

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação

**Utilização de Biomassas Vegetais na Remoção de
Corantes Presentes em soluções aquosas**

Eveline da Silva Camacho

Pelotas, 2013

EVELINE DA SILVA CAMACHO

**UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS VEGETAIS NA REMOÇÃO DE CORANTES
PRESENTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre Química.

Orientador: Flavio Andre Pavan

Co-Orientador: Anderson Schwingel Ribeiro

Pelotas, 2013

Dados de catalogação na fonte:
(Marlene Cravo Castillo – CRB-10/744)

C173u Camacho, Eveline da Silva

Utilização de biomassas vegetais na remoção de
corantes presentes em soluções aquosas / Eveline da Silva
Camacho ; orientador Flavio Andre Pavan; co-orientador
Anderson Schwingel Ribeiro.- Pelotas,2013.-102f. : il. -
Dissertação (Mestrado) –Programa de Pós-Graduação em
Química. Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de
Alimentos . Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2013.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias

Prof. Dr. Hueder Paulo Moisés de Oliveira

Prof. Dr. Flavio Andre Pavan

Dedico esta dissertação aos meus pais e irmão.

AGRADECIMENTOS

Neste momento de meditação o qual busco as recordações dos dias que passaram até mesmo a voz dos pensamentos embarga. Pois percebo que existem muitos anjos participando da minha vida, me auxiliando e impulsionando na direção do progresso. Lembro-me daqueles dias difíceis os quais pensei, `Será que consigo?` E ao chegar em casa tenho a recepção mais calorosa e desinteressada que já experimentei, a qual nenhuma palavra é dita e sim traduzida em afetividade, em amor puro e simples. Sim, falo de um animal de estimação. E estes pequenos instantes fazem com que qualquer dúvida ou tristeza se anule. E como não falar do homem e da mulher que me geraram? Ele é a compreensão e o carinho cujas palavras e sabedoria me inspiraram, ela, a mulher mais determinada, generosa e abnegada que tive contato até hoje, e que sempre foi mãe, amiga e irmã em todos os momentos. Falando em irmão, não posso deixar de agradecê-lo por seus conselhos, carinho e paciência. Criatura ímpar em sua capacidade e conduta moral, a maior referência de determinação que tive até hoje. E a pesar de ter apenas um irmão biológico, Deus me deu alguns outros irmãos do coração, a estes que chamamos de amigos e que sempre souberam compreender a ausência que este momento me exigiu.

Amigos que estão perto, outros estão longe, mas independente da distância, se fizeram presentes em todos os momentos.

Agradeço também ao meu orientador, Flavio André Pavan, que soube me conduzir com muita competência nesses passos importantes de minha vida. E levo comigo a certeza de ter encontrado mais um amigo para levar pela vida.

Aos queridos IC's Nilton Gelos, Mariene Cunha e Vivian Branco, que participaram da execução do trabalho, o meu muito obrigado pela contribuição.

Agradeço sinceramente ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPel, que me acolheu e me deu condições para a execução deste trabalho, também a CAPES pela concessão de bolsa de mestrado. Aos professores, colegas e técnicos pela colaboração, incentivo e amizade.

Aos Professores que participaram da Banca, Prof. Dr. Hueder Paulo Moisés de Oliveira e Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias, pelas valiosas contribuições e por aceitarem o convite.

E por fim, agradeço àquele que me proporcionou tudo isso, o Criador e Sua criação. Que com perfeição me concedeu momentos difíceis para meu aprendizado e também estes regalos como a presença desses anjos na minha vida, além de outras alegrias e sucessos que serviram para me impulsionar. Tudo na medida certa.

"A mente intuitiva é uma dádiva sagrada e a mente racional é um servo fiel. Criamos uma sociedade que homenageia o servo e se esqueceu da dádiva." (Albert Einstein)

RESUMO

CAMACHO, Eveline S. Utilização de Biomassas Vegetais na Remoção de Corantes Presentes em soluções aquosas. 2013. 107f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Químicas, Farmacêutica e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Neste trabalho de dissertação biomassas in natura da semente de mamão formosa (*Carica papaya L*) e da romã (*Punica granatum*) foram preparadas, caracterizadas e aplicadas como adsorventes na remoção dos corantes catiônicos, Azul de metileno (AM) e Cristal violeta (CV) de solução aquosa. As biomassas in natura, foram caracterizadas pelas técnicas microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Termogravimetria (TGA), Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e titulometria. Efeitos de pH, tempo de contato e quantidade de adsorvente na capacidade de adsorção foram estudados. Estudos de equilíbrio foram obtidos por processo em batelada e os dados experimentais ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (Sips) e Redlich-Peterson. O modelo de isoterma que se adequou melhor aos dados experimentais foi o de Langmuir-Freundlich (Sips). A cinética de adsorção foi obtida através dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. O modelo de pseudo-segunda ordem melhor descreve os processos de adsorção sugerindo o processo de quimiossorção. A capacidade máxima de adsorção do corante AM na biomassa da Romã foi de 68.42 mg g^{-1} e para o corante CV na foi de 54.33 mg g^{-1} na biomassa da semente de mamão formosa. Os resultados obtidos mostram que as biomassas in natura da romã e da semente de mamão formosa podem ser usadas como adsorventes alternativos na remoção dos corantes azul de metileno e cristal violeta de solução aquosa a temperatura de 25°C .

Palavras-chaves: Adsorção; Biomassa; Cinética; Equilíbrio; Casca de Romã; Semente de Mamão.

ABSTRACT

CAMACHO, Eveline S. Utilização de Biomassas Vegetais na Remoção de Corantes Presentes em soluções aquosas. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Químicas, Farmacêutica e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

In the present work, biomass of papaya's seeds (*Carica papaya L*) and Pomegranate peel (*Punica granatum*) were prepared, characterized and applied as adsorbent in order to remove the cationic dyes, methylene blue (MB) and crystal violet (CV) of aqueous solution. The biomasses in natura were characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy Fourier transform (FT-IR), thermal gravimetric analysis (TGA), adsorption and desorption isotherms of nitrogen, ph effects, contact time, dosage of adsorbent and adsorption capacity were studied. A Chemical equilibrium study was obtained by batch process and the experimental data were tuned to models Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (Sips) and Redlich-Peterson models. The isotherm model that suited best was the Langmuir-Freundlich (Sips). The kinetic of adsorption was obtained through the models pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich. The pseudo-second order model describes better the adsorption process, indicating Chemisorption. For the AM dye, the maximum adsorption capacity in the pomegranate peel was 68,42 mg g⁻¹ and on the crystal violet was of 54,33 mg g⁻¹ in papaya seed. The results show that the in natura biomass of pomegranate peel and papaya seed can be used as alternative absorbents in removing the dye methylene blue and crystal violet aqueous solution at 25 ° C.

Keywords: Adsorption; Biomass; Kinetics; Equilibrium; Pomegranate Peel; Papaya Seed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fórmula estrutural do corante catiônico Azul de Metileno.....	9
Figura 2	Fórmula estrutural do corante catiônico Cristal Violeta.....	10
Figura 3	Morfologia do mamão formosa (<i>Carica papaya L.</i>).....	26
Figura 4	Estrutura morfológica da Romã (<i>Punica granatum L.</i>).....	28
Figura 5	Etapas envolvidas no preparo das biomassas <i>in natura</i> da romã e da semente de mamão formosa.....	30
Figura 6	Principais etapas envolvidas no trabalho proposto.....	36
Figura 7	Processo em batelada a 25°C utilizada nos estudos de adsorção.....	39
Figura 8	Determinação do PCZ da BSMF.....	41
Figura 9	Espectros na região do infravermelho (a) BSMF <i>in natura</i> antes da adsorção e (b) após adsorção do CV.....	43
Figura 10	Micrografias eletrônicas de varredura da (A) BSMF <i>in natura</i> e (B) BSMF após adsorção do corante CV.....	45
Figura 11	Curva termogravimétrica da BSMF em N ₂	46
Figura 12	Influência do pH na adsorção do corante CV na BSMF.....	47
Figura 13	Efeito da dosagem de BSMF.....	49
Figura 14	Influência do tempo de contato e da concentração inicial de	

	CV. Condições pH = 8,0 , dosagem de BSMF 0,6 g e temperatura de 25 °C.....	50
Figura 15	Estudos cinéticos de adsorção do CV na superfície da BSMF....	52
Figura 16	Isotermas de equilíbrio.....	56
Figura 17	Estudo de dessorção.....	58
Figura 18	Ponto de Carga Zero (PCZ) da BSMF.....	60
Figura 19	Espectros na região do infravermelho (A) BR antes da adsorção e (B) BR após adsorção do corante AM.....	62
Figura 20	Eletromicrografia eletrônicas de varredura da BR (A) antes e (B) após adsorção do corante AM.....	63
Figura 21	Influência do pH na adsorção do corante AM na BR.....	64
Figura 22	Influência da dosagem de adsorvente na adsorção do corante AM na BR.....	66
Figura 23	Influência do tempo de contato.....	67
Figura 24	Isotermas de adsorção.....	71
Figura 25	Estudo de dessorção.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Parâmetro de equilíbrio e tipos de isoterma de adsorção.....	21
Tabela 2	Revisão de alguns resultados publicados de capacidades de adsorção utilizando “adsorventes verdes” na remoção dos corantes cristal violeta e azul de metileno.....	24
Tabela 3	Propriedades físicas e químicas da BSMF.....	41
Tabela 4	Parâmetros cinéticos, condições ideais: temperatura fixada em 25°C, a dosagem de BSMF 0,6 g, o tempo de contato foi fixado em 60 min e o pH 8,0.....	52
Tabela 5	Parâmetros das isotermas de adsorção de CV por BSMF em condições ideais: temperatura foi fixada em 25°C, dosagem do adsorvente 0,6 g, o tempo de contato foi fixada em 60 min e o pH foi fixado em 8,0.....	56
Tabela 6	Propriedades físicas e químicas da Biomassa de Romã (BR).....	60
Tabela 7	Parâmetros cinéticos para o AM, usando a biomassa BR. Condições: a temperatura foi fixada em 25 °C, pH 8.0, dosagem de biomassa 0,6 g.....	68
Tabela 8	Parâmetros da isoterma de adsorção de AM em BR. Condições: temperatura fixa em 25 ° C, dosagem de BR 0,6 g, o tempo de contato foi fixado em 5 h, e o pH foi fixado em 8,0.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSMF – Biomassa de semente de mamão formosa

BR – Biomassa de romã

AM - Azul de Metileno

CV – Cristal Violeta

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

FT-IR – Espectroscopia vibracional na região de Infravermelho com transformada de Fourier

TGA – Análise Termogravimétrica

BET: Método de Brunuer, Emmet e Teller para a determinação de áreas superficiais

BJH – Método de Barret, Joyner e Halenda para a determinação de tamanho de poros

DL₅₀ - 50% da dose letal, relacionado à toxicidade de substâncias

DBO - demanda bioquímica de oxigênio

DQO - demanda química de oxigênio

C₀: concentração inicial de corante (mg L⁻¹)

q_t – quantidade de adsorbato adsorvido em qualquer tempo (mg g⁻¹)

q_e – quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g⁻¹)

k_f – constante da velocidade cinética de pseudo-primeira ordem (min⁻¹)

t – tempo (min)

k_S - constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) "

h_0 – taxa inicial de adsorção da equação de pseudo-segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

α - taxa inicial de adsorção da equação de Elovich ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

β - constante de Elovich relacionada a extensão da superfície de cobertura e também com a energia de ativação envolvida na quimiossorção (g mg^{-1})

K_L - constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1})

Q_m - constante relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1})

C_e - concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1})

R_L . parâmetro de equilíbrio de Langmuir

K_F constante de adsorção de Freundlich (mg g^{-1})

n - parâmetro empírico relacionado ao modelo de Freundlich e Langmuir-Freundlich (Sips)

K_s - constante de adsorção de Freundlich (L mg^{-1})

K_F – Constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg.g-1.(mg.L}^{-1}\text{)}^{-1/n}$].

