



ANDRESSA CAMPOS MENDONÇA

**PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTES A PARTIR DOS
RESÍDUOS DE ATEMOIA**

**Lavras - MG
2019**

ANDRESSA CAMPOS MENDONÇA

PRODUÇÃO DE BIORSORVENTES A PARTIR DOS RESÍDUOS DE ATEMOIA

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Química, para a obtenção do título de Licenciada.

Profa. Dra. Luciana de Matos Alves Pinto

Orientadora

Ms. Adneia de Fátima Abreu Venceslau

Coorientadora

**LAVRAS - MG
2019**

ANDRESSA CAMPOS MENDONÇA

PRODUÇÃO DE BIOSORVENTES A PARTIR DOS RESÍDUOS DE ATEMOIA

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Química, para a obtenção do título de Licenciada.

APROVADA em
Dra. Pricila Maria Batista Chagas UFLA
Dr. Willian Miguel da Silva Borges UFLA

Profa. Dra. Luciana de Matos Alves Pinto
Orientadora
Ms. Adneia de Fátima Abreu Venceslau
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2019**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força com que tem me sustentado, por me iluminar durante todo esse ciclo e me manter firme diante das dificuldades.

À minha família em especial aos meus pais, João Batista Mendonça e Raquel Campos Cardoso, pelos conselhos, o apoio e por confiarem na minha capacidade mesmo quando eu mesma não acreditava.

Aos meus amigos que de verdade me ajudaram e seguem torcendo por mim.

Agradeço aos professores com quem tive a oportunidade de conviver e aprender durante o curso de Licenciatura em Química, em especial ao professor Guilherme Max Dias Ferreira pela atenção e disponibilidade em ajudar.

À minha orientadora Luciana de Matos Alves Pinto por todo apoio, orientação e contribuição para realização desse trabalho.

À minha coorientadora Adneia de Fátima Abreu Venceslau, por toda ajuda, disponibilidade e paciência.

Ao Lucas Bragança de Carvalho, pela assiduidade com que contribuiu e auxiliou para a realização deste trabalho.

Sou grata a Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade, acolhimento e pela concessão da bolsa de iniciação científica (PIBIC-UFLA) e do alojamento estudantil que foram essenciais para a minha permanência na cidade de Lavras.

Ao Departamento de Química, em especial aos colegas do Laboratório de Bioquímica pela receptividade.

Por fim, agradeço também a Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras, junto a Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para realização dos experimentos.

RESUMO

Dentre os contribuintes ao agravamento dos problemas ambientais estão as substâncias utilizadas na coloração de uma série de produtos, sobretudo os diversos tipos de corantes usados nas indústrias têxteis que produzem um efluente de difícil tratamento. O desenvolvimento de tecnologia adequada para o tratamento destes rejeitos tem sido alvo de grande interesse. Neste sentido os novos sistemas adsorventes, dentre eles os bioadsorventes, ganham destaque devido ao seu baixo custo, alta seletividade e eficiência na remoção de uma série de contaminantes. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi preparar bioadsorventes a partir das cascas de atemoia, e avaliar sua eficiência na remoção do corante azul de metileno. Para preparação dos bioadsorventes, as cascas de atemoia foram secas em estufa e trituradas em moinho de facas. Uma parte desse material foi submetida a um tratamento alcalino com intuito de melhorar as propriedades superficiais para a bioadsorção. Ambos os materiais, com e sem tratamento alcalino, foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, ponto de carga zero, análise termogravimétrica e de microscopia eletrônica de varredura. Os estudos de adsorção foram realizados através de análise do efeito do pH, estudo cinético do perfil de remoção do corante e estudo de dessorção. O pH_{pcz} encontrado para a amostra de atemoia sem tratamento foi 5,15 e com tratamento alcalino foi 7,48. A determinação desses valores foi importante para avaliar o pH favorável a adsorção em que apresentou em média cerca de 85% e 90% de remoção para o material não tratado e tratado respectivamente, considerando os valores de pH acima de 5. Como resultado da curva de termogravimetria os adsorventes, especialmente o material tratado, obtiveram uma variação lenta e pouco considerável em sua massa, considerando uma ampla faixa de temperatura. O estudo cinético do perfil de remoção do corante mostrou uma relação de maior remoção em menos tempo para o material com tratamento alcalino. Quanto ao experimento de dessorção a eficiência permaneceu quase constante tanto na adsorção quanto na dessorção para todos os ciclos avaliados para o material tratado. Essas características são importantes e mostram-se promissoras por serem uma alternativa de baixo custo e pelo reaproveitamento do resíduo, que proporcionará a descontaminação ambiental de águas residuárias agregando valor à cultura de atemoia.

Palavras-chave: Annona. Bioadsorção. Azul de Metileno. Perfil cinético. Biomassa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura do cátion azul de metileno.....	4
Figura 2- Representação do processo adsorptivo e absorptivo em um sólido.	5
Figura 3- Fruto de atemoia.	9
Figura 4 (a)- Microscopia eletrônica de varredura para atemoia <i>in natura</i>	19
Figura 4 (b)- Microscopia eletrônica de varredura para atemoia com tratamento.	19
Figura 5- Espectros de infravermelho do biossorvente <i>in natura</i> e quimicamente tratado com NaOH, antes e após a adsorção de azul de metileno.....	21
Figura 6- Análise termogravimétrica para biossorvente produzido a partir de atemoia sem tratamento (a) e modificada alcalinamente (b).	23
Figura 7- Ponto de carga zero (pH _{PCZ}) do biossorvente <i>in natura</i> e modificado com NaOH. .	24
Figura 8- Efeito do pH na remoção de azul de metileno (20 mg L ⁻¹) pelos biossorventes de atemoia.	25
Figura 9 (a)- Cinética de adsorção - percentual de remoção do azul de metileno ao longo do tempo em diferentes temperaturas para o biossorvente sem tratamento.....	26
Figura 9 (b)- Cinética de adsorção - percentual de remoção do azul de metileno ao longo do tempo em diferentes temperaturas para o biossorvente tratado com NaOH.....	27
Figura 10 (a)- Isoterma de adsorção para o material <i>in natura</i>	31
Figura 10 (b)- Isoterma de adsorção para o material previamente tratado.....	32
Figura 11- Classificação das isotermas de Giles.	33
Figura 12 (a)- Eficiência de biossorção/dessorção para o material sem tratamento.....	34
Figura 12 (b)- Eficiência de biossorção/dessorção para o material com tratamento.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros das regressões lineares para os diferentes modelos cinéticos.....	28
Tabela 2- Parâmetros cinéticos de adsorção para o corante azul de metileno.....	30

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	2
2.1 Efluentes industriais e impactos ambientais	2
2.2 Corantes Têxteis	3
2.3 Azul de metileno	4
2.4 Adsorção	5
2.5 Biossorventes	6
2.6 Atemoia	8
3 METODOLOGIA	10
3.1 Preparo do material	10
3.2 Avaliação da morfologia dos biossorventes por microscopia eletrônica de varredura ..	11
3.3 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho	11
3.4 Análise termogravimétrica	12
3.5 Ponto de carga zero	12
3.6 Preparo da solução do corante azul de metileno	13
3.7 Avaliação do efeito do pH	13
3.8 Avaliação da cinética de adsorção	13
3.9 Isotermas de adsorção	15
3.10 Estudo de dessorção	18
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 Microscopia eletrônica de varredura	18
4.2 Infravermelho	20
4.3 Análise termogravimétrica	22
4.4 Análise do ponto de carga zero	24
4.5 Efeito do pH	25
4.6 Cinética de adsorção	26

4.7 Isotermas de adsorção.....	31
4.8 Estudo de dessorção	34
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

O aumento do crescimento populacional produz o aumento das atividades industriais e consequentemente a degradação ambiental e inúmeros problemas para o futuro da população. Os poluentes gerados, quando não tratados adequadamente, provocam diversos problemas ao meio ambiente, como a liberação de componentes tóxicos na atmosfera, contaminação do solo e principalmente dos recursos hídricos.

O descarte indiscriminado de moléculas contaminantes nos ambientes aquáticos impede a penetração da luz solar, alterando a atividade fotossintética do meio, resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática. Dentre os grandes contribuintes ao agravamento dos problemas ambientais, estão as substâncias utilizadas na coloração de uma série de produtos, especialmente os contaminantes provenientes da indústria têxtil, que possui grande responsabilidade pela produção, uso e descarte de efluentes contendo corantes.

A adsorção é um fenômeno de superfície que se destaca como um processo de separação e remoção de determinados compostos orgânicos de efluentes industriais como os corantes. O desenvolvimento de novos sistemas adsorventes é considerado de grande importância atualmente, e os biossorventes ganham destaque devido ao seu baixo custo, alta seletividade e eficiência de remoção de uma série de contaminantes.

Diversos materiais naturais e determinados resíduos de operação industrial ou agrícola são algumas matérias primas para a produção de diversos biossorventes de baixo custo. Muitos destes vêm sendo investigados para a remoção de corantes têxteis, tais como: casca de banana; casca de laranja; bagaço de cana; casca de arroz; palha e sabugo de milho; fibras de coco; borra de café, entre outros.

Diante disso, o objetivo deste trabalho é preparar biossorventes a partir do resíduo agrícola proveniente da casca da atemoia, um fruto que provem do cruzamento entre as espécies cherimoia e fruta do conde, e posteriormente avaliar sua eficiência na remoção do corante azul de metileno, tendo em vista a grande representatividade da casca na composição do fruto. Espera-se que sua utilização auxilie em processos de descontaminação ambiental dos ambientes aquáticos, agregando valor e contribuindo para a expansão da produção dessa anonácea no país.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Efluentes industriais e impactos ambientais

Nas décadas recentes o mundo tem vivenciado consequências adversas originadas do crescimento expressivo e rápido da população mundial, bem como suas múltiplas atividades. De acordo com relatório das Nações Unidas, a população mundial deve crescer em 2 bilhões de pessoas nos próximos 30 anos, passando dos atuais 7,7 bilhões de indivíduos para 9,7 bilhões em 2050 (ONU, 2019). Com este elevado contingente populacional também aumentam as atividades industriais, transporte, a agricultura e urbanização (GAVRILESCU, 2015).

A indústria em especial possui um papel elevado para o agravamento dos problemas ambientais, dentre as principais causas está a falta de fiscalização da poluição, fazendo com que as indústrias simplesmente ignorem as leis regulatórias. O crescimento industrial não planejado, o uso de tecnologias ultrapassadas, a presença em grande número de indústrias de pequena escala, a disposição ineficiente dos resíduos gerados e a lixiviação de recursos naturais e matérias primas geram resíduos em grande quantidade (RINKESH, 2009). Além da possibilidade de ocorrência de poluição acidental por eventos não previstos (JURAS, 2015).

Os resíduos produzidos pela indústria em todos os setores são bastante diversificados na sua composição química, podem variar desde compostos inorgânicos a orgânicos, que contém poluentes tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento (FLORÊNCIO; MALPASS, 2014).

Os recursos hídricos sofrem grande impacto dos poluentes descartados indiscriminadamente e tem como um dos principais motivos as substâncias utilizadas na coloração de uma série de produtos (ZANONI; CARNEIRO, 2001; YAGUB et al., 2014). A poluição desses ambientes está intimamente relacionada à falta de saneamento adequado, onde efluentes são lançados diretamente em corpos hídricos, ocasionando não só problemas ambientais como também de saúde pública (SILVA, 2019) seja por atividades na agricultura, lançamento de rejeitos domésticos ou industriais, a contaminação é tida como uma das agressões mais alarmantes ao ecossistema, pois a falta de respeito aos limites aceitáveis de contaminantes a serem descartados, impede a assimilação e recuperação do ecossistema afetado (RAJARAM, 2008).

2.2 Corantes Têxteis

A indústria têxtil desempenha um papel importante na economia brasileira. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção (ABIT), em 2017 a produção média têxtil foi de 1,3 milhões de toneladas, obtendo um faturamento de 51,58 bilhões de dólares, tornando o país a maior cadeia têxtil completa do ocidente (ABIT, 2017).

Todavia, do ponto de vista ambiental, o setor é considerado um dos principais poluidores. Os efluentes gerados nos processos da indústria têxtil apresentam uma carga de cor muito elevada devido ao uso de corantes e sua baixa fixação nas fibras durante o processo de tingimento, acarretando uma perda de cerca de 20% durante as etapas de produção e processamento (HUANG et al., 2008). O seu descarte afeta especialmente os recursos hídricos alterando a cor decorrendo na redução da penetração da luz e conseqüentemente comprometendo a vida aquática (TAYLOR, 2015).

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 mg L^{-1} (GUARATINI; ZANONI, 2000). Essas moléculas possuem dois grupos principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido. Os azocorantes representam de 60 a 70% de todos os corantes sintéticos têxteis produzidos e se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos $-\text{N}=\text{N}-$ ligados a anéis aromáticos (CHRISTIE, 2015; SINGH, 2015; MARTÍNEZ SUÁREZ, 2017).

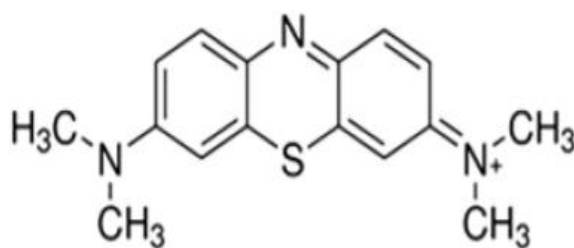
Muitas das moléculas de corantes são biologicamente inativas, mas a solubilidade dos azocorantes em água, incorporada à atividade de enzimas e bactérias da microflora intestinal pode levar à formação de aminas aromáticas, que são mais tóxicas e podem causar efeitos mutagênicos e carcinogênicos (SPONZA, 2006; AKCEYLAN; BAHADIR; YILMAZ, 2009), além de conter substâncias nocivas ao meio aquático (HUANG et al., 2011).

Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologia adequada para o tratamento destes rejeitos. Os tratamentos usualmente aplicados na remoção de corantes sintéticos envolvem o uso de tecnologias tais como separação por membranas, oxidação eletroquímica, foto-oxidação, adsorção, coagulação e tratamentos biológicos envolvendo enzimas (HUANG, 2017; MITTERSTEINER; SCHMITZ; BARCELLOS, 2017). A adsorção se destaca dentre estas técnicas devido a sua simplicidade e elevada eficiência (CHENG, 2015; MARRAKCHI, 2016).

