxford, v. 63, n. 11, p. 18421848, June 2006.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, May 2017.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6246–6250, 2005.

TOMINAGA, N.; KAKIDA, J.; YASUDA, E. K. Cultivo de pinhão manso para produção de biodiesel. Viçosa: **CPT**, p. 220, 2007.

TONGPOOTHORN, W. et al. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 335–340, 2011.

TOWSEND, C. R; BEGON, M.; HARPER, J. L. **Fundamentos em Ecologia**. Editora

Artmed, 2ª Ed. P. 592 2006.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, Sep 2017.

TREYBAL, R. E. **Operaciones de Transerencia de Masa**. 2ª ed. Santa Fé: McGraw-Hill, 1988.

VANDENBRUWANE, J. et al. Comparison of different isotherm models for dissolved organic carbon (DOC) and nitrogen (DON) sorption to mineral soil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 139, n. 1/2, p. 144-153, Apr. 2007.

VÖRÖSMARTY, C. J. et al. Global threats to human water security and river biodiversity. **Nature**, London, n. 467, p. 555-561, Sept. 2010.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25-34, 2005.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C.; SANIT, J. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31-38, 1963.

WEININGER, S. J.; STERMITZ, F. R. **Química Orgánica**. Revisado por Ricardo Granadod Jarque. Edición en español. Barcelona: Editorial Reverté, S. A., 1988.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

ZOLLINGER, H. Color chemistry, synthesis, properties and application of organic dyes and pigments. **Weinheim**, New York, p. 367, 1987.