Q_{\max} - capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

K_{RP} - constante de adsorção de Redlich-Peterson (L mg^{-1})

a_{RP} - coeficiente de afinidade (L mg^{-1})

g - parâmetro de heterogeneidade do modelo de Redlich-Peterson.

SUMÁRIO

Resumo

Capítulo I.....	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Justificativa.....	3
1.3. Objetivos.....	5
1.3.1. Objetivos Gerais.....	5
1.3.2. Objetivos Específicos.....	5
Capítulo II.....	7
2. Revisão Bibliográfica.....	7
2.1. Indústria Têxtil e Corantes.....	7
2.1.1. Corantes e o Meio Ambiente.....	8
2.2. Classificação dos Corantes.....	10
2.2.1. Corantes Aniônicos.....	10
2.2.2. Corantes Catiônicos.....	11
2.2.3. Corantes Reativos.....	11
2.2.4. Corantes Diretos.....	11
2.2.5. Corantes Dispersivos.....	11
2.2.6. Corantes a cuba.....	12
2.2.7. Corantes de Enxofre.....	12
2.2.8. Pré-metalizados.....	13
2.3. Métodos Usuais Empregados no Tratamento de Efluentes Contendo Corantes.....	13
2.3.1. Processo de Coagulação.....	14
2.3.2. Processo de Filtração.....	14
2.3.3. Processo de Troca-iônica.....	15

2.3.4. Processos Eletroquímicos.....	15
2.3.5. Processo biológico.....	16
2.3.6. Processo de Adsorção.....	16
2.4. Cinética do Processo de Adsorção.....	18
2.5. Modelos de Isotérmas de Adsorção.....	20
2.5.1. Modelo de Langmuir.....	20
2.5.2. Modelo de Freundlich.....	21
2.5.3. Modelo de Langmuir-Freundlich (Sips).....	21
2.5.4. Modelo de Redlich-Peterson.....	22
2.6. Uso de Biomassa Vegetal como Adsorventes na Remoção de Corantes de Águas.....	23
2.7. Biomassa da semente do mamão formosa (<i>Carica papaya L.</i>).....	25
2.8. Biomassa da Romã.....	27
Capítulo III.....	29
3.1. Reagentes e Soluções.....	29
3.2. Coleta e Preparo dos Materiais Adsorventes a Base de Biomassa Vegetal.....	29
3.3. Técnicas Usuais de Caracterização de Materiais.....	31
3.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	31
3.3.2. Análise Termogravemétrica (TGA).....	31
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.3.4. Titulação de Boehm.....	33
3.3.5. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio BET.....	34
3.3.6. Análise elementar.....	34
3.3.7. Determinação do Ponto de carga zero (PCZ).....	35
3.4. Estudos de Adsorção em batelada dos corantes Azul de metileno e Cristal violeta nas biomassas in natura da romã e da semente de mamão formosa.....	36
3.5. Estudos de dessorção.....	38
Capítulo IV.....	40
4.1. Caracterização da biomassa da semente de mamão formosa (BSMF).....	40
4.1.1. Área Superficial Específica, Ponto de Carga Zero (PCZ) e Análise	

Elementar.....	40
4.1.2. Análise de FT-IR.....	42
4.1.3. Análise MEV.....	44
4.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	45
4.2. Estudos de Adsorção do corante CV na BSMF.....	46
4.2.1. Influência do pH e da quantidade da BSMF na adsorção do corante CV.....	46
4.2.2. Influência do tempo de contato e da concentração inicial de corante.....	49
4.3. Estudos cinéticos de adsorção.....	51
4.4. Estudos de Equilíbrio.....	54
4.5. Estudo de Dessorção e Reuso da BSMF.....	57
4.6. Proposição de Mecanismo de Adsorção do CV na BSMF.....	58
4.7. Caracterização da Biomassa da romã (BR).....	59
4.7.1. Porosidade, Ponto de Carga Zero (PCZ) e Análise Elementar.....	59
4.7.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	61
4.7.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	63
4.8. Estudos de Adsorção.....	63
4.8.1. Efeitos da acidez na adsorção de AM.....	63
4.8.2. Influência da dosagem de BR na remoção de corante AM.....	65
4.8.3. Influência do Tempo de Contato.....	66
4.9. Estudo de Equilíbrio.....	68
4.9.1. Estudo de dessorção.....	71
Capítulo V.....	73
5. Conclusões.....	73
Referências	76

CAPÍTULO I

1. Introdução

Podemos dizer que a água é hoje, um fator de preocupação mundial e tem suscitado debates fervorosos e acalorados em diferentes estratos sociais, religiosos e organizações estatais, apesar de ser por muitos considerado um bem público de caráter infinito para a vida humana, vegetal e animal.

Essa preocupação com a água não está intimamente relacionada com as catástrofes ambientais decorridas nos últimos tempos, mas sim decorre da conscientização de que, apesar de cobrir 2/3 da superfície terrestre o volume de água doce disponível é considerado insignificante, pois essa quantidade abarca na sua maior parte as geleiras eternas, as águas subterrâneas, os pântanos e as geadas, o que nos resta é um percentual muito pequeno de água doce disponível que contemplam os rios e lagos.

O aumento da população mundial, o consumo excessivo associado ao elevado grau de desperdício e a poluição gerada pela atividade humana e industrial fizeram da água um bem público finito em curto prazo. Diante desse cenário a escassez de água no mundo é algo factível para as futuras gerações.

O estado físico e a qualidade da água ditam as possibilidades de aproveitamento para o seu uso em específico. Baseando-se nessa premissa, a condição qualitativa é restritiva, ou seja, não bastam grandes quantidades de águas em determinado lugar, mas sim, a qualidade compatível dessa água para que

possamos usá-la para nossos anseios. Essa condição aplica-se perfeitamente no caso de águas para o abastecimento humano.

Atender a demanda crescente de recursos hídricos evitando a degradação dos ecossistemas constitui um desafio complexo que requer respostas viáveis segundo critérios econômicos, sociais e ambientais.

Dentre as fontes potencialmente poluidoras dos recursos hídricos está a agricultura, águas das chuvas, esgoto doméstico e as indústrias. Cada uma dessas fontes poluidoras lançam diferentes contaminantes em águas.

O impacto causado aos recursos hídricos pela atividade industrial tem provocado índices de poluição alarmantes, principalmente em países menos afortunados e/ou países onde a conscientização é ainda tênuem com certa desimportância com o uso sustentável desse bem finito.

A indústria contamina as águas através dos despejos de seus efluentes não adequadamente tratados nos rios e lagos. Essa prática muitas vezes é realizada de forma clandestina a fim de evitar punições pelos órgãos ambientais reguladores. Dentre os potenciais contaminantes presentes nos efluentes industriais temos os detergentes, metais pesados, desinfetantes, derivados do petróleo e os corantes.

A atividade têxtil vem se expandindo no mundo todo a passos largos por questões óbvias, o acentuado crescimento populacional. Para atender as demandas humanas, essas indústrias geram anualmente grandes volumes de efluentes contendo moléculas de corantes com diferentes graus de toxicidade.

A presença de corantes em águas é por questões racionais, indesejável. E esteticamente falando, as águas contaminadas por esse tipo de composto são identificadas facilmente a olho nu mesmo quando em baixas concentrações, dificultando o processo fotossintético por impedir a penetração solar no meio aquático onde se encontra (Salleh, 2011). Do ponto de vista toxicológico essa classe de compostos apresentam características perigosas aos organismos vivos, devido a sua alta toxicidade e baixa degradabilidade. Além disso, muitos corantes são considerados carcinogênicos e / ou mutagênicos aos organismos vivos.

Vários processos para a remoção de corantes de águas têm sido apresentados e bem discutidas na literatura cada qual com os seus méritos e deméritos. Dentre eles temos a como, por exemplo, os processos eletroquímicos, biológicos, extrações líquido-líquido, oxidação, e a adsorção. O processo de adsorção tem sido extensivamente utilizado para a remoção de moléculas de corante a partir de diferentes tipos de água, devido a principalmente as suas facilidades operacionais. Vários adsorventes têm sido usados na adsorção de poluentes de águas dentre eles estão silicatos, materiais celulósicos, óxidos inorgânicos, carvão ativado dentre outros.

O presente estudo propõe o uso de adsorventes verdes, a semente do mamão formosa e a casca do romanzeiro como adsorventes alternativos no processo de adsorção com vistas à remoção dos corantes cristal violeta (CV) e azul de metileno (AM) de solução aquosa. A adsorção foi realizada pelo procedimento em batelada a temperatura ambiente. Estudos de equilíbrio e cinéticos dos processos de adsorção foram realizados.

1.2 Justificativas

A presença de corantes em águas traz muitos malefícios à vida em geral, portanto, mostra-se de suma importância a remoção desses compostos de efluentes líquidos antes de atingirem os mananciais hídricos. Para tal faz-se necessário a utilização de tratamentos de efluentes eficientes que possam garantir um meio ambiente sustentável.

O processo de adsorção tem sido amplamente utilizado na remediação de corantes de águas por algumas vantagens importantes dentre elas destacam-se a alta eficiência de remoção e o baixo custo operacional. Historicamente o adsorvente mais empregado nos processos de adsorção de corantes de soluções aquosas tem sido o carvão ativado. O carvão ativo é considerado um dos mais eficientes adsorventes que se conhece para esse propósito. Apesar do seu emprego já consolidado em processos de adsorção em muitas situações o seu emprego torna-se inviável por questões puramente econômicas. O custo elevado na obtenção do

carvão ativo é responsável por onerar o processo e, assim, impossibilitar o uso de excelente adsorvente em larga escala. Em se tratando de países em desenvolvimento como o Brasil, esse cenário é factível uma vez que não se dispunha de grandes investimentos no setor industrial para viabilizar o uso desse adsorvente em processos de remediação.