2.3 Azul de metileno

O azul de metileno é um corante orgânico redox fenotiazínico descoberto por Heinrich Caro em 1876, que inicialmente ganhou prestígio como corante citológico (SCOTTI et al., 2006). De composição química $C_{16}H_{18}SN_3Cl$ e massa molar $319,85 \text{ g mol}^{-1}$, trata-se de um corante catiônico, ou seja, que em solução aquosa dissocia-se em ânions cloreto e cátions azul de metileno (Figura 1). É solúvel em água e etanol, absorve radiação intensamente na região do visível ($\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$ em água), apresenta baixa toxicidade, porém é de difícil degradação (AL-FUSTAISI; AL-QODAHA et al., 2007; JAMRAH; AL-HANAI, 2007; AROGUZ; GULEN; EVERS, 2008).

Figura 1- Estrutura do cátion azul de metileno.



Fonte: Abrantes, 2017

Eventualmente empregado na indústria têxtil no tingimento de tecidos de algodão e lã, o azul de metileno possui aplicabilidade em tintas de papéis, tintas temporárias para cabelo, ensaios de caracterização de solos, dentre outras (RAMOS et al., 2008), contudo o lançamento não controlado de corantes em rios e lagos provoca vários problemas ambientais entre eles as alterações na biota aquática, originando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (KUNZ et al., 2002; SILVA; OLIVEIRA, 2012).

Em laboratório o azul de metileno é bastante utilizado como molécula modelo para identificar a capacidade de adsorção dos mais distintos adsorventes, pois permite identificar a capacidade de adsorção nos mesoporos do adsorvente devido ao tamanho grande da molécula de azul de metileno, típica dos mesoporos. Por apresentar forte absorção na região do UV-visível, alta solubilidade e propriedades semelhantes às dos corantes têxteis vem sendo bastante utilizado como composto modelo de contaminantes orgânicos e em reações de oxidação (JIS, 1992; BESTANI et al., 2008).

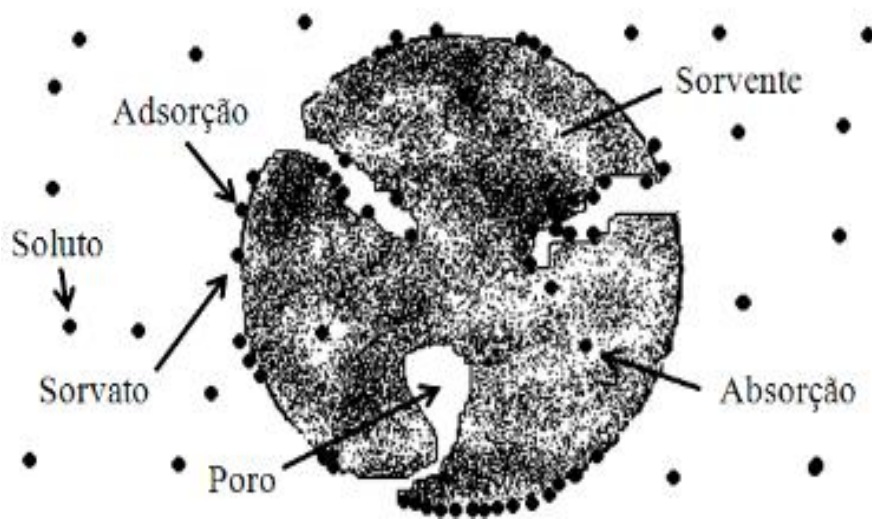
2.4 Adsorção

Devido à necessidade da utilização de tecnologias econômicas para controle de impacto ambiental, a adsorção vem se destacando como processo alternativo eficiente na remoção de contaminantes em soluções de líquidos e gases, uma vez que a aplicação desta técnica requer baixo consumo de energia, sendo muito empregada na remoção de poluentes, recuperação de solventes ou de produtos de alto valor agregado (GUELFY; SCHEER, 2007).

A adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (solvatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (sorvente), em que as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a superfície de um sólido poroso, devido à existência de forças atrativas em sua superfície. Esse fenômeno produz baixo volume de resíduos, fácil recuperação do solvato e possível reutilização do sorvente (ALVES, 2007; ARAÚJO, 2016).

A Figura 2 ilustra o processo de adsorção assim como a sua diferença em relação ao processo de absorção.

Figura 2- Representação do processo adsorptivo e absorptivo em um sólido.



Fonte: Adaptado de Montanher; Oliveira e Rollemberg, 2007.

Existem dois tipos principais de adsorção: a quimissorção e a fisissorção. O processo químico de adsorção é específico, ocorrendo efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Visto que na quimissorção ligações são quebradas e formadas, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação química, variando em alguns quilojoules até 400 KJ (NASCIMENTO, 2014; ALMEIDA, 2015).

No caso do processo físico, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente da quimissorção, a adsorção física, é inespecífica, reversível e ocorre em toda a superfície adsorvente, de forma não localizada. Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 10 kcal/mol e uma das características principais da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas. (DABROWSKI, 2001; NASCIMENTO, 2014)

De modo geral quando o adsorbato é adsorvido na superfície do adsorvente, ocorrendo estabilidade de distribuição definido termodinamicamente, em uma temperatura constante, atinge-se o equilíbrio de adsorção. Quando isto acontece, consideram-se igualadas as velocidades de adsorção e dessorção do soluto na superfície sólida, indicando a eficiência de adsorção específica (NASCIMENTO, 2014; OLIVEIRA, 2015).

A eficiência do processo adsorativo é influenciada por alguns fatores característicos do adsorvente, incluindo: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Em relação à natureza do adsorbato, depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez. E por fim, as condições operacionais que podem influenciar no processo são: temperatura, pH e natureza do solvente (NASCIMENTO et al, 2014).

Os sorventes comerciais mais utilizados atualmente são os materiais sintéticos feitos de polipropileno e poliuretano. Eles possuem características favoráveis como: baixa densidade, baixa sorção de água, boa resistências física e química e boa sorção de óleo. Entretanto destaca-se como desvantagem desses materiais o fato de não serem biodegradáveis (BORGES, 2015).

2.5 Biossorventes

A complexidade, a dificuldade e o alto custo envolvido no tratamento de efluentes têxteis têm levado as indústrias a buscar métodos alternativos de tratamento. Diversas pesquisas são desenvolvidas em torno de técnicas que lançam mão do uso de materiais mais econômicos e eficientes na remoção dos contaminantes (PEIXOTO et al., 2013).

Em busca de novas metodologias, o uso de materiais naturais com alta capacidade adsorativa tem sido investigado (GOOGERDCHIAN; MOHEB; EMADI, 2012; CARVALHO; CHAGAS; PINTO, 2018). Nesse sentido, possibilidades mais baratas e eficazes devem ser

priorizadas e para isso necessita-se que o adsorvente seja de natureza abundante e de fácil obtenção.

A biomassa referente à matéria vegetal gerada pela fotossíntese e seus diversos produtos e subprodutos derivados, tais como as florestas, as culturas e os resíduos agrícolas, os dejetos animais e a matéria orgânica que é contida nos rejeitos industrial e urbano (EPE, 2008), são algumas fontes de adsorventes de baixo custo (COELHO et al., 2014).

A partir do uso da biomassa como adsorvente surge a concepção de "biossorção". A definição sólida do termo é difícil, devido à existência de muitos mecanismos, a diversidade de biossorventes utilizados, os fatores ambientais e a presença ou ausência de processos metabólicos no caso dos organismos vivos (FOMINA; GADD, 2014).

O fenômeno físico-químico na biossorção é um mecanismo não dependente do metabolismo celular, é relativamente rápido e pode ser reversível permitindo a dessorção e reuso da biomassa (MOREIRA, 2007).

São inúmeras as possibilidades de obtenção de biomassas, que podem ser provenientes de resíduos de origem vegetal ou animal, com grande potencial de utilização como um bom biossorvente. Como exemplos têm-se a quitosana (LUCENA et al., 2015); casca de arroz (PENHA et al., 2016); fibras de coco (MOREIRA; SEO, 2017); casca de laranja (FORMICA et al., 2017); bagaço de cevada e palha de milho (PINTO, 2018); sabugo de milho (ARAUJO et al., 2018); serragem de pinus e bambu (MULLER, 2018); bagaço de cana (DE MATOS PAZ et al., 2018); casca de banana (FERREIRA et al., 2019); borra de café (ROLDI, 2018), dentre outros.

Neste contexto, muitos estudos vêm se concentrando na aplicabilidade de materiais carbonáceos para biossorção de corantes de águas residuais. Devido à suas propriedades específicas, inerentes tanto de sua porosidade como de substâncias químicas presentes, diversas interações entre corante e biossorvente podem estar envolvidas, resultando em sua concentração e remoção do meio aquoso. A adsorção de corantes é dependente também das propriedades do próprio corante, como estrutura molecular, número e posição dos substituintes na molécula (CRINI, 2006).

Há informações limitadas disponíveis sobre as interações entre os mais diferentes tipos de biomassa e corantes, o que pode ser explicado pelo fato de que a descoloração por células vivas e mortas envolve vários mecanismos complexos, como adsorção química ou física, interações eletrostáticas, troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação (CRINI, 2006).

As paredes celulares que consistem principalmente em polissacarídeos, proteínas e lipídios oferecem muitos grupos funcionais como, ácidos carboxílicos, ésteres, fenóis, aminas e amidas que favorecem a interação eletrostática destes com moléculas orgânicas e metais pesados. As interações de hidrofobicidade, ligação de hidrogênio e forças de Van der Waals, também podem ocorrer, devido, a presença de celulose, hemicelulose, pectina e lignina na composição dos biossorventes. Assim, os corantes podem interagir com esses grupos ativos na superfície celular de diferentes maneiras (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

A eficácia do tratamento depende não apenas das propriedades do adsorvente, mas também das seguintes condições ambientais e variáveis utilizadas para o processo de adsorção: pH, força iônica, temperatura, existência de ligantes orgânicos ou inorgânicos em solução, tempo de contato e concentração de adsorvente (CRINI, 2006). Evidenciando assim a importância de avaliar e conhecer todas essas condições.

2.6 Atemoia

A atemoia é um fruto híbrido resultante do cruzamento artificial entre a fruta do conde de clima seco (*Annona squamosa L.*) com uma espécie de clima tropical de altitude a cherimoia (*Annona Cherimola Mill.*) (PEREIRA et al., 2010). O fruto de atemoia (Figura 3) possui a casca de cor verde-escura/amarelada com textura rugosa e pontiaguda, a polpa branca, cremosa e doce, geralmente apresenta poucas sementes, que possuem uma coloração escura. Seus frutos podem atingir facilmente peso superior a 300 g e são conhecidos por seu sabor e aroma excepcional, apresentando características sensoriais superiores a fruta do conde e a cherimoia (LIU; CHAO; PENG, 2016)

Figura 3- Fruto de atemoia.



Fonte: Do autor

A cultura da atemoia apresentou expansão significativa na área cultivada nos últimos anos, motivada, principalmente pelo valor de mercado do fruto e seu potencial para exportação. A atemoia foi introduzida no Brasil pelo Instituto Agrônomo de Campinas na década de 1950 e apesar de pouco conhecida pela maioria dos consumidores, encontra-se como a terceira anonácea mais produzida no país (LEMOS, 2014). O seu plantio ocupa uma área de 1500 hectares, sendo o estado de São Paulo o maior produtor, com cerca de 44% da produção nacional, seguido dos estados do Paraná, Minas Gerais e Bahia, com aproximadamente 56% da produção, uniformemente distribuída (BRAGA SOBRINHO, 2014).

O consumo do fruto de atemoia usualmente é feito na forma *in natura* e também existe um potencial para utilização da polpa em pó (SOUSA et al., 2015). As principais variedades cultivadas são a Thompson, Gefner, Page, African Pride, Bradley, IAC-A, PR-2, PR-3, Bernitski, Hete, Island, Gem, Kabri, Malali, Malamud, Mammoth e Sterner (MOSCA, 2006). Em Minas Gerais, Paraná e São Paulo predominam o cultivo das espécies Thompson, Gefner, Pink's Mammoth e African Pride. Nos estados que apresentam temperaturas mais altas, a variedade Gefner é a mais produzida, como na Bahia, pelo fato desta adaptar-se em regiões mais quentes (LEMOS, 2014).

A caracterização físico-química de cultivares do tipo Thompson, mostra uma distribuição em porcentagem da composição do fruto, sendo 45,8% de polpa, 48,9% de casca e 3,8% de sementes (NEVES; YUHARA, 2003), já para a atemoia Gefner a polpa representa

cerca de 60% do peso do fruto, enquanto a casca 28,13% e as sementes 8,34% (CRUZ et al., 2013).

Observa-se que dependendo da espécie, as cascas e sementes podem representar de pouco mais de um terço a mais da metade do peso da atemoia, e geralmente são descartadas. Uma maior utilização dos subprodutos desses frutos é de bastante interesse, pois agrega valor ao produto, e com um maior retorno comercial favorece a expansão desse tipo de cultura.

Assim, a avaliação e desenvolvimento de novos biossorventes através dos resíduos gerados pelas cascas e sementes de atemoia, devem auxiliar em processos de descontaminação ambiental no emprego de águas residuárias e oferecer um valor agregado à cultura dessa anonácea.

3 METODOLOGIA

3.1 Preparo do material

Os frutos utilizados nesse trabalho foram comprados de um produtor rural local (Lavras-MG) da safra 2016/2017 da variedade Thompson (Exsicata ESAL 30.249). Os frutos foram selecionados quanto ao grau de maturação e sanitizados em solução HClONa 1% por 10 minutos.

Os biossorventes foram preparados a partir das cascas, seguindo-se a metodologia adaptada de Carvalho e colaboradores (2018). As cascas dos frutos da atemoia foram secas em estufa ventilada a 70 °C, trituradas em moinho de facas e com granulometria de 60 mesh. Uma parte desse material foi armazenada para realização das análises (material sem tratamento).

Outra parte do material foi submetida a um tratamento alcalino com intuito de melhorar as propriedades superficiais e desobstrução de potenciais sítios para a biossorção. O tratamento alcalino foi conduzido em banho de NaOH 1 mol L⁻¹ sob agitação por 12 horas, em seguida filtrado à vácuo, lavado abundantemente com água destilada até pH neutro, seco em estufa a 60 °C por 48 horas e armazenado em frascos hermeticamente fechados para posterior caracterização e utilização nos ensaios de biossorção.

3.2 Avaliação da morfologia dos bioissorventes por microscopia eletrônica de varredura

As análises morfológicas dos materiais bioissorventes foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio de varredura LEO EVO 40XVP pertencente ao Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Amostras do bioissorvente tratado com NaOH 1 mol L⁻¹ e não tratado (*in natura*) foram montadas em stubs de alumínio, usando fita dupla face e cobertas com ouro coloidal em atmosfera de argônio sob vácuo por 180 segundos em evaporador SCD 050 da BALZERS para tornarem-se condutoras, possibilitando a análise.

Na microscopia eletrônica de varredura a amostra é irradiada por um fino feixe de elétrons e como resultado de sua interação com a superfície desta amostra, uma série de radiações é emitida, sendo que os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. De acordo com as variações existentes na superfície da amostra, o feixe de elétrons primários que vai varrendo a amostra infere em modificações nos seus sinais que são responsáveis por gerar as imagens e fornecer dados de variação de composição (REIMER, 2000).

3.3 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional mede diferentes tipos de vibração entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas, podendo assim identificar a composição ou grupos funcionais específicos presentes em uma amostra (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Para as análises utilizou-se um espectrômetro Digilab Excalibur, série FTS 3000, com transformada de Fourier para obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho, empregando-se janelas de KBr. Foram analisados os materiais com e sem o tratamento alcalino da forma que foram preparados e também foram investigados ambos após 12 horas de equilíbrio em azul de metileno 50 mg L⁻¹.

Para a realização da caracterização na região do infravermelho, preparou-se cerca de 97 mg de KBr e 3 mg do material, que após pesagem permaneceu em estufa a 60 °C por 1 hora, mantido em dessecador e levado a prensa hidráulica por 10 s sob uma pressão de 3 toneladas. Obteve-se os espectros na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 8 cm⁻¹ e número de acumulações igual a 32 scans.

3.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é bastante interessante para esse tipo de estudo, pois mede a variação de massa da amostra com relação à temperatura enquanto é submetida a uma programação controlada. Pode fornecer informações importantes a respeito da composição química da amostra, temperatura de decomposição e o andamento de uma série de reações como desidratação, oxidação, combustão *etc* (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

As curvas TG foram obtidas sob atmosfera de N₂, utilizando-se um aparelho Shimadzu Modelo 60 AH, com temperaturas variando entre 25 e 700 °C, com fluxo de gás de 30 mL min⁻¹, massa inicial da amostra de cerca de 5 mg e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.5 Ponto de carga zero

A determinação do ponto de carga zero (PCZ) é uma caracterização de grande importância para materiais adsorventes, pois fornece informações a respeito de suas cargas superficiais. O PCZ nada mais é que um parâmetro físico-químico indicador do valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. Assim, é possível prever a carga do adsorvente de acordo com o pH do meio e promover os ajustes necessários para a realização de um processo de adsorção mais eficiente (REGALBUTO; ROBLES, 2004).

A importância desta variável na adsorção deve-se ao fato de que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, uma vez que, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO et al., 2005).

O procedimento para o cálculo do PCZ consistiu em adicionar 10 mg do adsorvente em 10 mL de solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. Após 24 horas de equilíbrio sob agitação em banho termostático a 25 °C, as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado.

O PCZ corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão (PRAHAS et al., 2008).

3.6 Preparo da solução do corante azul de metileno

Solubilizou-se o azul de metileno em água deionizada, em uma concentração de 300 mg L⁻¹ e posteriormente realizou-se a diluição para as concentrações: 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 mg L⁻¹. A curva analítica do corante foi construída, de acordo com os princípios e a lei de absorvidade molar de Lambert Beer, trabalhando com as amostras em triplicata. Por meio desta curva determinou-se a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção.

3.7 Avaliação do efeito do pH

No estudo do efeito do pH sobre o processo de adsorção, foram imersos 20 mg das amostras de atemoia sem e com tratamento em 10 mL de corante a 20 mg L⁻¹. O pH do meio reacional foi ajustado com soluções de HCl e NaOH 0,025 e 0,1 mol L⁻¹, respectivamente, para a faixa de pH do 1 ao 12. Manteve-se os materiais sob agitação por 12 horas, em seguida foi realizada centrifugação durante 5 min a 3500 g e realizou-se a quantificação do corante adsorvido.

3.8 Avaliação da cinética de adsorção

Para a avaliação da cinética de adsorção, os experimentos foram conduzidos em triplicata, sob agitação constante, em 4 temperaturas distintas (25, 35, 45 e 55 °C), em frascos de 50 mL, onde foram imersos 20 mg de biossorvente sem e com tratamento em 20 mL do corante a 50 mg L⁻¹.

Em intervalos de tempo pré-determinados, coletou-se as alíquotas de solução que posteriormente foram diluídas, centrifugadas por 5 minutos a 3500 g e avaliado o percentual de remoção do corante.

O emprego de modelos cinéticos (Equações 3.8.1-3.8.5) é importante para avaliação da eficácia da adsorção. Com eles é possível identificar os mecanismos da adsorção e como ocorrem os transportes de massa em solução. Inúmeros modelos cinéticos são utilizados para esclarecer os mecanismos da adsorção. Neste estudo foram empregados os modelos cinéticos de primeira ordem, segunda ordem, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra partícula para se escolher o melhor ajuste aos dados experimentais (CASTELLAN et al.,

2008; HO, 2006; HO; MCKAY, 1998; PANDEY et al., 2010; XIA et al., 2011; YAGUB et al., 2014).

As equações que descrevem os modelos mencionados estão descritas abaixo.

A equação para o modelo de primeira ordem pode ser expressa por:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = K_i t \quad (3.8.1)$$

Com C_{A0} e C_A sendo a concentração inicial e no tempo (t) e K_i a constante de adsorção.

Para os cálculos da constante de adsorção constrói-se o gráfico de $-\ln (C_A/C_{A0})$ vs t obtendo-se a equação da reta cuja inclinação corresponde a K_i .

O modelo de segunda ordem também é baseado na mudança de concentração do adsorvato com o tempo e é genericamente expressa por:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} = k_i t \quad (3.8.2)$$

Plotando $(1/C_A)$ vs t resulta em uma equação da reta cuja inclinação corresponde à constante k_i

O modelo de pseudo-primeira ordem é utilizado para sistemas de adsorção sólido/líquido baseado na capacidade de adsorção do adsorvente e pode ser expressa como:

$$\ln (q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.8.3)$$

Onde, q_e e q são as quantidades (mg g^{-1}) de azul de metileno adsorvida no equilíbrio e no momento (t), respectivamente. Plotando $\ln (q_e - q)$ vs t obtém-se a equação da reta com k_1 correspondendo a inclinação.

É um modelo derivado na capacidade de adsorção na fase sólida, cuja equação é expressa como:

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3.8.4)$$

Traçando t/q vs t , a partir dos dados experimentais, obtém-se a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2).

Os diferentes modelos foram aplicados aos dados experimentais e avaliados pela sua regressão. Dentre os modelos avaliados para a remoção do corante pelos biossorbentes, o melhor ajuste aos dados experimentais, expresso pelo coeficiente de correlação (r^2), corresponde ao mecanismo da adsorção.

O estudo de difusão intrapartícula é importante na descrição da taxa de transporte de massa do corante, quer seja na fase líquida ou o transporte de massa intrapartícula. Como a difusão das moléculas de corante, pela superfície interna e poros do adsorvente, é um passo limitante para a velocidade de remoção, os dados de adsorção podem ser expressos pela equação 3.8.5, segundo o modelo de Weber e Morris:

$$q = k_{int} t^{1/2} + C \quad (3.8.5)$$

Onde, C é o intercepto (mg g^{-1}) e k_{int} é a constante de velocidade da difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$). O valor de C fornece uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite. Neste modelo, é considerada a multilinearidade que são utilizadas para acompanhar as etapas envolvidas no processo de adsorção (MITROGIANNIS et al., 2015; WU et al., 2009).

3.9 Isotermas de adsorção

Para os estudos de adsorção, empregou-se a espectroscopia na região do visível. Um espectrofotômetro Biochrom Libra S21 foi utilizado na determinação das concentrações das soluções do corante antes e após a adsorção no seu máximo comprimento de onda, determinado por meio de varredura.

Ensaio de adsorção foram conduzidos para determinar a quantidade de corante biossorvido. Foram utilizados 10 mg do sorvente para 10 mL da solução de corante nas concentrações da curva analítica (10, 25, 50, 75, 100, 150 e 200 mgL^{-1}) em triplicata, a temperatura de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C sobre mesa de agitação constante por um período de equilíbrio de 12 horas em que construiu-se as isotermas de adsorção. A quantidade de corante adsorvida foi calculada utilizando-se a Equação 3.9.1:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (3.9.1)$$

Onde q_e corresponde à massa adsorvida de corante por grama de adsorvente em mg g^{-1} , V é o volume da solução em mL, C_i e C_e são as concentrações iniciais e finais do corante em mg L^{-1} , respectivamente e m correspondendo à massa de adsorvente em gramas (MALKOC; NUHOGLU; DUNDAR, 2006).

Os cálculos em percentagem de remoção foram realizados utilizando a Equação 3.9.2:

$$\%Biossorção = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (3.9.2)$$

As isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente (q_e) com a concentração da fase líquida (C_e), em uma determinada temperatura. Desta forma, a partir dos dados experimentais pode-se obter um gráfico de q_e vs C_e e obter informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Muitas equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. Para este trabalho, o estudo do processo de biossorção foi realizado a partir dos modelos de Langmuir e de Freundlich, pois além de serem clássicos, são os que mais se aplicam a modelagem de adsorção de um sistema sólido-líquido.

A isoterma de Langmuir prevê a adsorção em monocamada, sendo uma única camada na superfície do adsorvente e nada mais. O modelo desta isoterma segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Cada um destes sítios ativos pode acomodar um composto adsorvido e a energia de adsorção de cada espécie é a mesma em todos os sítios da superfície (CIOLA, 1981).

Este modelo, como descrito na equação 3.10.1, interpreta melhor as observações do que a isoterma de Freundlich quando se forma uma única camada molecular.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.10.1)$$

em que C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução em mg L^{-1} , q_e é a capacidade de adsorção do material em mg g^{-1} , q_{max} é a capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} e K_L é a constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção.

A equação 3.10.1 é frequentemente rearranjada para outras formas lineares para determinar os valores de K_L e q_{max} , como mostra, por exemplo, a equação 3.10.2:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad (3.10.2)$$

Tomando como base a equação 3.10.2, a construção do gráfico $1/q_e$ vs $1/C_e$ irá produzir uma linha reta com inclinação $1/(K_L q_{max})$ e intercepto $1/q_{max}$. Conhecendo os valores da inclinação e o intercepto, podemos facilmente calcular valores para os dois parâmetros K_L e q_{max} .

A isoterma de Freundlich é uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido e a concentração do mesmo em solução. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da camada adsortiva de acordo com a equação 3.10.3 (CIOLA, 1981; SLEIKO, 1985).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3.10.3)$$

onde K_F e n_F são parâmetros empíricos de Freundlich, sendo constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981; SLEIKO, 1985).

A constante de Freundlich, K_F , é uma indicação da capacidade de adsorção do adsorvente em estudo e a constante n_F indica a eficiência do processo de adsorção. O valor de n_F deve ser sempre maior do que 1 e para valores no intervalo entre 2 e 10 indica que o processo é favorável. Este modelo de isoterma falha quando a concentração do adsorvato é muito alta (CASTELLAN, 2008).

A equação 3.10.3 pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.10.4)$$

Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir de regressão linear, um gráfico de $\log q_e$ vs $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ (FEBRIANTO et al., 2009).

3.10 Estudo de dessorção

Os estudos de dessorção foram realizados em triplicata, por agitação de 10 mL de solução de corante a 50 mg L^{-1} em pH neutro e 10 mg de cada bioissorvente conduzidos separadamente, com tempo de agitação de 1 hora.

A quantidade de corante adsorvido foi quantificado através da leitura das adsorbâncias e os bioissorventes carregados com corante foram mantidos novamente sob agitação com 10 mL de solução de HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ por 1 hora. A solução com o corante dessorvido foi separada e quantificada como anteriormente. Realizou-se o experimento em batelada com 5 ciclos sucessivos de adsorção/dessorção.