A questão econômica restritiva quanto ao uso do carvão ativo em processos de remediação de águas impulsionou significativamente a busca por adsorventes alternativos de baixo custo que pudessem apresentar eficiência similar ou até mesmo superior ao carvão ativo.

Uma classe de materiais conhecida como “adsorventes verdes” ou bioadsorventes ou biossorventes tem sido foco de inúmeros estudos científicos envolvendo processos de adsorção e remediação de corantes de águas. Os adsorventes verdes englobam toda a biomassa existente seja ela viva ou morta.

Existem diversas vantagens em se utilizar os adsorventes verdes, como por exemplo: a fácil obtenção; não carecer de insumos químicos para sua utilização; podem ser reaproveitados após a adsorção; possuir normalmente origem regionalizada, consistindo basicamente de resíduos agrícolas e/ou industriais e neste caso, não incluindo um valor agregado, e por fim, são fontes renováveis, o que garante o seu abastecimento. O uso de adsorventes verdes mostra-se economicamente viável, tornando o que para a agroindústria é um resíduo, em insumo importante para o tratamento de efluentes.

Frente ao cenário exposto, o presente trabalho de dissertação propõe a utilização da biomassa da semente de mamão formosa e da biomassa da casca da romã como adsorventes na remoção dos corantes, cristal violeta e azul de metileno de solução aquosa.

Dessa forma, o trabalho busca a partir do uso desses adsorventes verdes apresentar uma tecnologia inovadora na remoção dos corantes cristal violeta e azul de metileno de solução aquosa uma vez que até o presente momento não temos relatos na literatura científica mundial do uso desses adsorventes para tais propósitos. Temos a intenção ainda com esse trabalho, de contribuir de alguma forma para viabilizar a conexão desse estudo com outras importantes áreas do

conhecimento como ciências dos materiais, ciências do meio ambiente, hidrologia, entre outras, permitindo assim a busca pela sustentabilidade.

1.3 Objetivos

1.3.1. Objetivo Geral

O presente estudo tem como objetivo principal usar adsorventes verdes oriundos da biomassa vegetal para a remoção de corantes industriais de soluções aquosas. As propriedades absortivas das biomassas da semente do mamão formosa e da casca da romã formam investigadas na remoção dos corantes industriais, cristal violeta e azul de metileno de solução aquosa à temperatura ambiente através do método de batelada de adsorção.

1.3.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Caracterizar as biomassas vegetais através de técnicas como Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, Análise Termogravimétrica, Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e Microscopia eletrônica de varredura no propósito de observar as características físicas e químicas dos adsorventes.
- Investigar experimentalmente as capacidades absortivas dos novos adsorventes na remoção dos corantes catiônicos, cristal violeta e azul de metileno de solução aquosa pelo método de batelada e estabelecer as condições ideais de adsorção como: efeito de pH da solução, dosagem de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial de corante.
- Formatar os resultados experimentais de adsorção obtidos, através de modelos matemáticos de isotermas de adsorção usando-se as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich (Sips), com obtenção das isotermas.

- Realizar estudos cinéticos de adsorção, variando tempo de permanência adsorvente/adsorbato obtendo-se valores de constantes para os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich (quimiossorção).

CAPÍTULO II

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Indústrias Têxteis e Corantes

A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é enorme. A tecnologia moderna no tingimento consiste em várias etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (Guaratini, 2000).

A importância dos corantes para a civilização humana data de séculos (Guaratini, 2000). Os corantes são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo (Rafatullah, 2000; Arami, 2005; Crini, 2006). Como consequência da alta demanda desses compostos, estima-se que, aproximadamente 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são utilizados industrialmente representando um consumo estimado em cerca de 27.000 toneladas/ano somente aqui no Brasil. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (Guaratini, 2000).

A indústria têxtil caracteriza-se pelo alto consumo de água, além de ser um dos maiores produtores de efluentes coloridos que se conhece. As águas das operações de enxagues e tinturas contêm grandes quantidades de corantes que não

se fixaram às fibras, produzindo efluentes com intensa coloração. A cor, a estabilidade e a natureza não biodegradável dos corantes representam sérios problemas para o meio ambiente e sem dúvida, para o ser humano (Faria, 2004).

A descoberta de corantes sintéticos reduziu drasticamente o uso de corantes naturais, devido ao seu baixo custo de produção, cores mais brilhantes, maior resistência a fatores ambientais e fácil aplicação. Por conseguinte, o uso de corantes sintéticos em diferentes segmentos industriais tem crescido significativamente (Guaratini, 2000). Corantes ditos sintéticos são na sua maioria considerados agentes potencialmente tóxicos (Frijters, 2006).

2.1.1. Corantes e o Meio Ambiente

Quando de forma imprudente, os efluentes contendo corantes na sua composição são introduzidos no meio ambiente, sem tratamento adequado para mitigar a presença desses compostos, o risco de poluição do ecossistema é factível (Bhatnagara, 2010). A primeira característica a ser observada é a poluição visual conferida pela presença desses compostos, alterando a coloração do meio onde se encontra, pois com a presença em torno de 1 ppm de corantes em efluentes, torna-se possível a constatação de sua presença a olho nu. Esta coloração quando presente em águas interfere em processos vitais aos seres vivos presente em biotas contaminadas, como a inibição do processo fotossintético, visto que a penetração de luz é reduzida pela presença de coloração em águas. (Arami, 2005; Saeed, 2010; Kumar, 2011).

Estudos científicos têm revelado que algumas classes de corantes, principalmente azo corantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos quando ingeridos (Kunz, 2002; Crini, 2006), além de causar irritação nas vias aéreas e na pele quando em contato externo. De acordo com a análise de toxicidade oral de corantes, medido através 50% da dose letal (DL_{50}) apenas um número reduzido de corantes apresenta toxicidade aguda ($DL_{50}<5g/kg$) e são particularmente encontrados nas classes de azo corantes e corantes catiônicos (Guaratini, 2000).

Os azo corantes solúveis em água tem mostrado em ensaios biocinéticos que quando administrados oralmente, são metabolizados na microflora intestinal e rapidamente excretados. A via de reação de corantes menos solúveis pode ocorrer no fígado formando conjugados solúveis em água e posteriormente sendo reduzidos por bactérias presentes na flora intestinal, para então serem excretados. Os riscos crônicos estão relacionados com o grupo funcional azo aromático como cromóforo. A biotransformação desses corantes pode formar aminas, benzidinas e outros intermediários potencialmente carcinogênicos. Pelo menos 3000 azo corantes foram catalogados como carcinogênicos. Países menos desenvolvidos como Brasil, México, Índia e Argentina não cessaram completamente a produção desses corantes.

Com relação aos corantes catiônicos estudados nessa dissertação, o corante Azul de metileno e o corante Cristal violeta, ambos, com base em estudos científicos apresentam efeitos toxicológicos.

O corante catiônico, azul de metileno, AM, (Fig. 1) quando da sua ingestão via oral produz uma sensação de queimação e pode causar náuseas, vômito, diarreia e gastrite. Dependendo da concentração de corante ingerida, dores abdominais, no peito e cabeça são mais intensificadas acompanhadas de sudorese profusa, confusão mental, micção dolorosa, e metemoglobinemia.

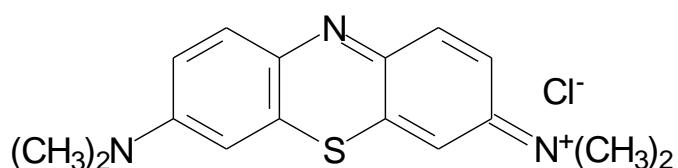


Figura 1. Fórmula estrutural do corante catiônico Azul de Metileno.

O corante catiônico, cristal violeta, CV, (Fig. 2), quando ingerido pode causar irritação do trato respiratório, vômitos, diarreia, dores de cabeça e tonturas. Exposição em longo prazo pode provocar danos nas membranas mucosas e do trato gastrointestinal (Ofomaja, 2008).

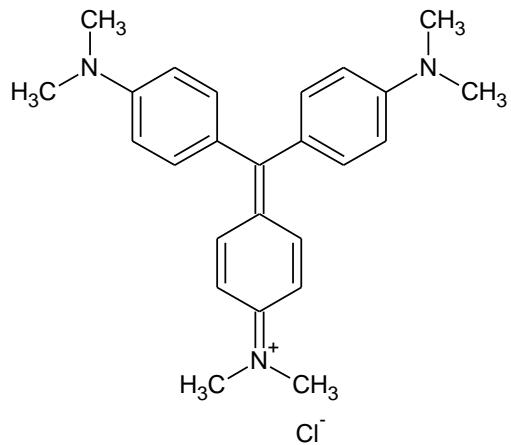


Figura 2. Fórmula estrutural do corante catiônico cristal violeta

2. 2. Classificação dos Corantes

Os corantes apresentam normalmente composições químicas complexas e sua classificação pode ser de acordo com o método de aplicação que é a principal classificação adotada, porém também podem ser classificados pela estrutura química e pela solubilidade. As principais classes de corantes são relatadas abaixo. (Guaratini, 2000)

2.2.1 Corantes Aniônicos

Os corantes anionicos, também conhecidos como corantes ácidos dependem da existência de um íon negativo, caracterizam-se por formar ligações iônicas com a estrutura positiva existente na fibra a ser colorida. Devido a sua característica iônica, também são solúveis em água. Esses compostos participam das mais variadas classe de corantes (Amran, 2011; Demirbas, 2009).

2.2.2. Corantes Catiônicos

São amplamente utilizados no tingimentos de acrílicos, lã, nylon e seda. Esses corantes são chamados também de corantes básicos, pois possuem a presença de um íon positivo capaz de formar ligações iônicas com grupos negativos presentes na fibra a ser colorida. Esses corantes apresentam estruturas químicas diferentes tendo como base grupos aromáticos substituintes. Esse tipo de corante é considerado tóxico, e pode causar efeitos como dermatite alérgica, irritações, mutações e câncer (Amran, 2011; Demirbas, 2009).

2.2.3. Corantes Reativos

São corantes contendo um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com os grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com os grupos aminos das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoestilsulfonila como grupos reativos. Nesse tipo de corante a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Esse grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo se opera através de ligações de maior intensidade (Demirbas, 2009; Guaratini, 2000).