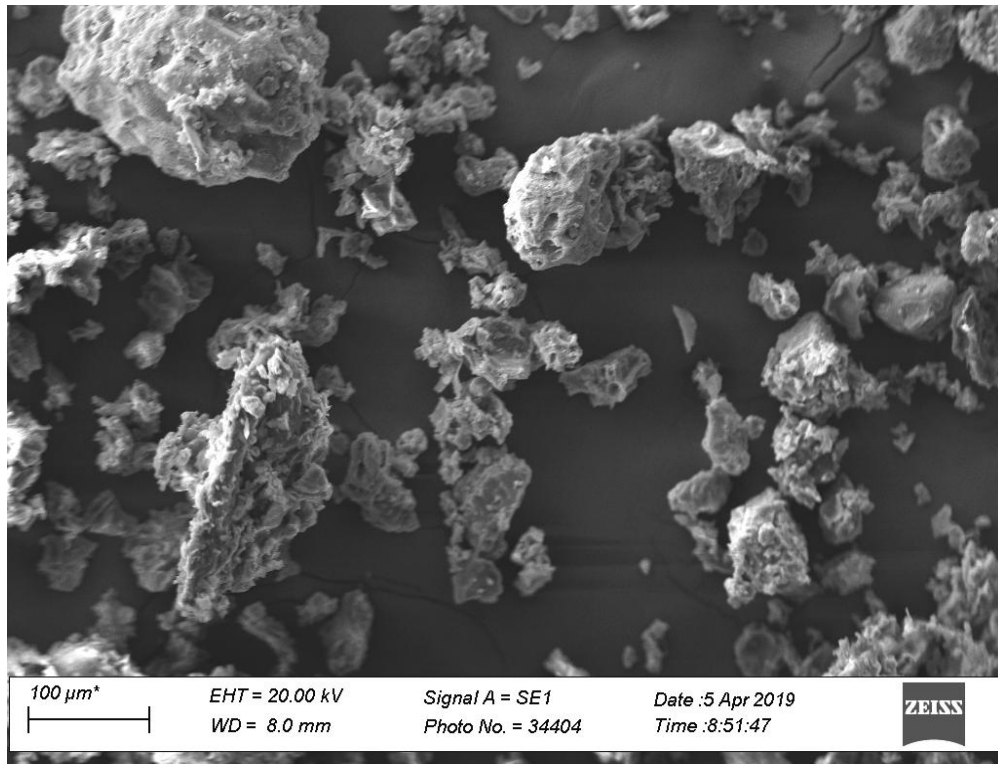
O processo de dessorção consiste em retirar as moléculas do efluente, tornando o bioissorvente reutilizável para outro ciclo (GASPAR, 2003) e seu estudo é importante quando se trata de seu reaproveitamento após o processo de remoção de corante (AL-WAKEEL et al., 2017). Desta forma, o experimento possibilitou avaliar as perspectivas de reutilização do bioissorvente produzido a partir dos resíduos de atemoia.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Microscopia eletrônica de varredura

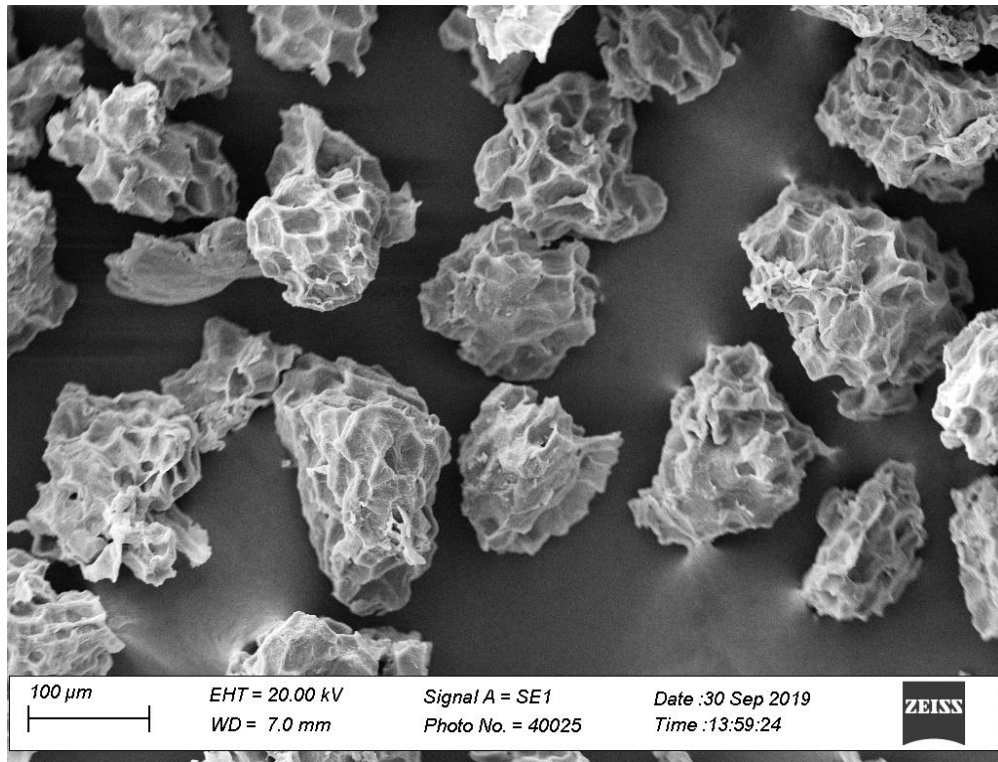
As microestruturas dos bioissorventes de atemoia tratado com NaOH (Figura 4(a)) e *in natura* (Figura 4(b)) foram observadas na amplificação de 300x.

Figura 4 (a)- Microscopia eletrônica de varredura para atemoia *in natura*.



Fonte: Do autor

Figura 4 (b)- Microscopia eletrônica de varredura para atemoia com tratamento



Fonte: Do autor

O material *in natura* configurou-se como uma superfície irregular, com a presença de fissuras e poros com diâmetro e profundidade variados caracterizando-se uma superfície heterogênea.

Após o tratamento realizado com NaOH o material apresentou-se com mais rugosidade, com sítios tubulares maiores e mais definidos distribuídos ao longo de toda superfície do adsorvente, mostrando-se uma área com maior regularidade. Essas características são importantes e configuram-se como favoráveis a adsorção.

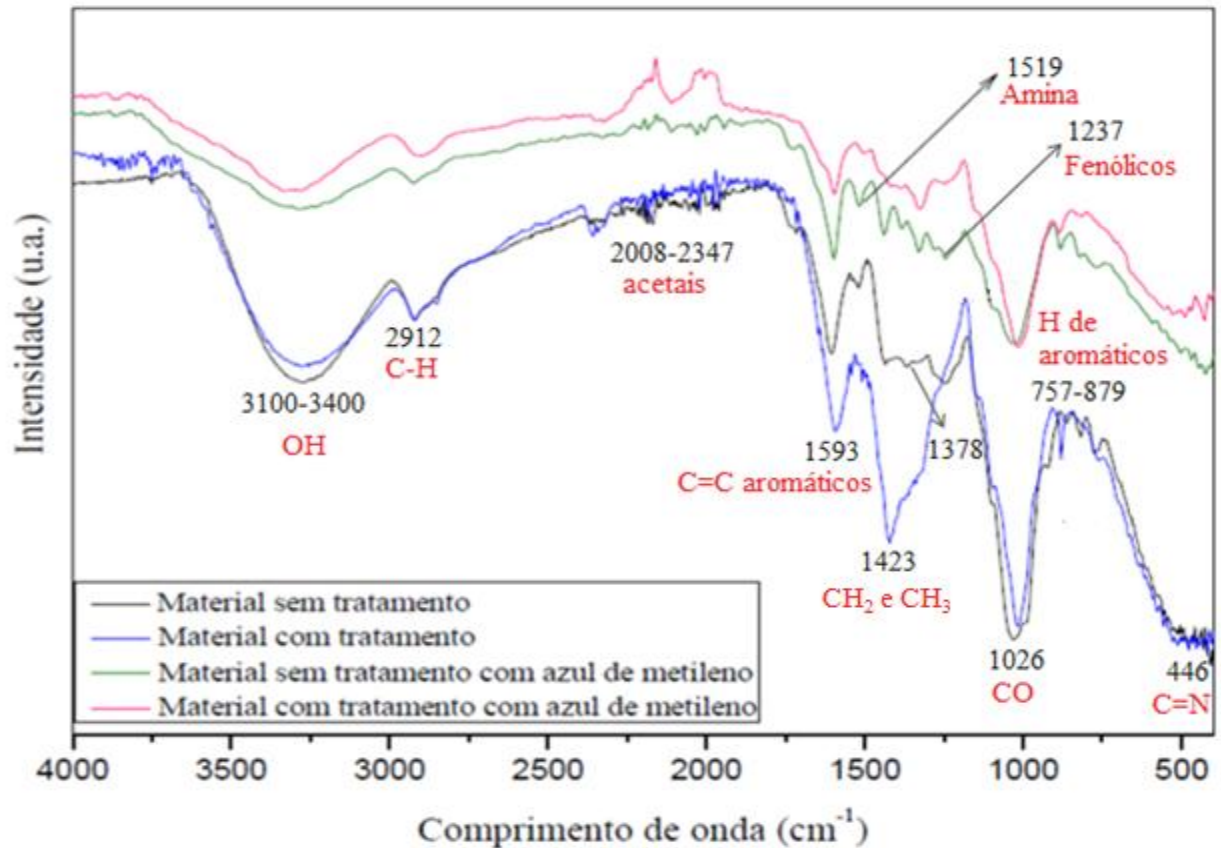
A dissolução dos componentes lignocelulósicos pela solução de NaOH causa inchaço das fibras, o que resulta em um aumento da área superficial interna. É perceptível o aumento da rugosidade na superfície do material tratado, o que contribui para o aumento da área superficial (ROJO et al., 2013).

Essas observações indicam que o tratamento dos frutos de atemoia com NaOH 1 molL^{-1} forneceu características a biomassa que favorecem seu uso em processos de adsorção, conforme relatado em pesquisas com outros adsorventes (CHIENG et al., 2017).

4.2 Infravermelho

A partir da análise de infravermelho (Figura 5) foi possível identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes. Os grupos funcionais são importantes, pois influenciam o comportamento da adsorção.

Figura 5- Espectros de infravermelho do biossorvente in natura e quimicamente tratado com NaOH, antes e após a adsorção de azul de metileno.



Fonte: Do autor

As bandas largas observadas nos espectros de infravermelho do material de casca de atemoia com e sem tratamento na região entre 3100 e 3400 cm^{-1} estão relacionadas ao alongamento vibracional da ligação O-H de ácidos carboxílicos e hidroxilas encontradas em ligninas, celulose e água (PAVIA et al., 2010).

Observa-se que nesta região ocorre uma ligeira diminuição da intensidade do material tratado para o sem tratamento. Isso ocorre devido a solução alcalina promover a dissolução da hemicelulose (SUN; CHENG, 2002; KAČÍKOVÁ et al., 2013). Após a adsorção de azul de metileno a intensidade de ambos os materiais diminui consideravelmente, indicando que esses grupos interagem com o corante, especialmente o material tratado com NaOH que possui as cargas negativas mais expostas.

As regiões de ruído, para todos os espectros, compreendidas entre 2008 e 2347 cm^{-1} podem estar associadas aos grupos acetais. As vibrações de alongamento de C=C de aromáticos localizadas para todos os espectros em 1593 cm^{-1} indicam a presença da estrutura de lignina na casca de atemoia. A região de 446 cm^{-1} indica vibrações de alongamento da

ligação C=N nos alcaloides pirimidinas β -carbolínicos características de anonas (COSTA et al., 2006).

A banda em 2912 cm^{-1} encontrada para ambos os espectros, correspondem às ligações C-H de grupos alcanos, ácidos alifáticos e aldeídos. Estes grupos já foram registrados em outros resíduos vegetais da agroindústria, como casca de castanha de caju (COELHO et al., 2016). Já os estiramentos na região de 1026 cm^{-1} estão associados às vibrações CO de celulose e hemicelulose (MOHTAR et al., 2015) e de éteres aromáticos e vinílicos presentes nos flavonoides característicos das espécies de anonas. As pequenas bandas entre 757 e 879 cm^{-1} podem estar associadas a deformação angular dos hidrogênios de aromático meta substituído e trissubstituído que também encontram-se presentes em diversos compostos isolados dos flavonoides (KOTKAR et al., 2002).

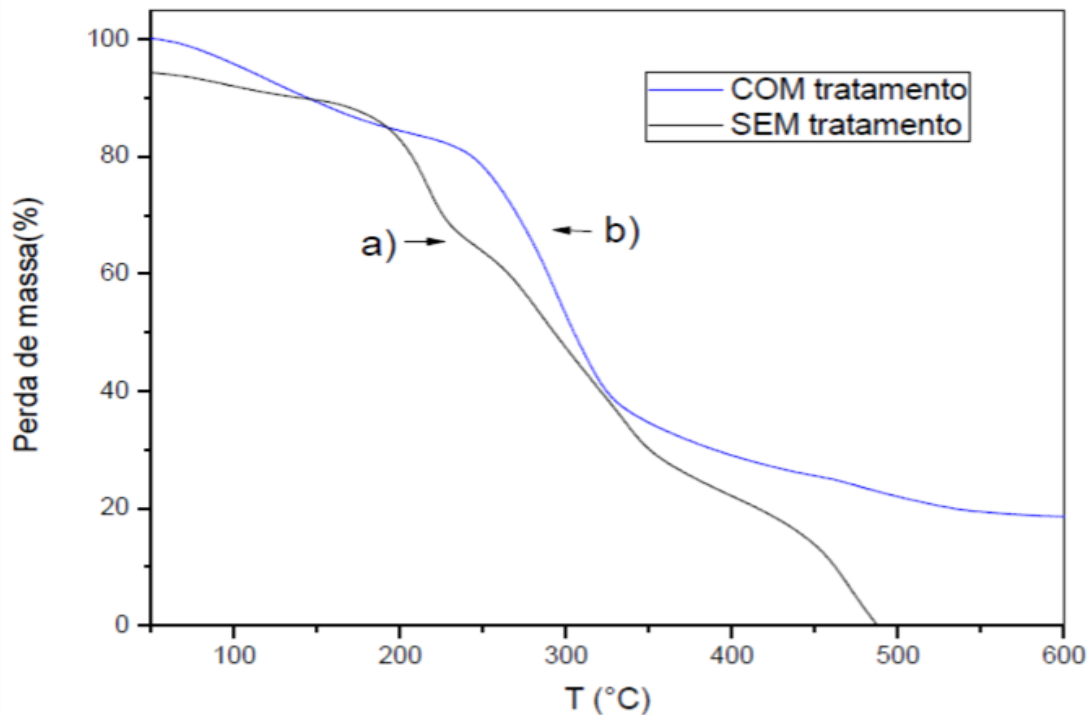
Sabe-se que a casca da atemoia é rica em compostos fenólicos, confirmados em aproximadamente 1237 cm^{-1} para o material sem tratamento e possuem alto nível de enzimas inibidoras de tripsina detentoras do grupo funcional amina, que corresponde à pequena banda de 1519 cm^{-1} presente no material não tratado (CRUZ et al., 2013). As bandas de 1378 e 1423 cm^{-1} presente para ambos os espectros em diferentes intensidades, correspondem à deformação angular de CH_3 e a de CH_2 adjacente a carbonila, respectivamente.

Em geral, a modificação química, resultante da remoção das substâncias extrativas como as ligações intermoleculares de éster de hemicelulose, xilenos, e outros componentes tais como lignina, por meio de tratamento alcalino aumenta o número de sítios de ligação ativos e melhora as propriedades de permuta iônica, contribuindo para uma maior capacidade de adsorção dos bioissorventes (DEMIRBAS, 2009).

4.3 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas para verificar o comportamento da perda de massa dos bioissorventes sem e com tratamento. As curvas termogravimétricas podem ser observadas na Figura 6.

Figura 6- Análise termogravimétrica para biossorvente produzido a partir de atemoia sem tratamento (a) e modificada alcalinamente (b).



Fonte: Do autor.