2.2.4. Corantes Diretos

Este grupo de corante caracteriza-se como compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de

Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Essa classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo ou pré-transformados em complexos metálicos. A grande vantagem dessa classe de corantes é o alta fixação (alto rendimento) durante a aplicação e consequentemente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito (Demirbas, 2009; Guaratini, 2000; Gupta, 2009).

2.2.5. Corantes Dispersivos

Constitui uma classe de corantes insolúveis em água que possuem agentes dispersantes com longas cadeias, que normalmente ajudam a estabilizar a suspensão do corante sendo utilizado para fibras hidrofóbicas em dispersão aquosa. Essa classe de corante é utilizada principalmente para tintura de fibras sintéticas como o acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila (Demirbas, 2009; Guaratini, 2000; Gupta, 2009).

2.2.6. Corantes a cuba

É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, entre outros, regenera a forma original do corante sobre a fibra (Demirbas, 2009; Guaratini, 2000; Gupta, 2009).

2.2.7. Corantes de Enxofre

É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (- Sn -), os quais são altamente insolúveis em água. Esses compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. (Guaratini, 2000; Gupta, 2009) Embora formem um grupo relativamente pequeno de corantes, a boa lavagem, a solidez e o baixo custo fazem com que essa classe seja importante do ponto de vista econômico. (Gupta, 2009) Entretanto, esses corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos (Demirbas, 2009).

2.2.8. Pré-metalizados

São úteis principalmente para tintura de fibras proteicas e poliamidas. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os grupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras proteicas. A desvantagem ecológica desse tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal nas águas de rejeito (Demirbas, 2009; Guaratini, 2000; Gupta, 2009).

2.3 Métodos Usuais Empregados no Tratamento de Efluentes Contendo Corantes

O uso de corantes sintéticos nas linhas de produção da indústria têxtil é cada vez mais frequente, devido a sua boa fixação e resistência a biodegradabilidade. (Saeed, 2010). Como consequência o efluente produzido por esse setor mostra-se de difícil tratamento, necessitando assim, de uma combinação de vários métodos de tratamentos, afim de que o efluente pós tratamento se enquadre dentro das regras e leis que controlam o descarte e reuso desse tipo de efluente líquido (Mezohegyi, 2012).

Diversas são as técnicas utilizadas para essa finalidade, porém não existe uma regra para a escolha dos tratamentos a serem utilizados. Entretanto existem técnicas preferidas para o tratamento de efluentes contendo corantes, pois apresentam uma maior eficiência nesse caso. Nos parágrafos seguintes estão descritos, alguns processos mais empregados na remediação de águas contendo moléculas de corantes e pigmentos.

2.3.1. Processo de Coagulação

Esse método de tratamento consiste na aplicação de agentes coagulantes capazes de aglomerar os poluentes existentes nas águas residuais, desequilibrando suas cargas e sendo atraídos entre si por forças eletrostáticas, formando flocos de maiores dimensões. É utilizado para aumentar a remoção de sólidos totais em suspensão (cor) e/ou dissolvidos (turbidez). (Zahrim, 2011) Reduz também a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e a população bacteriana que possa ocorrer no efluente. Essa operação é normalmente considerada como um pré-tratamento que objetiva o condicionamento do despejo ao tratamento subsequente. (Semerjian, 2003) (Robinson, 2001) Os coagulantes mais comuns são à base de Al^{3+} , Ca^{2+} ou Fe^{2+} , também são comuns nesse tipo de tratamento alguns polímeros sintéticos. O tratamento químico possui alta eficiência em se tratando de efluentes têxteis, porém uma grande desvantagem desse processo é a formação de grande quantidade de lodos contendo além dos contaminantes provenientes do efluente, também a presença dos agentes químicos (metais em sua maioria) adicionados nessa etapa (Robinson, 2001; Gupta, 2009; Zahrim, 2011; Allegre, 2006).

2.3.2. Processo de Filtração

O objetivo do processo de filtração é a separação de um sólido de um líquido que o carreia. Em todos os tipos de filtração, a separação se realiza pela passagem

forçada através de uma membrana porosa ou leito, onde as partículas ficam retidas nos poros e acumulam-se (Robinson, 2001; Foust, 1982). A filtragem aplicável ao tratamento de efluentes são a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Cada tipo de membrana possui uma função específica no tratamento de águas residuais. A microfiltração acaba por não ser de grande utilidade para efluentes contendo corantes, pois seus poros possuem dimensões maiores que o desejável. A ultrafiltração e a nanofiltração costumam obter melhores resultados para efluentes têxteis. Porém, exigem altas pressões de operação, apresentam alto consumo de energia, e um tempo de vida útil da membrana relativamente curto. A osmose reversa força a passagem da água por uma membrana impermeável a maior parte dos poluentes. Essa membrana possui uma maior eficiência em barrar sais do que compostos não iônicos, ácidos e bases fracas e moléculas orgânicas de baixo peso molecular. A osmose reversa tem sido utilizada com sucesso no tratamento de águas residuais contendo corantes (Gupta, 2009; Robinson, 2001; Allegre, 2006).

2.3.3. Processo de troca iônica

O processo de troca-iônica aplicado ao tratamento de efluentes consiste na remoção de íons indesejáveis, que são submetidos a uma quantidade equivalente de espécies iônicas que apresentam um menor potencial de perigo, presente em uma matriz sólida insolúvel. É conveniente imaginar a resina trocadora como um gel homogêneo através do qual se distribui uma rede de cadeias hidrocarbonícas. Ligados a estas cadeias estão grupos iônicos que são imóveis. As cargas desses grupos iônicos são estabilizadas pelas cargas opostas de íons difusíveis (Robinson, 2001; Foust, 1982)

2.3.4. Processos eletroquímicos

A tecnologia eletrolítica de tratamento de efluentes aplica o mesmo princípio físico-químico do processo tradicional de floculação/coagulação que transformam

impurezas em flocos sólidos formando duas fases distintas, e assim possibilitando a separação do efluente líquido tratado do resíduo sólido. Porém, em lugar de produtos químicos, capazes de desestabilizar as cargas das impurezas contidas no efluente, são introduzidos eletrodos de ferro ou alumínio no qual é aplicada uma corrente elétrica alterando o estado de oxidação das impurezas impondo assim reações de oxirredução (Foust, 1982). A capacidade de remoção de cor por este método é alta, porém tem como grande desvantagem o alto consumo de energia elétrica e a formação de lodos tóxicos com presença de metais pesados e organoclorados, devido à oxidação indireta (Gupta, 2009; Robinson, 2001; Allegre, 2006).

2.3.5. Processo biológico

O tratamento biológico de efluentes industriais tem como objetivo remover a matéria orgânica dissolvida ou em suspensão, através da transformação destas em sólidos sedimentáveis, flocos biológicos ou gases. (RAMALHO, 1991) O tratamento biológico é mais comum e difundida técnica usada no tratamento de águas residuais com corantes (Barragan, 2007; Bromley-Challenor , 2000; Frijters, 2006). Um grande número de espécies pode ser utilizado para a descoloração de águas residuais e se dividem em dois grupos: aeróbios (na presença de oxigênio) e anaeróbio (na ausência de oxigênio). Tendo como grandes vantagens o baixo custo de operação e a alta capacidade de mineralização de produtos como aminas incolores provenientes da degradação de corantes azo. Embora a tecnologia de biorremediação tenha competitividade econômica e seja apropriada a diversos tipos de corantes, esse tipo de tratamento oferece pouca flexibilidade no projeto de operação, exigindo um grande espaço físico e um tempo de residência alto nos biorreatores. O que torna esse tipo de operação incapaz de ser utilizado de forma contínua (Gupta, 2009; Robinson, 2001; Allegre, 2006).

2.3.6. Processo de adsorção

Entre os diferentes processos de tratamento de água disponíveis, a adsorção é considerada a melhor opção, por causa da conveniência, facilidade de operação e simplicidade do projeto. Além disso, esse processo pode remover ou ao menos minimizar diversos tipos de diferentes poluentes, portanto, possui uma maior aplicabilidade no controle de poluição da água (Amran, 2011; Gupta, 2009; Bhatnagar, 2010; Arami, 2005; Chaves, 2008)

Adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância, na interface de duas fases, tais como sólido e líquido ou sólido e gás. A substância que se acumula na interface é chamada de adsorbato, e o sólido onde a adsorção ocorre é chamado adsorvente e o processo de remoção das partículas das paredes do adsorvente chama-se dessorção (Atkin, 2003). A migração desses componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for essa superfície, maior será a eficiência da adsorção.

Na superfície das substâncias potencialmente adsorventes, há forças em desequilíbrio, ou grupos funcionais que possibilitam a interação com o adsorbato de interesse, que são os responsáveis pela adsorção. No caso em que a adsorção se dá por forças de van der Waals, é chamado de adsorção física ou fisiosorção. Por outro lado, dependendo do tipo de adsorvente utilizado, podem ocorrer ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, esse tipo de processo é chamado químiosorção (Gupta, 2009). O processo de adsorção ocorre basicamente em três etapas:

- *Primeira etapa:* transporte do adsorbato do seio da fase fluida até a vizinhança imediata da superfície externa do adsorvente. Essa transferência resulta de um processo de difusão molecular e a força motriz responsável por esse transporte se deve ao gradiente de concentração entre a solução e as proximidades do sólido adsorvente;
- *Segunda etapa:* transferência do adsorbato do exterior da partícula, ao interior de seus poros. Esse processo também é resultado da difusão molecular no meio, também motivado pelo gradiente de concentração como força motriz;

- *Terceira etapa:* Etapa de adsorção propriamente dita trata-se da fixação do adsorbato na superfície do adsorvente (paredes e poros). Nessa etapa, o adsorvente e o adsorbato encontram-se suficientemente próximos para que existam interações entre os mesmos, essa etapa é muito rápida e normalmente não influencia no tempo do processo global.

O processo de adsorção é fortemente influenciado por uma série de fatores, e diante da possibilidade de estudos, deve-se levar em consideração:

- A natureza dos grupos estruturais da superfície sólida: Se contiver cargas em desequilíbrio em sua superfície ou não, se a macromolécula constituem grupamentos apolares ou polares e a natureza dos átomos que constituem os sítios ativos;
- Estrutura molecular do adsorbato a ser adsorvido: Se é iônico ou não iônico, e se o grupo hidrofóbico é longo ou curto, de cadeia reta ou ramificada, alifáticos ou aromáticos;
- As condições da fase aquosa. Seu pH, a presença ou não de eletrólitos, a presença de quaisquer aditivos tais como solutos polares de cadeia curta (álcool, ureia, etc.) e a temperatura (Rosen, 2004; Atkin, 2003).

Outros fatores como a interação adsorvente/corante, superfície do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura e tempo de contato influenciam na eficiência do processo de adsorção e portanto, devem ser considerados e estudados.