Como resultado da curva de TG os adsorventes tiveram uma variação lenta e pouco considerável em sua massa considerando uma ampla faixa de temperatura. A decomposição de todo material orgânico da casca de atemoia com tratamento alcalino ocorreu a temperatura de 600 °C, restando aproximadamente 20% de massa de material inorgânico e cinzas.

Os estágios de decomposição térmica mostram que a eliminação de compostos voláteis leves e de água adsorvido na superfície dos frutos de atemoia sem tratamento ocorre entre 50 e 120 °C (Fig. 6-a) e entre 50 e 204 °C para a água adsorvida em superfície do material tratado (Fig. 6-b), com perda de 10 e 16% de massa, respectivamente.

Os termogramas mostram uma mudança no perfil termogravimétrico para a biomassa tratada alcalinamente (Fig. 6-b). A decomposição dos extrativos, constituídos de hemicelulose e celulose, etapa em que se perde a maior massa, começa em altas temperaturas (226 °C) quando comparado ao biossorvente não tratado (160 °C). A decomposição da lignina e outros compostos ocorreram acima de 340 °C para o adsorvente tratado (MELZER et al., 2013; MOREIRA et al., 2017).

Estes resultados demonstram que o biossorvente modificado é melhor quanto à estabilidade térmica, uma vez que a biomassa de atemoia não tratada apresenta maior número de extrativos, como óleos e ceras e também hemicelulose, que apresenta menor estabilidade

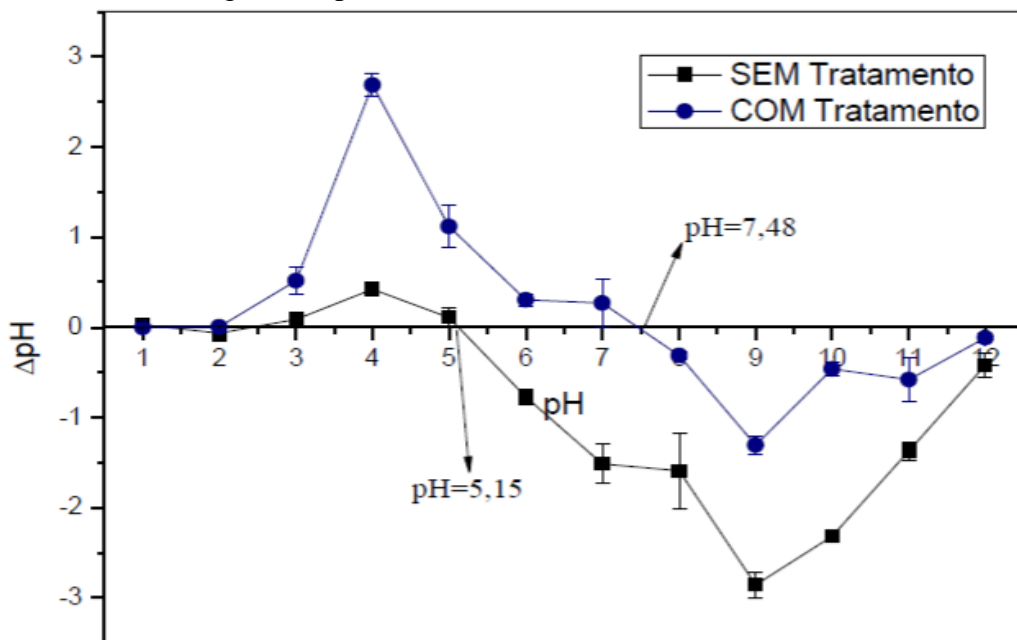
em relação à celulose, possivelmente devido à menor cristalinidade (SINGH; TRIVEDI, 2013), o que causa sua degradação a temperaturas mais baixas.

Na presença de oxigênio, a degradação da celulose pode estar relacionado à geração de atmosfera gasosa do produto inutilizável, favorecendo a combustão pelo O₂ gerado (JAFARI et al., 2015).

4.4 Análise do ponto de carga zero

A partir do estudo da variação do pH, determinou-se o pH_{PCZ} do material sem tratamento (*in natura*) e com o tratamento alcalino, encontrando-se os valores de 5,15 e 7,48 respectivamente (Figura 7).

Figura 7- Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do bioissorvente *in natura* e modificado com NaOH.



Fonte: Do autor

A alteração do ponto de carga zero para o material modificado em relação ao sem modificação já era esperada, uma vez que a variação do pH_{PCZ} deve-se ao poder de alcalinização ou acidificação de cada solução modificante. Como o material modificado mostrou-se com mais sítios ativos, há maior propensão a protonação, desprotonação ou hidroxilação dos grupos químicos do bioissorvente,

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas do adsorvato. As cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é o pH abaixo do qual a

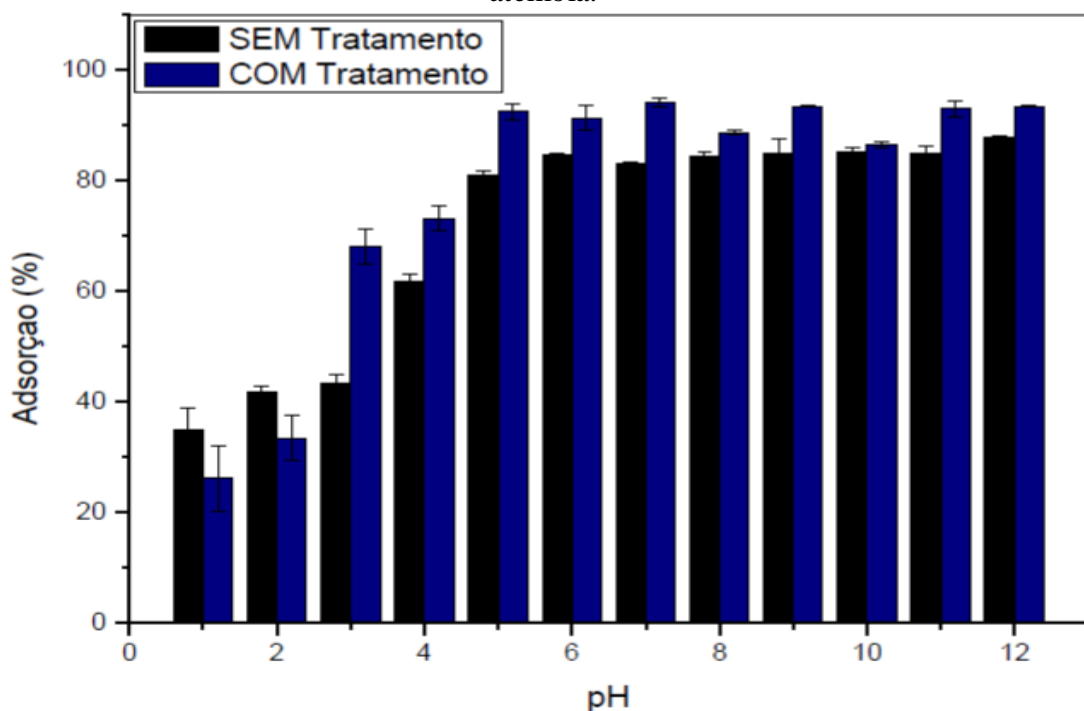
superfície do adsorvente é carregada positiva, enquanto que acima deste valor é carregada negativa (AYRANCI; HODA; BAYRAM, 2005; FIOL; VILLAESCUSA, 2008)

O material *in natura* e quimicamente modificado com NaOH possui pH_{PCZ} 5,15 e 7,48 respectivamente. Desta forma, para valores acima do pH_{PCZ} os materiais apresentam a superfície aniônica, favorecendo a adsorção de corantes catiônicos como o azul de metileno. Caso o pH da solução seja menor que o pH_{PCZ} , a superfície do adsorvente é catiônica, deste modo os íons H^+ competem efetivamente com os cátions de azul de metileno, repelindo-os da superfície diminuindo a eficiência na adsorção, neste caso é favorecida a adsorção de espécies aniônicas.

4.5 Efeito do pH

Estudos mostram que o processo de adsorção depende do pH da solução, que afeta as propriedades da superfície do adsorvente, causando a ionização do adsorbato (CARVALHO et al., 2014). Deste modo o pH é um dos principais fatores que pode ou não favorecer a adsorção. O efeito do pH na adsorção do corante azul de metileno, através dos biossorventes *in natura* e tratado alcalinamente com NaOH, são mostrados na Figura 8.

Figura 8- Efeito do pH na remoção de azul de metileno (20 mg L^{-1}) pelos biossorventes de atemoia.



Fonte: Do autor

A adsorção mostrou-se dependente do pH, tanto para o bioissorvente *in natura* (sem tratamento) como para o com tratamento, em que obteve-se para ambos um padrão de menores percentuais de remoção do corante azul de metileno, para valores de pH abaixo de 5.

O material *in natura* apresentou valores de 81 a 88% de bioissorção na faixa de pH de 5-12, enquanto o material tratado apresentou valores de 86 a 94% de remoção do corante na mesma faixa de pH.

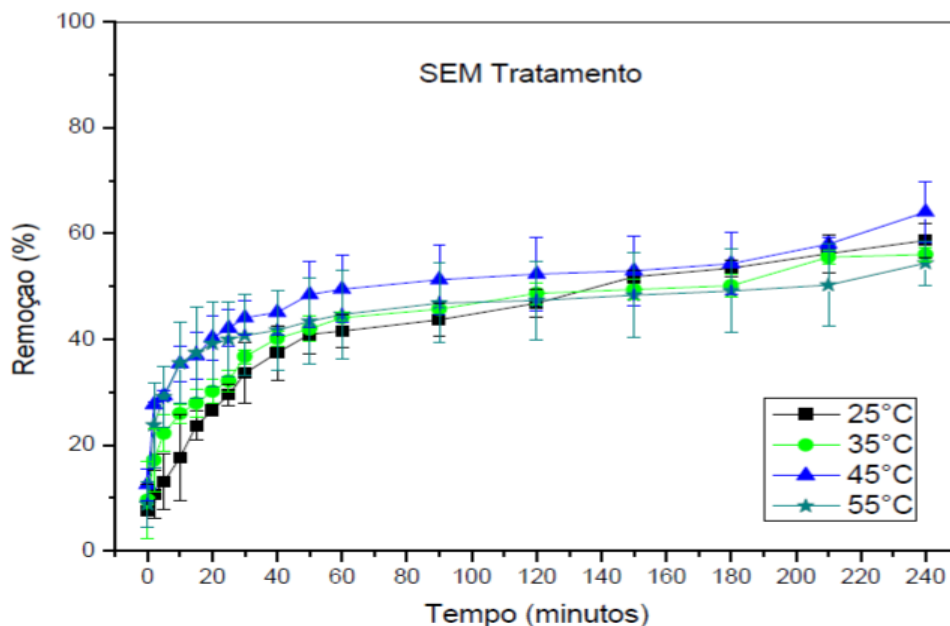
Acredita-se que o material tratado apresentou maiores taxas de remoção devido ao fato das hidroxilas presentes na base NaOH retirarem espécies H^+ da superfície do adsorvente, tornando-a aniônica, favorecendo a adsorção do corante catiônico.

Como apresentado no experimento de PCZ, a molécula de azul de metileno, que possui pKa de 5,6, já era esperado que sua associação com o adsorvente fosse mais efetiva em valores de pH mais básicos, em que ocorrem interações eletrostáticas (AUTA; HAMEED, 2012).

4.6 Cinética de adsorção

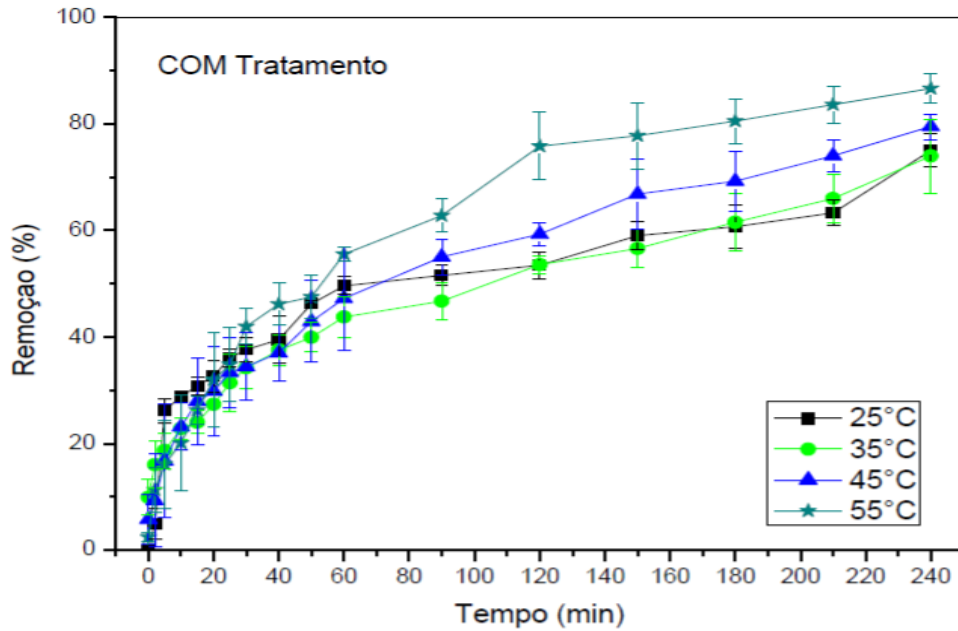
A cinética de adsorção do azul de metileno, com bioissorvente não modificado (Figura 9 (a)) e previamente tratado em meio alcalino (Figura 9(b)) foi monitorada por 4 h em pH neutro, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C.

Figura 9 (a)- Cinética de adsorção - percentual de remoção do azul de metileno ao longo do tempo em diferentes temperaturas para o bioissorvente sem tratamento.



Fonte: Do autor

Figura 9 (b)- Cinética de adsorção - percentual de remoção do azul de metileno ao longo do tempo em diferentes temperaturas para o biossorvente tratado com NaOH.



Fonte: Do autor

De acordo com as figuras 9 (a) e (b), nota-se que o mecanismo da velocidade de adsorção do corante é dependente da concentração do cátion de azul de metileno ao longo do tempo no adsorvente e a concentração destes adsorvidos no equilíbrio, para ambos os biossorventes, independentemente das temperaturas.