2.4 Cinética do Processo de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção é uma ferramenta importante para obter informações valiosas sobre os mecanismos de reação envolvidos.

Existem muitos modelos desenvolvidos para a obtenção dos parâmetros intrínsecos das velocidades de adsorção. Um dos modelos tradicionalmente

utilizados é o modelo de Lagergren, cuja cinética de adsorção pode ser descrita pelo modelo não linear de pseudo primeira ordem, que segue:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_f t)] \quad (1)$$

onde q_e e q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de adsorbato adsorvida no equilíbrio e em qualquer tempo t (min) e k_f (min^{-1}) é a constante de velocidade cinética de pseudo-primeira ordem (Fungaro, 2010). O modelo cinético de pseudo primeira ordem descreve adequadamente muitos processos adsorptivos, os quais, a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do adsorbato (Domingos, 2012).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é adequado para descrever sistemas que preveem uma relação não-linear entre a taxa de remoção e a concentração do adsorbato. Em especial quando a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea (Domingos, 2012; Hameed, 2008). A equação de pseudo-segunda ordem, descrita em sua forma não linear, com base no equilíbrio de adsorção e é expressa como:

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + q_e k_s t} \quad (2)$$

onde k_s é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), q_e e q_t são as quantidades de adsorbato adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min). A partir dos valores obtidos por k_s , pode-se calcular a velocidade de adsorção inicial h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) para $t \rightarrow 0$, como a seguir (Fungaro, 2010; Hameed, 2008):

$$h_0 = k_s q_e^2 \quad (3)$$

O modelo cinético de Elovich também prevê uma diminuição gradual da taxa de remoção do adsorbato com a concentração. Esse modelo é adequado para descrever o fenômeno de quimiossorção (Domingos, 2012). Depois de rearranjado e simplificado a equação de Elovich para o método não linear está expresso a seguir: (Hameed, 2008)

$$q_t = \frac{1}{\beta} (\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} (t) \quad (4)$$

Na equação de Elovich, q_t é a quantidade de adsorbato adsorvida em um determinado tempo (mg g^{-1}), α ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a velocidade inicial de adsorção e β (g mg^{-1}) é a constante de dessorção, também está relacionada com a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para quimiossorção (Domingos, 2012).

2.5 Modelos de Isotermas de Adsorção

2.5.1 Modelo de Langmuir

A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes aproximações:

- A adsorção é monomolecular;
- a superfície é energeticamente homogênea;
- e não existe interação entre as partículas adsorvidas (Radhika, 2006; Radhika, 2006).

A expressão que representa a equação de Langmuir é a seguinte:

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

onde K_L é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada (Lg^{-1}); Q_{\max} é uma constante relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}); C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente; outro parâmetro importante é o R_L (parâmetro de equilíbrio), que permite prever se a forma da isotermia de adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela equação (Semerjian, 2003):

$$R_L = \frac{1}{1+K_L Q_m} \quad (6)$$

Tabela 1: Parâmetro de equilíbrio e tipos de isoterma de adsorção

Fator de separação (R_L)	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

2.5.2. Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich se utiliza dos mesmos princípios do modelo de Langmuir, porém leva em consideração a formação de policamadas na superfície do adsorbato, e é descrito pela seguinte equação:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

onde K_F é a constante de Freundlich (mg g^{-1}) e n é um parâmetro empírico.

A constante de Freundlich relaciona-se com a capacidade de adsorção e a constante n , relaciona-se com a intensidade de adsorção. Valores de n na faixa de $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável.

2.5.3 Modelo de Langmuir-Freundlich (Sips)

A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich deu origem ao modelo de Langmuir-Freundlich (Sips), representado a seguir:

$$q_e = \frac{Q_{max} K_S C_e^{1/n}}{1 + K_S C_e^{1/n}} \quad (8)$$

onde q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração de adsorbato no equilíbrio ($\text{mg}^{-1} \text{L}$), K_s é a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich (Sips) (L mg^{-1}), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e $1/n$ é o parâmetro de heterogeneidade. Esse modelo quando em baixas concentrações, segue o comportamento de adsorção do modelo de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas, enquanto que em altas concentrações seguem o modelo de adsorção de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação. Quando o valor do parâmetro de heterogeneidade é 1, o modelo assume a equação de Langmuir; para $1/n > 1$, considera-se uma cooperatividade positiva e quando $0 < 1/n < 1$ se espera uma cooperatividade negativa de adsorção (Debrassi, 2011).

2.5.4 Modelo de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é uma isoterma empírica que incorpora três parâmetros (Hamdaoui, 2007). Ela combina elementos de ambos os modelos de equações de Langmuir e Freundlich, e o mecanismo de adsorção é um híbrido que não segue o modelo ideal de adsorção em monocamada. Redlich-Peterson é um modelo matemático utilizado para caracterizar processos de adsorção. É representada pela equação a seguir:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g} \quad (9)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1}), K_{RP} é a constante de adsorção de Redlich-Peterson (L mg^{-1}), a_{RP} é o coeficiente de afinidade (L mg^{-1}) e g é o parâmetro de heterogeneidade. Se o valor de g é igual a 1, a isoterma de Redlich-

Peterson é reduzida a de Langmuir e, quando o termo $a_{RP}C_e^g$ é muito maior que 1, o modelo aproxima-se da equação de Freundlich (Debrassi, 2011).

A escolha do melhor modelo cinético e de equilíbrio que descreve o comportamento da adsorção necessita de ferramentas estatísticas para realmente mostrar de fato que os modelos teóricos se aproximam dos dados experimentais. Assim sendo, função qui-quadrado, χ^2 foi utilizada para esse propósito. Os valores de χ^2 foram obtidos através da equação 10.

$$\chi^2 = \sum_i^n \frac{(q_{exp} - q_{model})^2}{q_{model}} \quad (10)$$

onde q_{model} e q_{exp} são as capacidades máximas de adsorção $mg\ g^{-1}$ teóricas e experimentais, respectivamente.

2.6 Uso de Biomassa Vegetal como Adsorventes na Remoção de Corantes de Águas

No processo de adsorção diferentes tipos de adsorventes têm sido empregados com sucesso dentre os quais, historicamente, destaca-se o carvão ativo. Outros materiais como óxidos metálicos, argilosilicatos, silicatos, resinas poliméricas, celulose entre outros também tem sido amplamente estudados e aplicados nesse propósito (Rafatullah, 2010; Bhatnagar, 2010; Chowdhury, 2010).

Materiais com propriedades sortivas oriundos da biomassa vegetal seja ela viva ou morta, tem motivado muito a comunidade científica quanto ao seu emprego como adsorventes alternativos aos adsorventes existentes em processos de remediação de águas contaminadas (Bhatnagar, 2010; Bhatnagar, 2010).

Os adsorventes a base de biomassa vegetal são designados de bioadsorventes (Feng, 2012), biosorventes (Barka, 2013) ou em alguns casos não muito comumente de “adsorventes verdes”. Quando do emprego de adsorventes

vegetais (biomassa) o processo de adsorção passa a chamar-se de biossorção (Yang, 2011) ou bioadsorção (Rocha, 2012).

São considerados materiais oriundos da biomassa vegetal, fibras e folhas, frutos e sementes, raízes de plantas, gramíneas, serragem etc. A composição química da biomassa vegetal é bastante variada devido a vários fatores como fatores regionais e ambientais. Na sua grande maioria esses materiais vegetais apresentam em sua composição compostos orgânicos como ácidos carboxílicos, COOH, aminas, NH₂, ésteres, ácidos pécticos, hidroxilos, OH, fibra bruta (celulose, hemicelulose e lignina) etc. que podem interagir tanto com espécies iônicas quanto espécies moleculares e, portanto, atuam como eficientes agentes extratores de potenciais contaminantes (Denga, 2011; Demirbas, 2009; Amran, 2011).

O uso de rejeitos agroindustriais ou domésticos como agentes extratores de potenciais poluentes de águas tem crescido vem crescendo acentuadamente. Esses rejeitos são econômicos, ecológicos, considerados abundantes, de baixo custo tornando viável o seu uso em processos de remediação em macroescalas (Bhatnagar, 2010).

Estudos recentes têm mostrado o grande potencial desses materiais como adsorvente, tanto *in natura*, quanto quimicamente modificados.

Tabela 2: Revisão de alguns resultados publicados de capacidades de adsorção utilizando “adsorventes verdes” na remoção dos corantes cristal violeta e azul de metileno.

Biomassa Utilizada	q _{máx} (mg g ⁻¹)	Corante	Referência
Casca de Toranja	254,16	CV	Saeed, 2010
Folhas de Jaqueira	43,39	CV	Saha, 2012
Resíduos de Gengibre	64,93	CV	Kumar, 2011
Semente de mamona	48	CV	Madhavakrishnan, 2009
Flores de coqueiro ativado – H ₃ PO ₄	60,42	CV	Senthilkumaar, 2006
Ativado – H ₂ SO ₄	85,84		
Fibra de Palmeira	78,9	CV	El-Sayed, 2011
Semente de Mamão	54,33	CV	Presente Estudo
Fibra de Palmeira	95,4	AM	El-Sayed, 2011
Casca de Amendoin	72,13	AM	Song, 2011
Folha de Lótus	221,7	AM	Han, 2011
Rama de Batata		AM	Gupta, 2011

Folhas	5,6		
Talos	4,1		
Casca de Pinhão		AM	Royer, 2009
In natura	252		
Ativado – H₂SO₄	529		
Casca de Nozes	7,81	AM	Brito, 2010
Casca de Maracujá Amarelo	44,70	AM	Pavan, 2008
Talos de Cenoura	19	AM	Kushwaha, 2011
Folhas de Cenoura	20,75		
Algas invasivas do Mar Mediterrâneo	5,23	AM	Cavas, 2008
Casca de Arroz	312,26	AM	Mckay, 1999
Casca de Madeira	914,58		
Teca	277,77		
Resíduos de Algodão	158,23		
Cabelo	323,68		
Carvão Betuminoso			
Folhas de Chá Usadas	300,052	AM	Hameed, 2009
Resíduos de Chá	85,16	AM	Uddin, 2009
Resíduos de Coco	70,92	AM	Hameed, 2008
Casca de Manga Moída	142,857	AM	Kumar, 2005
Casca de Banana	15,9	AM	Annadurai, 2002
Casca de Laranja	13,9		
Casca de Romã	68,42	AM	Presente Estudo

2.7. Biomassa da semente do mamão formosa (*Carica papaya L.*)

O mamoeiro (*Carica papaya L.*) é uma frutífera cultivada praticamente em quase todo o território nacional. O cultivo desta frutífera no Brasil apresentou um crescimento significativo nos últimos dez anos contabilizado um aumento de 151% na área colhida (de 16.012 ha em 1990 para 40.202 ha em 2000), e um acréscimo de 164% na quantidade produzida (de 642.581 em 1990 para 1.693.779 mil frutos em 2000) (Leite, 2011). Atualmente, o Brasil passou a ser o maior produtor mundial de mamão, correspondendo a 90% da produção mundial. O mamão é considerado uma das frutas mais populares do Brasil sendo produzido principalmente para o consumo de frutas secas, sucos ou na produção de doces (Silva, 2009; Alves, 2003). A produção nacional é composta basicamente por dois grupos: "Formosa" e "Havaí", sendo este ultimo comercializado tanto no mercado interno como externo. O grupo "Formosa" (Fig. 3), por sua vez era destinado principalmente ao mercado

interno. Porém nos últimos anos vem apresentando tendência crescente para a exportação.(Fernandes, 2010) É um fruto muito popular entre os consumidores pelo seu alto teor de açúcar, vitamina C, e carotenoides e também por seu aroma agradável (Jiao, 2010). Por ser um fruto bastante popular seu consumo anual é bastante significativo o que gera grandes volumes de sementes que são geralmente na maioria dos casos descartada no meio ambiente.

Pode-se dizer com isso que a semente de mamão formosa é uma biomassa abundante e de fácil obtenção, tornando interessante o estudo do uso dessa biomassa como material adsorvente (biossorvente) alternativo aos adsorventes já existentes para remoção de corantes presentes em meio aquoso. Outro fator que nos motivou bastante no uso da biomassa da semente de mamão formosa foi o fato de que estudos envolvendo a utilização de sementes de papaia para a remoção de corantes da fase aquosa ainda são escassos na literatura científica mundial.

De maneira geral, as sementes de mamão, no caso do mamão formosa usadas nesse trabalho de dissertação apresentam na sua composição além lipídeos, fibras (celulose, lignina e pectina), carboidratos e proteínas, também ésteres, cetonas, fenóis, ácidos carboxílicos, aminas e amidas. Estudos mostram que materiais que apresentam tais grupos orgânicos na sua composição química são, potencial hábeis para sorver de espécies iônicas e moleculares de solução aquosa. A biomassa de semente de mamão formosa usada foi denominada de BSMF.

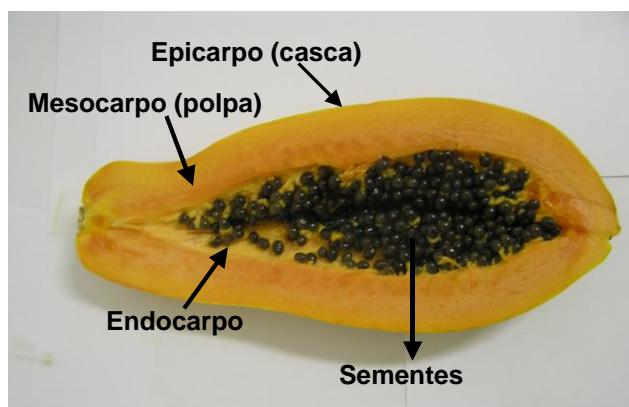


Figura 3: Morfologia do mamão formosa (*Carica papaya L.*).

2.8. Biomassa da romã

A romã (*Punica granatum L.*) é uma fruta originária da região do Oriente Médio incluindo o Irã, Afeganistão e norte da Índia sendo cultivada em toda região do Mediterrâneo, Ásia, África e Europa e inclusive no Brasil (Noormohammadi, 2010). Os frutos da romã (Fig. 4) são constituídos basicamente de uma porção denominada de baga globulosa, de casca coriácea de coloração amarelada ou avermelhada com manchas escuras, com sementes cobertas por tegumentos espessos.

O fruto da romã tem sido muito utilizado para fins fitoterápicos na cura de diferentes patologias. Estudos têm demonstrado o alto potencial antimicrobiano, anti-helmíntico e antioxidante, o que sugere ser um bom preventivo para problemas gastrointestinais e químioprevenção de câncer. Seu consumo se dá principalmente na forma de sementes frescas e sucos frescos.

A casca da romã tem a característica de possuir uma rede de membranas internas que compreendem cerca de 26–30% do peso total do fruto e se caracteriza pela presença de quantidades substanciais de composto fenólicos, incluindo os flavonoides e taninos (Ismail, 2012).

A biomassa da casca da romã usada nesse trabalho refere-se a casca no todo, exceto os frutos, polpa e sementes. A biomassa da romã foi designada de BR.

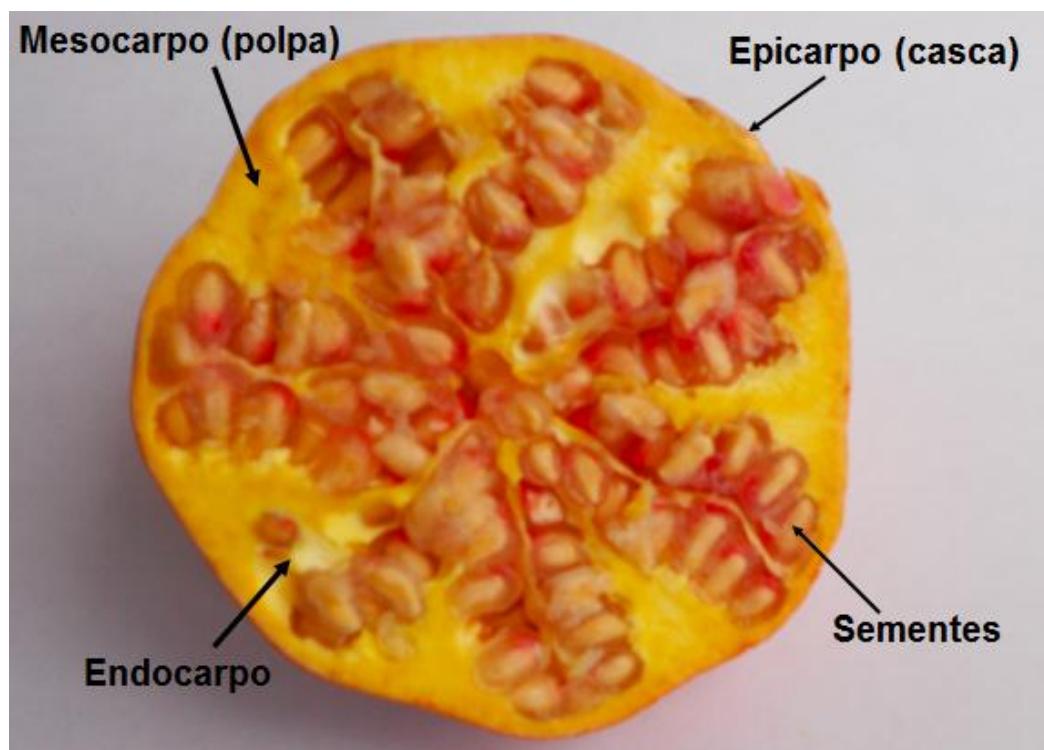


Figura 4: Estrutura morfológica da Romã (*Punica granatum L.*)

CAPÍTULO III

3.1. Reagentes e Soluções

Neste trabalho foi utilizada água deionizada no preparo das soluções desejadas. Os corantes Azul de Metileno (Cl 52030; C₁₆H₁₈N₃SCl) e Cristal Violeta (Cl 42555; C₂₅H₃₀N₃Cl) foram de procedência Vetec, e foram usados sem purificação prévia. O hidróxido de sódio, NaOH (> 98% pureza) e ácido clorídrico, HCl Merck, foram utilizados para ajustes de pH's das soluções aquosas.

3.2. Coleta e Preparo dos Materiais Adsorventes a Base de Biomassa Vegetal

Os frutos da romã (*Punica granatum*) e do mamão formosa (*Carica papaya* L) foram adquiridos em supermercados na cidade de Bagé, RS. Os frutos foram coletados levando-se em consideração seu grau de maturação e tamanho. Posteriormente a coleta, os frutos foram encaminhados ao Laboratório de Materiais e Meio Ambiente (LMM) da Universidade Federal do Pampa, UNIPAMPA, Bagé, para o preparo, caracterização e aplicação como adsorventes de corantes em solução aquosa.

O preparo da biomassa de romã deu-se da seguinte maneira: do fruto da romã, retirou-se manualmente o Epicarpo (casca), moeu-se o em moinho analítico, lavou-se o material particulado obtido, várias vezes com água destilada até que a solução de lavagem permanecesse sem coloração. Posteriormente a biomassa foi seca em estufa a 60 °C durante 24 horas, passando por peneiramento (250 µm), lavado e seco em estufa a 60°C por 24 horas, obtendo assim a biomassa *in natura* da romã (BR).

O preparo da biomassa da semente de mamão formosa foi similar ao preparo da biomassa da romã descrita anteriormente. Do mamão formosa retirou-se manualmente as sementes, moeu-se o em moinho analítico, lavou-se o material obtido várias vezes com água destilada até que a solução de lavagem permanecesse sem coloração, secou-se em estufa a 60°C durante 24 horas, peneirado (250 µm), lavado e seco em estufa a 60°C por 24 horas, obtendo assim a biomassa *in natura* de semente de mamão formosa (BSMF).

A (Fig. 5) mostra o fluxograma das etapas envolvidas no preparo das biomassas *in natura* da romã e da semente de mamão formosa.

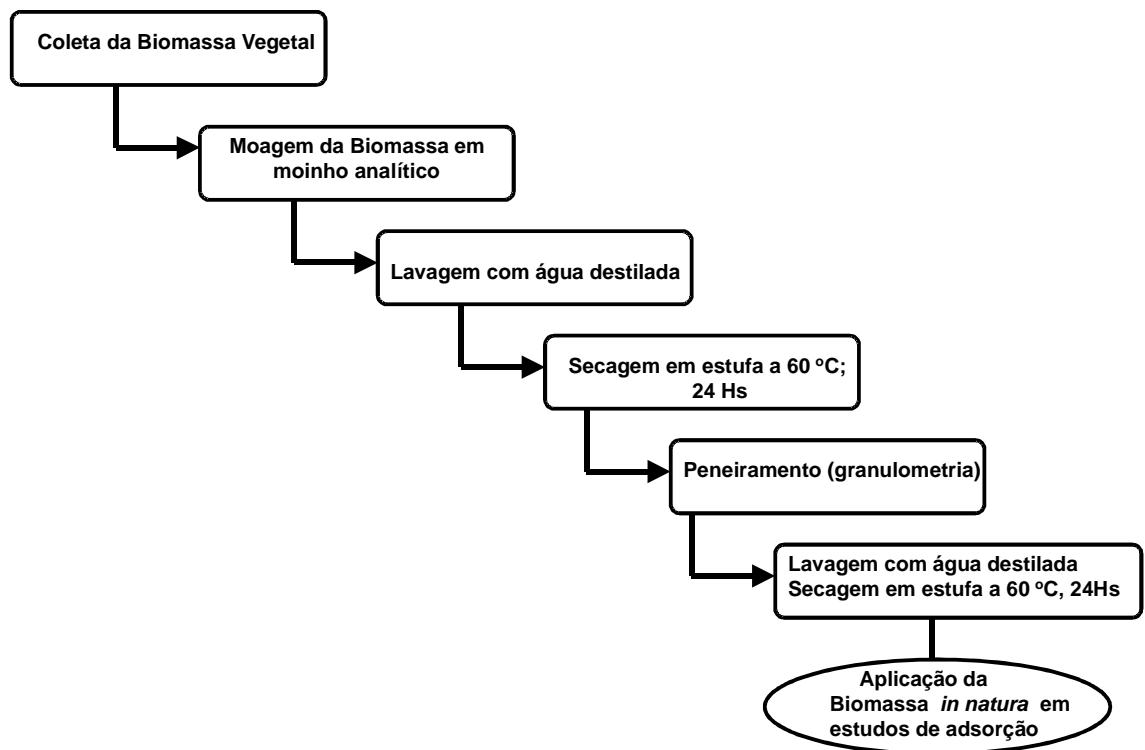


Figura 5: Etapas envolvidas no preparo das biomassas *in natura* da romã e da semente de mamão formosa.