O maior percentual de remoção para o material *in natura* ocorre a 45 °C e chega a 45%, após cerca de 1 h. Deste ponto em diante a adsorção ocorre mais lentamente e atinge o equilíbrio com remoção do corante de cerca de 60%, não havendo uma variabilidade significativa do perfil de remoção do corante ao longo do tempo para as demais temperaturas.

Para o material tratado a 55 °C ocorre a maior remoção, atingindo 75% em 2 horas de reação, após esse período a adsorção segue aumentando lentamente alcançando mais de 86% de remoção ao final das 4 horas monitoradas. Logo abaixo do perfil de remoção a 55 °C está a temperatura de 45 °C e mais abaixo as temperaturas de 35 °C e 25 °C que mantêm um perfil cinético parecido, indicando que a partir de 35 °C a adsorção aumenta com o aumento da temperatura, induzindo a possível conclusão de que o processo adsorptivo seja de caráter químico.

O uso de modelos cinéticos é importante para avaliar a eficácia da adsorção. Com eles, é possível identificar os mecanismos de adsorção e como a transferência de massa acontece em uma solução. Numerosos modelos cinéticos são usados para esclarecer mecanismos de adsorção. Neste estudo, a validade dos modelos pôde ser checada através dos gráficos lineares

de cada equação: $-\ln(CA/C_{Ao})$ vs t para o modelo de primeira ordem, $(1/C_A)$ vs t para modelo de segunda ordem, $\log(q_e - q_t)$ vs t para o modelo da pseudo primeira-ordem, t/qt vs t para o modelo de pseudo segunda-ordem e q_t vs $t^{1/2}$ para a difusão intrapartícula.

A avaliação quantitativa requer que o coeficiente de correlação seja comparado (SAG; AKTAY, 2002). Os parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos cinéticos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros das regressões lineares para os diferentes modelos cinéticos.

Temperatura (°C)	Com tratamento		Sem tratamento	
	Equação	R	Equação	R
Primeira ordem				
25	$y = 0,0042x + 0,2716$	0,9379	$y = 0,0031x + 0,2342$	0,9358
35	$y = 0,0044x + 0,225$	0,9850	$y = 0,0025x + 0,3046$	0,9075
45	$y = 0,0057x + 0,2076$	0,9886	$y = 0,0025x + 0,4167$	0,8844
55	$y = 0,0081x + 0,2097$	0,9859	$y = 0,0018x + 0,3967$	0,8042
Segunda ordem				
25	$y = 0,0002x + 0,025$	0,9470	$y = 0,0001x + 0,025$	0,9682
35	$y = 0,0002x + 0,0234$	0,9752	$y = 9 \times 10^{-05}x + 0,027$	0,9415
45	$y = 0,0003x + 0,0216$	0,9867	$y = 1 \times 10^{-04}x + 0,0302$	0,9248
55	$y = 0,0005x + 0,0181$	0,9928	$y = 6 \times 10^{-05}x + 0,0299$	0,8584
Pseudo-primeira ordem				
25	$y = -0,01x + 3,3425$	0,9222	$y = -0,0126x + 3,0656$	0,9837
35	$y = -0,0109x + 3,4162$	0,9554	$y = -0,0117x + 2,8273$	0,9601
45	$y = -0,0125x + 3,5449$	0,9815	$y = -0,0077x + 2,717$	0,9219
55	$y = -0,015x + 3,6538$	0,9970	$y = -0,0088x + 2,3845$	0,9060
Pseudo-segunda ordem				
25	$y = 0,0279x + 0,6417$	0,9860	$y = 0,033x + 0,7213$	0,9932
35	$y = 0,0274x + 0,781$	0,9802	$y = 0,0354x + 0,487$	0,9956
45	$y = 0,0241x + 0,7778$	0,9834	$y = 0,033x + 0,3284$	0,9943
55	$y = 0,021x + 0,707$	0,9874	$y = 0,0381x + 0,2733$	0,9975
Difusão intrapartícula				
25	$y = 1,9962x + 6,0264$	0,9539	$y = 1,6839x + 5,2579$	0,9731
35	$y = 1,96x + 5,3574$	0,9962	$y = 1,3818x + 8,6405$	0,9607
45	$y = 2,3734x + 3,771$	0,9956	$y = 1,2456x + 12,883$	0,9299
55	$y = 2,8464x + 2,9891$	0,9886	$y = 1,0276x + 12,588$	0,8732

Fonte: Do autor

Com base no coeficiente de correlação (R) os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo-segunda ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais para o material sem tratamento, confirmando que o mecanismo da reação é cineticamente controlado pela adsorção química. A ocorrência de quimissorção sugere que ocorra a troca ou compartilhamento de elétrons entre os grupos funcionais presentes na superfície do material biossorvente e o cátion azul de metileno.

O biossorvente modificado apresentou coeficientes de correlação próximos a unidade para todos os diferentes modelos, isso torna a escolha do modelo difícil baseando-se somente nos valores de R. De modo geral os valores dos coeficientes que manteve-se com menor variabilidade entre as temperaturas foi o modelo de pseudo segunda ordem ($R \sim 98$) uma vez que os outros modelos apesar de se ajustarem bem as suas respectivas equações, apresentaram valores de R menores para uma ou mais temperaturas analisadas.

Outra forma de escolher o modelo que melhor descreve o processo adsorptivo é comparar os valores obtidos pelo uso das regressões com os valores obtidos experimentalmente. Deste modo, os valores de q_e calculado através do coeficiente angular e linear da regressão para o modelo de pseudo-segunda ordem e pseudo-primeira ordem puderam ser comparados através da Tabela 2, com os dados de q_e experimentais, para ambos os materiais biossorventes.

Tabela 2- Parâmetros cinéticos de adsorção para o corante azul de metileno.

Biossorvente	Parâmetros	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Sem tratamento	q_e exp (mg g ⁻¹)	26,66	25,25	27,19	24,74
Com tratamento	q_e exp (mg g ⁻¹)	31,57	33,51	37,01	41,92
Primeira ordem					
Sem tratamento	K_i (min ⁻¹)	0,0031	0,0025	0,0025	0,0018
Com tratamento	K_i (min ⁻¹)	0,0042	0,0044	0,0057	0,0081
Segunda ordem					
Sem tratamento	K_i (min ⁻¹)	0,0001	9x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁴	6x10 ⁻⁵
Com tratamento	K_i (min ⁻¹)	0,0002	0,0002	0,0003	0,0005
Pseudo-primeira ordem					
Sem tratamento	K_1 (min ⁻¹)	0,0126	0,0117	0,0077	0,0088
	q_e calc (mg g ⁻¹)	21,44	16,89	15,13	10,44
Com tratamento	K_1 (min ⁻¹)	0,0100	0,0109	0,0125	0,0150
	q_e calc (mg g ⁻¹)	28,28	30,45	34,63	38,62
Pseudo-segunda ordem					
Sem tratamento	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0015	0,0025	0,0033	0,0053
	q_e calc (mg g ⁻¹)	30,30	28,24	30,30	26,24
Com tratamento	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0012	0,0009	0,0007	0,0006
	q_e calc (mg g ⁻¹)	35,84	36,49	41,49	47,62
Difusão intrapartícula					
Sem tratamento	K_{int} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	1,684	1,382	1,245	1,027
	C (mg g ⁻¹)	5,258	8,640	12,88	12,58
Com tratamento	K_{int} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	1,996	1,960	1,373	2,846
	C (mg g ⁻¹)	6,026	5,357	3,771	2,989

Fonte: Do autor

Pelos resultados apresentados na Tabela 2 pode-se constatar que para as 4 temperaturas analisadas para o material pré tratado com NaOH, os valores de q_e calculado mantiveram-se relativamente próximos do q_e experimental para o modelo de pseudo-segunda ordem. Entretanto o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou valores de q_e calculado com menor desvio dos obtidos empiricamente. Desta forma, pode-se assumir a aplicabilidade deste modelo, considerando que os valores dos coeficientes de correlação são aceitáveis, pois correspondem a valores acima de 0,92 para todas as temperaturas analisadas.

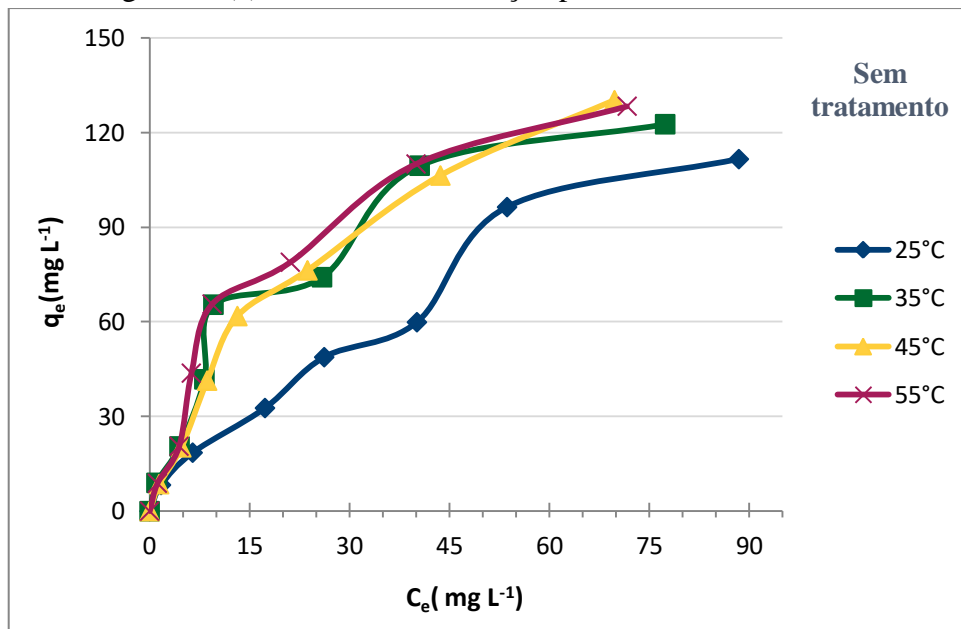
O modelo de pseudo-primeira ordem descreve a adsorção em sistemas sólido-líquido e baseia-se na capacidade do sólido, considerando desta forma que a velocidade de ocupação

dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2001), o que faz sentido para o material modificado, uma vez que o tratamento alcalino aumentou consideravelmente a rugosidade do material.

4.7 Isotermas de adsorção

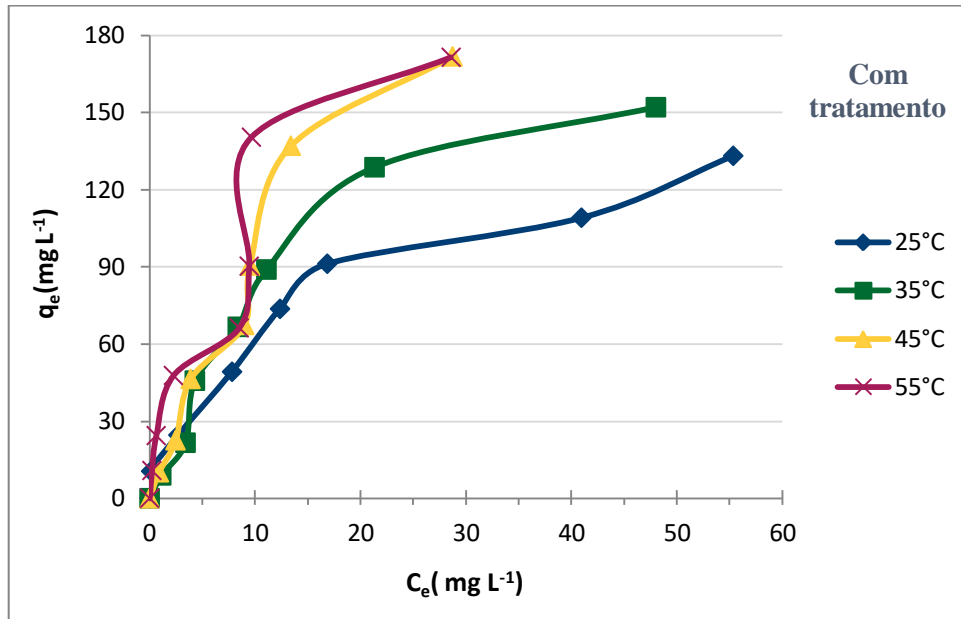
Após a determinação de q_e e C_e através dos dados experimentais, para as 4 temperaturas analisadas, pode-se construir um gráfico de q_e vs C_e , o qual tem como resultado as isotermas de adsorção. As isotermas para o material sem tratamento e com tratamento encontram-se nas Figuras 10 (a) e (b) respectivamente.

Figura 10 (a)- Isoterma de adsorção para o material *in natura*.



Fonte: Do autor

Figura 10 (b)- Isoterma de adsorção para o material previamente tratado.

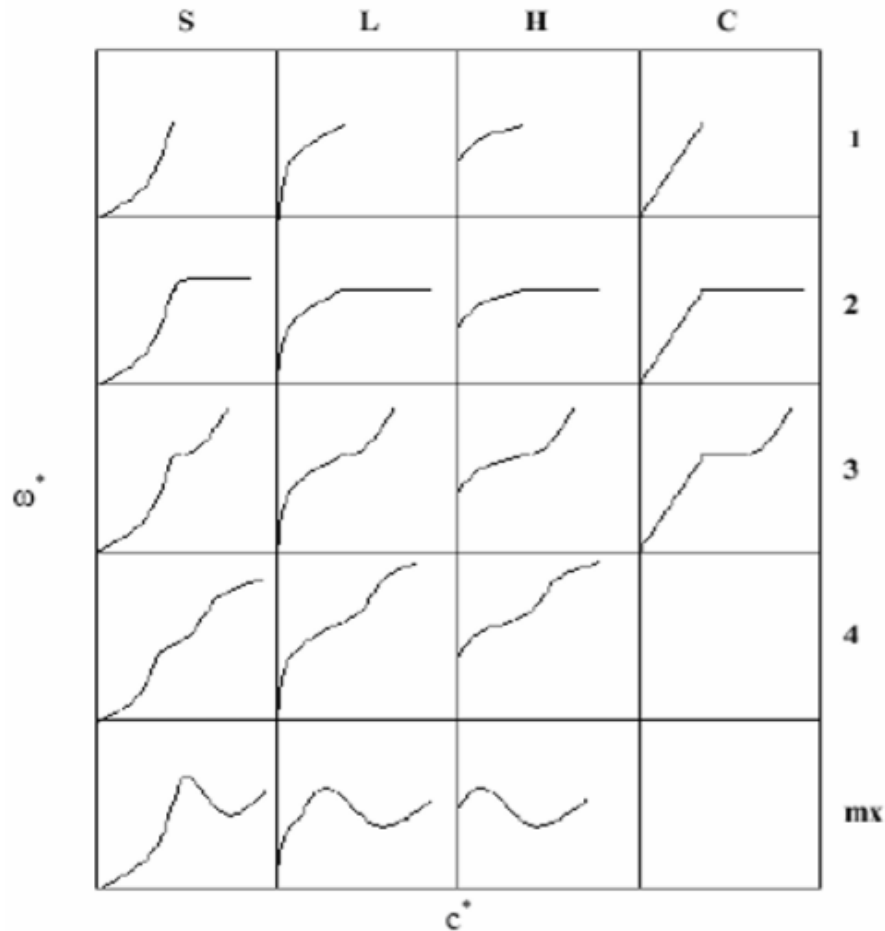


Fonte: Do autor

As formas das isotermas de adsorção dependem da natureza do adsorvato e são um ponto importante, já que apresentam perfis variados dependendo do adsorvente.