3.3. Técnicas Usuais de Caracterização de Materiais

3.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho pode ser utilizada para investigar a presença e natureza de grupos funcionais presentes na amostra. A radiação na faixa do infravermelho é absorvida por essas moléculas alterando seus estados vibracionais ou rotacionais. A partir dessas variações, os grupos funcionais presentes na amostra, podem ser identificados. Essa é uma técnica importante para a determinação da qualitativa da presença de grupos funcionais.

A presença de grupos funcionais na composição das biomassas *in natura* estudas foi investigada através da Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (*FT-IR*). Para esse estudo, utilizou-se um espetrômetro de radiação na região do infravermelho marca Shimadzu, modelo 8300 (Kyoto, Japão). Para a análise dos grupos funcionais, misturou-se 50 mg de biomassa *in natura* com aproximadamente 50 mg de brometo de potássio, KBr, devidamente seco, os espectros foram adquiridos com resolução de 4 cm⁻¹ e com 100 varreduras acumuladas.

3.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas permitem avaliar propriedades de uma substância em função do tempo ou temperatura. Nesse último caso, é realizado o aquecimento a uma taxa fixa de variação de temperatura. A termogravimetria (TGA) é um método para determinação da taxa de decomposição de substâncias. Essa é uma importante técnica analítica que vem sendo usada para um melhor entendimento da relação estrutura/propriedade, além de avaliar a estabilidade térmica dos compostos. Fornecendo dados importantes, como o limite máximo de temperatura que o composto apresenta para sua aplicação segura (Mothé, 2004). As curvas obtidas

também fornecem informações relativas a composição e estabilidade térmica da amostra, dos produtos, intermediários e do resíduo formado (Wendlandt, 1986; Silva, 2007; Skoog, 2002).

A análise térmica das biomassas *in natura* foram realizadas utilizando um analisador termogravimétrico TGA (Q5000IR, TA instrumento, EUA), com fluxo de ar, razão de aquecimento 25 ml min^{-1} na faixa de temperatura de 50°C a 700°C , localizado no instituto de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, na cidade de Porto Alegre.

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV é uma importante técnica de caracterização de superfícies sólidas, permitindo confirmar qualitativamente as observações físicas relacionadas à morfologia de amostras sólidas. É de uso frequente em diversas áreas de estudo, química, ciência dos materiais, geologia, entre outras. Nessa técnica, a amostra é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons finamente focalizados, cuja interação com a superfície da amostra promove a emissão de uma série de radiações (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc). Esse processo é repetido até que a área desejada da superfície tenha sido completamente varrida. Quando estas radiações são captadas por detectores específicos, geram as respectivas imagens que podem conter informações referentes a topografia, composição, cristalografia, dentre outras (Maliska, 2005; Skoog, 2002).

A investigação morfológica das biomassas foram realizadas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) num microscópio eletrônico Jeol (modelo JSM 5800, EUA), com tensão de funcionamento de 10 kV e com ampliação de 1500X.

3.3.4. Titulação de Boehm

A técnica titulométrica desenvolvida por Boehm é capaz de identificar e quantizar os grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície sólida do adsorvente. (Bueno, 2007) As propriedades ácidas da superfície são causadas pela presença de grupos carboxílicos, lactonas e grupos hidroxílicos de caráter fenólico (Boehm, 1994). A neutralização de álcalis é um método volumétrico de neutralização ácido-base. Os grupos básicos são neutralizados por HCl e os grupos ácidos, carboxílicos (-COOH), lactônicos (-COOR) e fenólicos (-OH), cuja acidez é maior para os grupos carboxílicos, intermediária para os grupos lactônicos e fraca para grupos fenólicos, são neutralizados por diferentes bases. (Souza, 2009) Os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio (NaHCO_3). A utilização de carbonato de sódio (Na_2CO_3) é capaz de neutralizar os grupos carboxílicos e lactônicos e o hidróxido de sódio (NaOH), por sua vez neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos (Boehm, 1994; Bueno, 2007; Souza, 2009).

Os grupos funcionais na superfície das biomassas foram determinados por titulação de Boehm. A quantidade de grupos contendo oxigênio (carboxil, lactônica e fenol) nas biomassas estudas foram determinadas por neutralização com soluções de NaHCO_3 $0,1\text{mol L}^{-1}$, Na_2CO_3 $0,1\text{mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O conteúdo de grupos básicos nas biomassas foram determinados com HCl $0,10$, mol L^{-1} . Os sítios ácidos e básicos foram determinados pela adição de 50 mL de solução de titulação $0,1$ mol L^{-1} e 1g de BR em um balão volumétrico de 50 mL . O balão foi deixado em repouso durante 36 horas, a 30°C . Em seguida uma amostra de 10 mL foi titulada com HCl ou NaCl $0,1\text{mol L}^{-1}$. Os sítios carboxílicos foram titulados com uma solução de Na_2CO_3 $0,10$ mol L^{-1} e determinado com uma solução de NaHCO_3 $0,10$ mol L^{-1} .

3.3.5. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio BET

Para processos adsortivos, a superfície de contato entre a fase estacionária e a fase móvel são de extrema importância na otimização do processo. Dentre os principais parâmetros utilizados na caracterização da estrutura porosa citam-se densidade, tamanho de partícula, área específica, tamanho e volume de poros. Para essa finalidade foi utilizado o modelo de BET (Brunauer-Emmet-Teller) consiste na fisiossalorção (adsorção física) de um gás inerte (nesse caso o N₂) a baixas temperaturas. A partir da equação dessa isotermia o número de moléculas necessárias para formar uma monocamada pode ser avaliado e, como a área ocupada pela molécula é conhecida (ou estimada), pode-se então calcular a área específica do material. Com o auxílio do método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda , os quais propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição dos tamanhos de poros (Teixeira, 2001; Santana, 2012).

As análises de área superficial e porosidade das biomassas in natura foram realizadas em um analisador volumétrico de adsorção QUANTASORB QS-7(USA) a 77 Kelvin. As biomassas foram pré-aquecidas a 120 °C por 24 horas sob atmosfera de nitrogênio para eliminar a umidade presente no material. Em seguida, as biomassas foram submetidas a 100 °C sob vácuo. Os resultados de área superficial e volume de poros foram obtidos através dos modelos matemáticos de BET e BJH.

3.3.6. Análise elementar

O percentual de carbono, C, nitrogênio, N e hidrogênio, H nas biomassas estudadas foi medido através de um analisador elementar CHN da Perkin-Elmer, modelo 2400.

3.3.7. Determinação do Ponto de carga zero (PCZ)

Os pontos de carga zero (PCZ) das biomassas de romã e da semente de mamão foram determinados. Para tal, adicionou-se 50 ml de solução NaCl 0,1 mol L⁻¹ em erlenmeyers com volume de 125 mL. O valor de pH da solução foi ajustado para valores entre 2 e 8 pela adição de solução de NaOH e HCl 0,1 mol L⁻¹. Adicionou-se 0,2 g de biomassa em cada erlenmeyer. Os frascos foram agitados por 24 horas em mesa agitadora sob frequência de 150 rpm. Ao final desse período o pH das soluções foram filtradas e os valores de pH determinados. O valor do PCZ corresponde ao valor onde o pH da solução se mantém constante, ou seja, pH_{final} - pH_{inicial} é igual a zero.

As determinações de fibras, pH cinzas e densidade específicas da BSMF foram realizadas de acordo com a metodologia da Association Official of Analytical Chemistry (AOAC, 196).

Na (Fig. 6) é mostrado um fluxograma que resume as principais etapas desenvolvidas nesse estudo que são: preparação das biomassas *in natura*, caracterização e aplicação como adsorventes na remoção de corantes catiônicos presentes em solução aquosa.

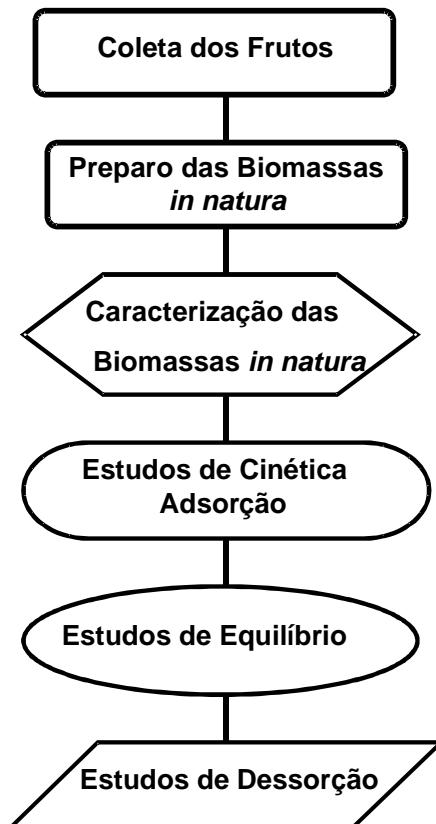


Figura 6: Principais etapas envolvidas no trabalho proposto.

3.4. Estudos de Adsorção em batelada dos corantes Azul de metileno e Cristal violeta nas biomassas *in natura* da romã e da semente de mamão formosa.

Os estudos de adsorção dos corantes AM e do CV foram realizados a temperatura de 25°C utilizando o processo de adsorção em batelada. Para tal, investigaram-se os efeitos dos seguintes parâmetros: pH, tempo de contato, quantidade de biomassa e concentração inicial do corante na adsorção.