Existem diversos tipos de isotermas e uma classificação que vem sendo bastante utilizada é a de Giles et al. (1970), que baseia-se nas suas inclinações iniciais e suas curvaturas. As isotermas são divididas em 4 classes: as de forma sigmóide (S), Langmuir (L), as de grande afinidade (H) e as constantes (C), conforme mostra a Figura 11. Para contar os platôs, pontos de inflexão e máximos, as isotermas podem ser classificadas em subgrupos. Esta classificação é baseada na observação e não revela a ligação entre o processo e a forma da isoterma (Giles et al., 1970).

Figura 11- Classificação das isotermas de Giles.



Fonte: Giles et al., (1970)

De acordo com a classificação de Giles e colaboradores (1970), o perfil da isoterma para ambos os materiais (com e sem tratamento), apresentaram um perfil do tipo S (sigmoidal) e subgrupo 4, em que apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, indicando que as interações adsorvente - adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato - adsorvato e solvente - adsorvente. E os diferentes platôs formados sugerem a formação de camadas múltiplas de adsorvato adsorvido (Giles et al., 1970).

Os modelos matemáticos mais utilizados para descrever isotermas são o de Freundlich e o de Langmuir. No entanto, ambos os modelos ao serem aplicados às curvas deste trabalho, não se ajustaram adequadamente. Acredita-se que os materiais com e sem tratamento adsorvem de forma diferente dos pressupostos de Langmuir e Freundlich.

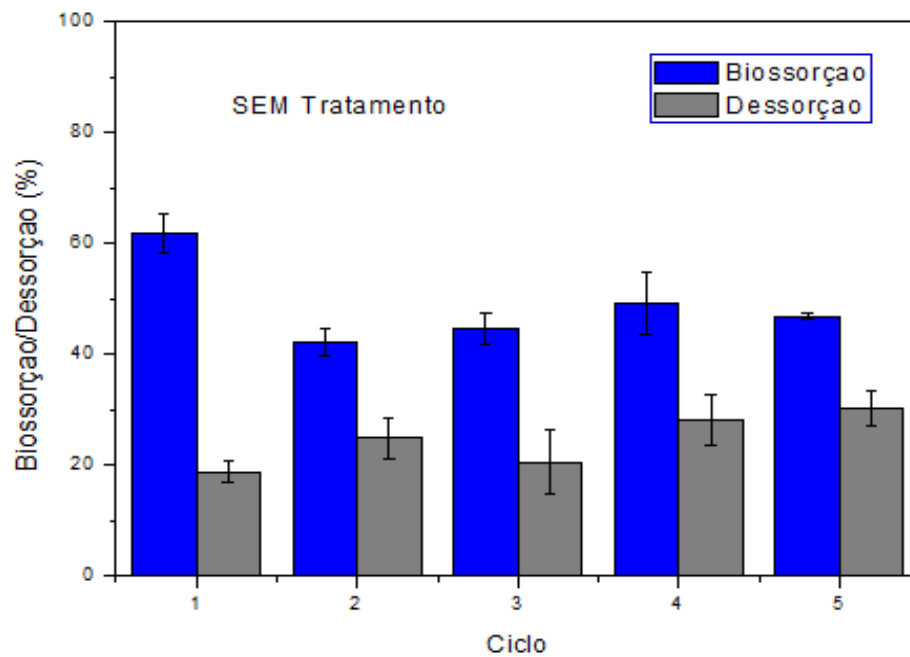
As isotermas observadas nas Figuras 10 (a) e (b) dão indícios de adsorção em multicamadas, pois a concavidade começa para cima e isso é bem característico deste tipo de adsorção. Indicando um processo onde há saturação dos sítios superficiais, com a formação de

uma primeira camada do adsorvato, que pode ocorrer através de uma adsorção química conforme previsto nos experimentos de cinética, e após ocorrendo a sobreposição de outras camadas de azul de metileno através de interações fracas do tipo dipolo induzido e forças de Van der Waalls.

4.8 Estudo de dessorção

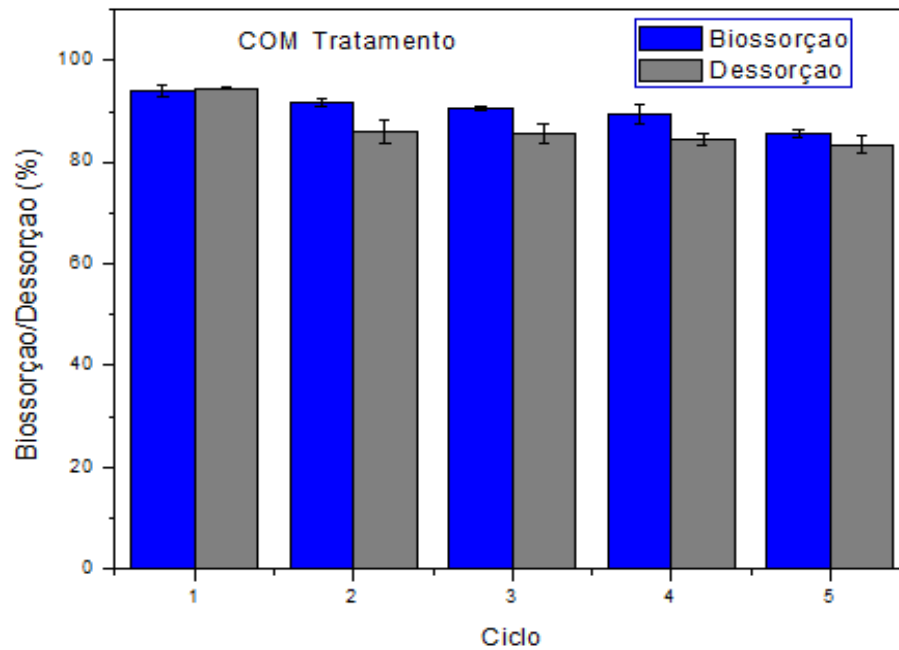
O estudo de dessorção consistiu em retirar as moléculas de azul de metileno, tornando o biossorvente reutilizável para o ciclo seguinte, as Figuras 12 (a) e (b) mostram o perfil de remoção do corante para os cinco ciclos avaliados.

Figura 12 (a)- Eficiência de biossorção/dessorção para o material sem tratamento.



Fonte: Do autor

Figura 12 (b)- Eficiência de biossorção/dessorção para o material com tratamento.



Fonte: Do autor

A eficiência permaneceu quase constante tanto na adsorção quanto na dessorção para todos os ciclos avaliados para o material tratado, já para o sem tratamento houve uma diferença grande entre o corante que foi dessorvido e novamente adsorvido no ciclo seguinte, sugerindo que ocorre um acúmulo de adsorvato no material *in natura*.

O acúmulo do corante no material mostrou-se visível experimentalmente, uma vez que o material apresentou-se com uma coloração bastante escura (próximo a preto) ao final do quinto ciclo, após 1 hora de dessorção, e o mesmo não ocorreu para o material pré tratado com NaOH.

Ao analisar os dados, há indícios da ocorrência de uma forte interação química entre algum grupo funcional presente na superfície do material não modificado e o cátion de azul de metileno, fazendo com que o material não dessorva completamente o corante adsorvido.

Sabe-se que a adsorção química possui interações da mesma ordem de grandeza dos calores de reação química, o que caracteriza uma interação forte sorvente-sorvato. Portanto estes resultados apontam para a confirmação encontrada anteriormente para a cinética de adsorção, evidenciando que o material sem tratamento segue o mecanismo de quimissorção.

O material tratado não apresentou ao longo dos ciclos acúmulo do corante, desde modo intui-se que o mesmo grupo funcional responsável pelo acúmulo do corante no material, desapareceu com o tratamento alcalino.

De modo geral a reutilização do material previamente modificado mostrou-se viável uma vez que a eficiência média do processo de adsorção e dessorção, para o material tratado mostrou-se acima de 80%, revelando o potencial do material para aplicações de baixo custo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos indicaram que a modificação da casca de atemoia em meio básico, conferiu a superfície do bioissorvente mudanças positivas na morfologia, porosidade, estabilidade térmica e eficiência adsorvativa do material.

A variação do pH influenciou nos testes de adsorção e forneceu informações da superfície do bioissorvente indicando que este possui carga negativa em sua superfície nas faixas de pH maiores que 5,15 e 7,48, para o material *in natura* e modificado, respectivamente, favorecendo a adsorção de corantes catiônicos como o azul de metileno.

Através da caracterização por análise de infravermelho foi possível identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes. Os espectros indicaram a presença de hidroxilas de ácidos carboxílicos, celulose, lignina e água, além de ligações com nitrogênio e a presença de carbonila que podem favorecer a adsorção, reforçando a característica negativa da superfície.

O estudo cinético do perfil de remoção do corante mostrou uma relação de maior remoção em menos tempo para o material com tratamento alcalino. Por meio dos modelos cinéticos avaliados, constatou-se que a quimissorção regeu o processo de adsorção para o material sem tratamento, indicando que a reação seja de pseudo-segunda ordem, baseado no coeficiente de correlação (R) que forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais. Desta forma, sugere-se que ocorra a troca ou compartilhamento de elétrons entre os grupos funcionais presentes na superfície do bioissorvente e o corante.

Para o material modificado o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor descreveu os dados empíricos. Este modelo considera além da atração eletrostática adsorvato-adsorvente, o número de sítios ativos disponíveis, considerando que a velocidade baseia-se, principalmente na capacidade do sólido adsorvente.

Quanto ao mecanismo, acredita-se que a adsorção ocorreu para ambos os materiais analisados com a formação de multicamadas, isso pode ser observado através dos perfis das isotermas e também pelo não ajuste das curvas aos modelos clássicos de Langmuir e de Freundlich, que não são próprios para análise desse tipo de tendência. Uma proposta para análises futuras seria verificar o ajuste das curvas isotérmicas ao modelo de BET proposto por

Brunauer, Emmett e Teller, que estuda a adsorção utilizando o conceito de adsorção em camadas, admitindo a possibilidade de que uma camada é capaz de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra (Brunauer, Emmett e Teller, 1938).

Quanto ao experimento de dessorção a eficiência permaneceu quase constante para o material modificado, tanto na adsorção quanto na dessorção para todos os ciclos avaliados, garantindo sua reutilização. O material *in natura* apresentou indícios da ocorrência de acúmulo do corante em sua superfície, pressupondo uma forte interação química sorvente-sorvato.

De maneira geral, o processo de biossorção do corante azul de metileno pelas biomassas dos resíduos de atemoia mostrou-se uma opção eficiente e promissora para o tratamento de efluentes, especialmente do ponto de vista econômico e abundância dos resíduos gerados, comparados a diversos biossorventes tradicionais, favorecendo desta forma a aplicação em escala industrial, em que as alternativas para o tratamento de efluentes são muito caras.

REFERÊNCIAS

- ABIT- Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção. **Perfil do setor**. Publicado em 2017 e atualizado em outubro de 2018. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 24 nov. 2019.
- ABRANTES, A. B. P. **Efeito da proteína p53 nas respostas celulares à terapia fotodinâmica com 1,9-dimetil azul de metileno**. Dissertação de mestrado. Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Bioquímica. São Paulo, 2017.
- AKCEYLAN, E.; BAHADIR, M.; YILMAZ, M. **Removal efficiency of a calix arene-based polymer for water-soluble carcinogenic direct azo dyes and aromatic amines**. Journal of hazardous materials. v. 162, n. 2, p. 960-966, 2009.
- AL-FUSTAISI A.; JAMRAH A.; AL-HANAI R. **Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite**. Desalination. v.214, p. 327-342, 2007.
- ALMEIDA, C. C. **Estudo do tratamento sequencial (adsorção e eletro-oxidação) para remediação de efluente sintético contaminado com BTX**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN, 2015.
- AL-QODAHA, Z. et al. **Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica**. Desalination, v. 217, p. 212-224, 2007.
- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Universidade Federal de Alagoas. Maceió – AL, 2007.
- AL-WAKEEL, K. et Al. **Magnetic alginate beads with high basic dye removal potential and excellent regeneration ability**. Canadian Journal of Chemistry. v. 95. p. 807-815, 2017.
- ARAÚJO, N. K. C. **Estudo da eficiência dos adsorventes de Al₂O₃ e Fe. Al₂O₃ para remoção de BTX presente em água contaminada com gasolina**. Dissertação de Mestrado. Universidade do Rio Grande do Norte. Natal - RN, 2016.
- ARAUJO, S. S. et al. **Biossorvente produzido a partir de sabugo de milho para remoção de nitrato em soluções aquosas**. IBEAS - Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais. 1º Congresso Sul-americano de resíduos sólidos e sustentabilidade. Gramado-RS, 2018.
- AROGUZ A. Z.; GULEN J.; EVERS, R. H. **Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolysed sediment**. Bioresour. Technol, v. 99, p. 1503-1508, 2008.
- AUTA, M., HAMEED, B. H. **Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue**. Chemical Engineering Journal, v. 198, p. 219 – 227, 2012.
- AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. **Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 284, p. 83-88, 2005.
- BESTANI, B. A. et al. **Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant**. **Bioresource Technology**. Essex, v. 99, n. 17, p. 8441-8444, 2008.
- BORGES, T. S. **Utilização de fibra da bananeira como adsorvente em derramamento de petróleo**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia, 2015.

BRAGA SOBRINHO, R. Produção integrada de Anonáceas no Brasil. **Embrapa agroindústria tropical**. Artigo em periódico indexado, 2014.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. Journal of the American Chemical Society, v. 60, p. 309-319, 1938.

CARVALHO, L. B. et al. **Cyclodextrin/ silica hybrid adsorbent for removal of methylene blue in aqueous media**. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, v.78(1 – 4), p.77 – 87. 2014.

CARVALHO, L B; CHAGAS, P. M. B.; PINTO, L. M. A. **Caesalpinia ferrea Fruits as a Biosorbent for the Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Medium**. Springer Nature Switzerland, 2018.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, 2008.

CHENG, Z. et al. **Removal of lissamine rhodamine B and acid orange 10 from aqueous solution using activated carbon/surfactant: Process optimization, kinetics and equilibrium**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 47, p. 149-159, 2015

CHIENG,H.I.,LIM,L.B.,&PRIYANTHA,N.**Enhancement of crystal violet dye adsorption on Artocarpus camansi peel through sodium hydroxide treatment**. Desalination and Water Treatment, v. 58, p. 320-331, 2017.

CHRISTIE, R. M. **Colour Chemistry**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2015.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. In: Fundamentos da catálise. Editora da Universidade de São Paulo /Moderna, 1981.

COELHO, G. F. et al. **Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas**. Journal of Agronomic Sciences, Umuarama, v.3, n. especial, p.291-317, 2014.

COELHO, G. F. **Remoção de metais de águas utilizando biossorventes de castanha de caju, caroço de açaí e castanha do Brasil modificados quimicamente**. Tese de doutorado em agronomia. Universidade do Oeste do Paraná. Campus de Marechal Cândido Rondon, 2016.

COSTA, V E. et al. **Pyrimidine-f3-carboline and other alkaloids from *Annona foetida* with antileishmanial Activity**. Journal of Natural Products, v.69, p.292-294, 2006

CRINI, G. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review**. Bioresource Technology. v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.

CRUZ, L. S. et al. **Caracterização física e química das frações do fruto atemoia Gefner**. Ciência Rural [online]. v.43, n.12, p.2280-2284, 2013.

DABROWSKI, A. **Adsorption - from theory to practice**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 93, p. 135-224, 2001.

DE MATOS PAZ, J. E. et al. **Estudo da adsorção de chumbo utilizando como adsorvente bagaço de cana de açúcar ativado**. Holos, [S.l.], v. 8, p. 3-18, dez. 2018.

DEMIRBAS, A. **Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions:a review**. Journal of Hazardous Materials, v. 167(1–3), p. 1–9. 2009

EPE-EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Perspectivas para o Etanol no Brasil**. Cadernos de energia. 2008. Disponível em: <www.epe.gov.br>. Acesso em: 18 out. 2019.

FEBRIANTO, J. et al. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent**: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645, 2009.

FERREIRA, S. C. P. et al. **Adsorção de Cobre em meio líquido pela casca de banana**. *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*. Ano 04, Ed. 08, Vol. 04, p. 98-118, 2019.

FIOL, N; VILLAESCUSA, I. **Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies**. *Environ Chem Lett*, v. 7, n.1, p. 79-84, 2008.

FLORÊNCIO, T. M.; MALPASS, G. R. P. **A brief explanation about environmental licenses in Brazil**. *The Nexus – American Chemical Society*, 2014.

FOMINA, M.; GADD, G. M.. **Biosorption: current perspectives on concept, definition and application**. *Bioresource technology*, v. 160, p. 3-14, 2014.

FORMICA, B. C. et al. **Caracterização e Avaliação das Propriedades Adsorptivas da Casca de Laranja na Remoção do Corante Direct Blue 86**. *Revista Virtual de Química*, v. 9 (2), p. 608-625, 2017.

GAVRILESCU, M. et al. **Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation**. *New Biotechnology*, v. 32, n. 1, p. 147-156, 2015.

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D., TRIVEDI, A. S. **Surface area determination**. London, Butterworth, p. 135 - 47, 1970.

GOOGERDCHIAN, F.; MOHEB, A.; EMADI, R. **Lead sorption properties of nanohydroxyapatite-alginate composite absorbents**. *Chemical Engineering Journal*, v. 200-202, p.471-479, 2012.

GUARATINI, C. C.I; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis**. *Química nova*, p. 71-78, 2000.

GUELFY, L. R.; SCHEER, A.P. **Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera**. Curitiba Fevereiro, 2007.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009.

HUANG, C.H. et al. **Characterization and application of Ti-containing mesoporous silica for dye removal with synergistic effect of coupled adsorption and photocatalytic oxidation**. *Journal of hazardous materials*, v. 186, n. 2, p. 1174-1182, 2011.

HUANG, J.H. et al. **Adsorption of rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 330, n. 1, p. 55-61, 2008.

HUANG, Z. et al. **Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 202, p. 266-276, 2017

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD (JIS). **Test methods for activated carbon - JIS K 1474**. Tóquio: Japanese Standards Association, 1992.

- JAFARI, M., SALAVATI-NIASARI, M., SABERYAN, K., & SABAROU, H. **A simple sonochemical route for synthesis silver selenide nanoparticles from SeCl₄ and silver salicylate.** *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, v. 45(1), p. 58–67, 2015.
- JURAS, I. da A. G. M. **Os impactos da indústria no meio ambiente.** In: GANEN, R. S. *Políticas setoriais e meio ambiente.* Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, cap. 2. p. 47- 83, 2015.
- KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F., ČABALOVÁ, I., & ĎURKOVIČ, J. **Effects of thermal treatment on chemical, mechanical and colour traits in Norway spruce wood.** *Bioresource Technology*, v. 144, p. 669 –674, 2013.
- KOTKAR, H M. et al. **Antimicrobial and pesticidal activity of partially purified flavonoids of *Annona squamosa*.** *Pest Management Science*, v.58, n.1, p.33-37, 2002.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** *Química Nova*, v.25, p.78-82, 2002.
- LEMOS, E. E. P. **A produção de anonáceas no Brasil.** *Revista Brasileira de Fruticultura*, v.36, p. 77-85, 2014.
- LIU, T. T. et al. **Effects of processing methods on composition and functionality of volatile components isolated from immature fruits of atemoya.** *Food Chemistry*, v, 202, p. 176-183, 2016.
- LUCENA G. L. et al. **Avaliação da Capacidade de Adsorção da Quitosana Quaternizada na Remoção de Íons Cu²⁺ e Cr³⁺.** *Revista Virtual de Química*, v 7(6), p. 2166–2179, 2015
- MALKOC, E.; NUHOGLU, Y.; DUNDAR, M. **Adsorption of chromium (VI) on pomace—an olive oil industry waste: batch and column studies.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, n. 1, p. 142-151, 2006.
- MARRAKCHI, F.; KHANDAY, W.A.; ASIF, M.; HAMEED, B.H. **Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive Orange.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 93, p. 1231-1239, 2016
- MARTÍNEZ SUÁREZ, J. F. **Comportamiento electroquímico de colorantes antraquinónicos, azul de metileno, y compuestos afines en solución de solventes noacuoso.** Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, 2017.
- MITROGIANNIS, D. et al. **Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 670-680, 2015.
- MITTERSTEINER, M.; SCHMITZ, F.; BARCELLOS, I.O. **Reuse of dye-colored water post-treated with industrial waste: Its adsorption kinetics and evaluation of method efficiency in cotton fabric dyeing.** *Journal of Water Process Engineering*, v.17, p. 181-187, 2017.
- MOHTAR, S. S ET AL. **Extraction and characterization of lignin from oil palm biomass via ionic liquid dissolution and non-toxic aluminium potassium sulfate dodecahydrate precipitation processes.** *Bioresource Technology*, v.192, p.212 –218, 2015.
- MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA E. A.; ROLLEMBERG, M. C. **Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solution.** *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*, Nova Science Publishers, p. 51-78, 2007

- MOREIRA, A. S. **Biossorção utilizando alga marinha (*Sargassum sp.*) aplicada em meio orgânico**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- MOREIRA T. M.; SEO E. S. M. **Caracterização e utilização de fibras de coco como biossorvente na recuperação de corpos hídricos contaminados por derramamento de derivados do petróleo**. Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais. Rede de Saneamento e abastecimento de água, São Paulo-SP, 2017.
- MOSCA, J. L.; CAVALCANTE, C. E. B.; DANTAS, T. M. **Características botânicas das principais anonáceas e aspectos fisiológicos de maturação**. Embrapa agroindústria tropical. Fortaleza, 2006.
- MOVASAGHI, Z., REHMAN, S., REHMAN, I. **Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues**. Applied Spectroscopy Reviews, v. 43, p.134-179, 2008.
- MULLER, L. C. **Adsorção do azul de metileno em serragem de *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu)**. Eng. Sanit. Ambient. Rio de Janeiro, v. 24, n. 4, p. 687-695, 2019.
- NASCIMENTO, R. F. et al **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária. Fortaleza, 2014.
- NEVES, C. S. V. J.; YUHARA, E. N. **Caracterização dos frutos de cultivares de atemóia produzidos no norte do Paraná**. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v.24, n.2, p.311-314, 2003.
- OLIVEIRA, H. G. de et al. **Eletrodos porosos contendo TiO_2 e WO_3 = propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica para remoção do corante rodamina 6G e do hormônio 17 β -etinilestradiol em solução aquosa**, 2012.
- OLIVEIRA, L. H. **Tratamento de água produzida contaminada com óleo diesel utilizando adsorventes funcionalizados**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis- SC, 2015.
- ONU-ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **População mundial deve chegar a 9,7 bilhões de pessoas em 2050, diz relatório da ONU**. Publicado em 17/06/2019. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/populacao-mundial-deve-chegar-a-97-bilhoes-de-pessoas-em-2050-diz-relatorio-da-onu/>> Acesso em: 25 nov. 2019.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo, Cengage Learning, 4ª edição, 2010.
- PANDEY, P. K.; SHARMA, S. K.; SAMBI, S. S. **Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeolite NaX**. International Journal of Environmental Science & Technology, v. 7, n. 2, p. 395-404, 2010.
- PEIXOTO, F. et al. **Corantes têxteis: uma revisão**. Holos, 20, v.5, p.98-106, 2013.
- PENHA, R. S. et al. **Casca de Arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos (Co^{2+} and Ni^{2+})**. Revista Virtual de Química, v.8, n. 3, p. 588-604, 2016.
- PEREIRA, M.C.T. et al. **Determining the harvesting maturity of the sugar apple fruits on northern Minas Gerais**. Acta Horticulturae, The Hague, v.864, p. 207-214, 2010.

- PINTO M. K. **Estudo do bagaço de cevada e da palha de milho como materiais adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso contaminado.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Catalão, 2018.
- PRAHAS, D. et al. **Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization.** Chemical Engineering Journal, v. 140, n. 1, p. 32-42, 2008.
- PORPINO, K. K.P, **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus*.** Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.
- RAJARAM, T.; DAS, A. **Water pollution by industrial effluents in India: discharge scenarios and case for participatory ecosystem specific local regulation.** Futures, v. 40, n. 1, p. 56-69, 2008.
- RAMOS, P. H.. **Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro preparados a partir do defeito PVA do café na remoção de poluentes do meio aquoso.** Univerdade Federal de Lavras. Lavras- MG, 2008.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation.** University of Illinois, Chicago, 2004.
- REIMER, L. **Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis.** Measurement Science and Technology, 2^o Edition, 2000.
- RINKESH. **Causes and effects of industrial pollution,** 2009. Disponível em: <http://www.conserve-energy-future.com/causes-effects-of-industrial-pollution.php>. Acessado em 24 de setembro de 2019.
- ROJO, E. et al. **Alkali treatment of viscose cellulosic fibers from eucalyptus wood: structural, morphological, and thermal analysis.** Journal of Applied Polymer Science, v.130(3), p. 2198–2204, 2013
- ROLDI, L. L. **Avaliação da Capacidade de Adsorção da Borra de Café e da Casca de Café na Remoção de 2,4-D em Amostras de Água.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.
- SAG, Y.; AKTAY, Y. **Kinetics studies of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and Rhizopus arrhizus.** Biochemical Engineering Journal, v.12, p.143-153,
- SCOTTI, R. et al. **Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial.** Química Nova, 2006.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental.** Porto Alegre. Bookman, 5^a edição, 2002.
- SILVA, L.A.M.; SILVA, T.T.S.; GONÇALVES, E.A.P. et al. **Sustainable use of macrophytes in wastewater treatment: a systemic review.** Universidade Federal de Pernambuco-UFPE. Centro Acadêmico do Agreste, Laboratório de Engenharia Ambiental. Caruaru-PE, 2019.
- SILVA, W. L. L. D.; OLIVEIRA, S. P. D. **Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas.** Scientia Plena, v.8, p.1-9, 2012.
- SINGH R. L, SINGH P. K, SINGH R. P. **Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes - A review.** Int Biodeterior Biodegradation, 2015.

SLEJKO, F. L. Adsorption technology. **A step-by-step approach to process evaluation and application**. New York; Basel: Dekker, 1985.

SOUSA, K. S. M. et al. **Produção e caracterização da polpa de atemoia em pó**. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal - SP, v. 37, n. 3, p. 718-728, 2015

SPONZA, D. T. **Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey**. Journal of hazardous materials, v. 138, n. 3, p. 438-447, 2006.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. **Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review**. Journal of environmental management, v. 91, n. 10, p. 1915-1929, 2010.

SUN, Y; CHENG, J. **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review**. Bioresource Technology, v.83(1), p.1-11, 2002

TAYLOR, P.; MANENTI, D.R.; TRIGUEROS, D.E.G. et al. **Assessment of the banana pseudostem as low-cost biosorbent for removal of the reactive blue 5G dye**. Environ Technol, p. 37-41, 2015

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.

WU, F. C.; TSENG, R. L; JUANG, R. S. **Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics**. Chemical Engineering Journal, v. 153, n. 1, p. 1-8, 2009.

XIA, C. et al. **Adsorption properties of congo red from aqueous solution on modified hectorite: kinetic and thermodynamic studies**. Desalination, v. 265, n. 1, p. 81-87, 2011.

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.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. **O descarte dos corantes têxteis**. Ciência Hoje, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.