Para os estudos de adsorção, diferentes quantidades das biomassas *in natura* variando entre 0,1 e 1,0 g foram suspensas em 50 mL de soluções aquosas contendo os corantes nas concentrações variando entre 1 e 1000 mg L⁻¹ em erlenmeyers de vidro com volume de 125 ml. As misturas foram então agitadas com o auxílio de uma mesa agitadora QUIMIS operando na frequência de 150 rpm por um período de tempo variando entre 5 e 360 minutos a 25 °C.

Estudos de equilíbrio foram conduzidos nas condições ideais de adsorção com 60 minutos de tempo de contato, temperatura fixada de 25°C e com pH inicial das soluções dos corantes variando entre 2 e 10. Após a adsorção, a biomassa sólida foi separada da fase líquida através de centrifugação a 3000 rpm por 20 minutos. As concentrações dos corantes remanescentes em fase aquosa foram determinadas por espectrometria visível, utilizando um espectrofotômetro Shimatzu, modelo TCC240-A com célula com caminho óptico de 1,0 cm de comprimento. As medidas de absorbância foram obtidas no comprimento de onda máximo do AM em $\lambda_m = 660$ nm e do CV $\lambda_m = 580$ nm.

As equações (11) e (12) foram usadas para determinar a quantidade dos corantes adsorvidos e a porcentagem de remoção do CV e do AM de solução aquosa pela biomassa.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (11)$$

onde, q_e é a quantidade de corante adsorvido pela BSMF (mg g^{-1}); C_0 é a concentração inicial de CV colocado em contato com a BSMF (mg L^{-1}), C_f são as concentrações do CV após os tempos de contato (mg L^{-1}); m é a massa do BSMF (g) e V é o volume da solução de corante que entrou em contato com o BSMF (L)

$$R\% = 100 \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (12)$$

onde, C_0 (mg L^{-1}) é a concentração de CV adsorvido na BSMF e C_f (mg L^{-1}) é a concentração de corante dessorrido da BSMF e C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial da solução.

3.5. Estudos de dessorção

Os estudo de dessorção em batelada foram realizadas em condições otimizadas de adsorção levando-se em consideração a biomassa e o tipo de corante usado.

Para a BSMF e o corante CV a dessorção procedeu-se da seguinte maneira: 0,6 g de biomassa foi suspensa em 50 ml de uma solução do corante cristal violeta 100 mg L^{-1} , pH 8 e com tempo de contato de 1 hora. Após ter transcorrido o processo de adsorção, a biomassa impregnada de corante foi lavada com água deionizada para remover o corante não adsorvido da superfície. Em seguida, a biomassa contendo o corante foi suspensa em soluções de ácido acético nas concentrações ($0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 1,5$ e $2,0$) mol L^{-1} e a mistura permaneceu em sob agitação mecânica de 150 rpm durante 1 hora.

O procedimento de dessorção AM na BR procedeu-se de maneira similar a dessorção do cristal violeta na biomassa do mamão formosa. 0,6 g de biomassa foi suspensa em 50 mL de uma solução do corante cristal violeta 100 mg L^{-1} , pH 8 e com tempo de contato de 5 horas. Após ter transcorrido o processo de adsorção, a biomassa impregnada de corante foi lavada com água deionizada para remover o corante não adsorvido da superfície sólida. Em seguida, a biomassa contendo o corante foi suspensa em soluções de ácido acético nas concentrações ($0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 1,5$ e $2,0$) mol L^{-1} , a mistura permaneceu em sob agitação mecânica de 150 rpm durante 5 horas. A concentração de corante liberado na solução dessorvente foi determinada conforme a equação (11).

O processo de adsorção em batelada utilizado para obtenção das isotermas de adsorção dos corantes AM e CV na superfície da BR e da BSMF é ilustrado na (Fig. 7).



Figura 7: Processo em batelada a 25 °C utilizada nos estudos de adsorção.

CAPÍTULO IV

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização da Biomassa da Semente de Mamão Formosa (BSMF)

4.1.1. Área Superficial Específica, Ponto de Carga Zero (PCZ) e Análise Elementar

A área superficial específica da BSMF com granulometria de 250 µm foi obtida pelo método BET (Bunauer, Emmet, Teller) e foi de $1,38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A BSMF apresenta área superficial pequena característica de materiais celulósicos em geral.

O ponto de carga zero (PCZ) é um parâmetro importante no estudo de adsorção, pois determina qual o valor de pH em que a superfície do biomassa se encontra neutra, ou seja, o pH em que não existe desequilíbrio de cargas sobre a superfície do sólido em questão. O corante CV é um corante catiônico sendo preferencialmente adsorvido em superfícies carregadas negativamente onde a interação eletrostática entre adsorvente e adsorbato é mais pronunciada. Em resumo quando: o valor de $\text{pH} > \text{PCZ}$, a superfície do material adsorvente está carregada negativamente e quando $\text{pH} < \text{PCZ}$, a superfície encontra-se carregada positivamente. Conhecer o PCZ é importante para potencializar a capacidade de adsorção do adsorvente.

Na (Fig. 8) são apresentadas as curvas traçadas para a obtenção do PCZ da BSMF. O valor do PCZ encontrado foi 6,85.

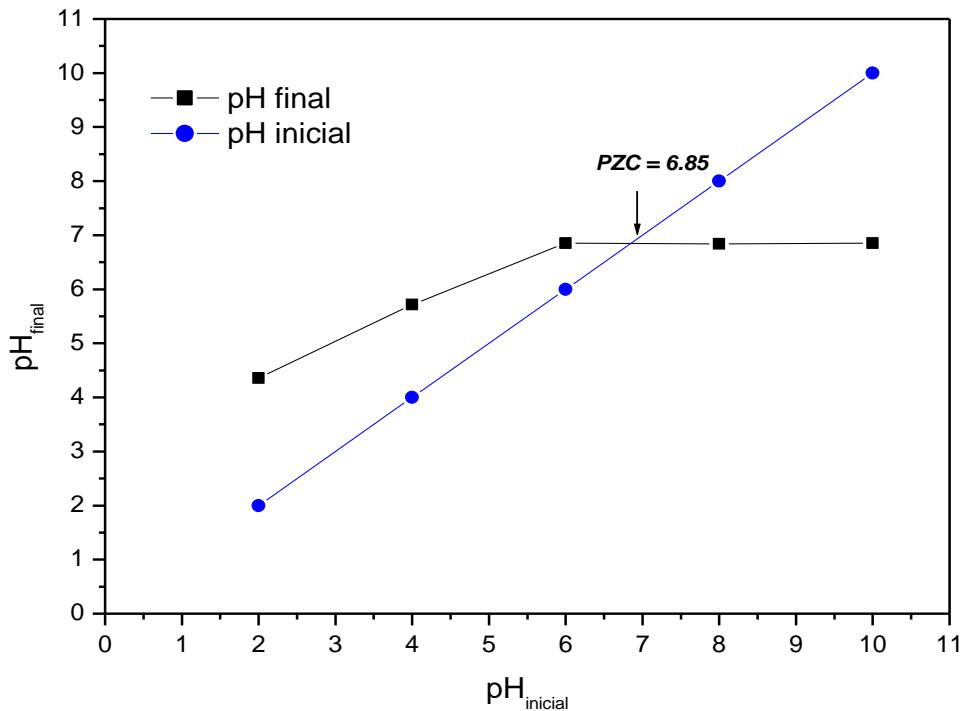


Figura 8: Determinação do PCZ da BSMF.

Outras características da BSMF estão sumarizadas na (Tab. 2).

Tabela 3: Propriedades físicas e químicas da BSMF.

Parâmetro	Valor
Grupos Carboxílicos ($mmol\ g^{-1}$)	3,71
Grupos fenólicos ($mmol\ g^{-1}$)	1,95
Grupos Lactônicos ($mmol\ g^{-1}$)	3,20
Teor de umidade, %	8,25
Conteúdo de Fibra Bruta, %	2,50
Conteúdo de cinzas, %	8,21

pH em solução aquosa	7,20
Densidade Específica (g cm^{-3} , 25 °C)	0,91
Cor	Preto

4.1.2. Análise de FT-IR

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para investigar a presença grupos orgânicos presentes na superfície da BSMF que possam interagir com a molécula do corante em solução, como também nos possibilitar elucidar com mais clareza o possível mecanismo de interação na interface adsorvente/adsorbato. Espectros na região do infravermelho foram obtidos para a BSMF *in natura* antes e para a BSMF após do CV. Os resultados estão representados na (Fig. 9a) e (Fig. 9b) respectivamente. O espectro da BSMF *in natura* antes da (Fig. 9a) (antes da adsorção) mostrou uma banda de adsorção intensa a 3280 cm^{-1} que sugere a presença de grupos OH na superfície do BSMF (Pavan, 2008). As bandas em 2920 cm^{-1} e 2857 cm^{-1} são uma indicação do alongamento dos grupos OH ligados a um grupo metil (C–OH) (Gottipati , 2010; Akar, 2011; Lin, 2011). A banda intensa observada em 1740 cm^{-1} deve-se ao grupo C=O de ácido carboxílico ou éster (Pavan, 2008). A banda em 1638 cm^{-1} foi atribuído do ácido carboxílico com ligação intermolecular (Kumar, 2011). As bandas de adsorção em 1460 cm^{-1} e em 1315 cm^{-1} podem ser atribuídas ao grupo C–O (Lin, 2011). Os picos em torno de 1235 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} podem ser atribuídos aos grupos éster, éter ou fenol (Sricharoenchaikul, 2009).

A análise FT-IR indicou a presença de grupos funcionais tais como OH, C=O e C—O na superfície do BSMF. Esses dados também foram confirmados por método de Boehm, onde os valores quantitativos dos grupos fenólicos e carboxílicos foram medidos na BSMF (Tab. 2).

O espectro de FT-IR do BSMF após a adsorção, é mostrado na (Fig. 9b). Após a adsorção do CV na BSMF observou-se algumas alterações no espectro com

relação ao espectro obtido da BSMF antes da adsorção. Observou-se redução na nitidez dos picos em 2920 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} , indicando uma provável interação química entre as moléculas de CV e os grupos hidroxilas (-OH) presentes na superfície do BSMF. Com a adsorção do CV, os picos a 1740 cm^{-1} e 1638 cm^{-1} foram deslocados para 1732 cm^{-1} e 1653 cm^{-1} , respectivamente. Também o pico em 1235 cm^{-1} deslocou-se para 1227 cm^{-1} . Além disso, após a adsorção uma redução nas intensidades desses picos foi observada. Outra alteração no espectro da BSMF após a adsorção foi o aparecimento de um novo pico intenso em 1582 cm^{-1} , que foi atribuído ao grupo NC presente na molécula do corante (Sricharoenchaikul, 2009; Lin, 2011).

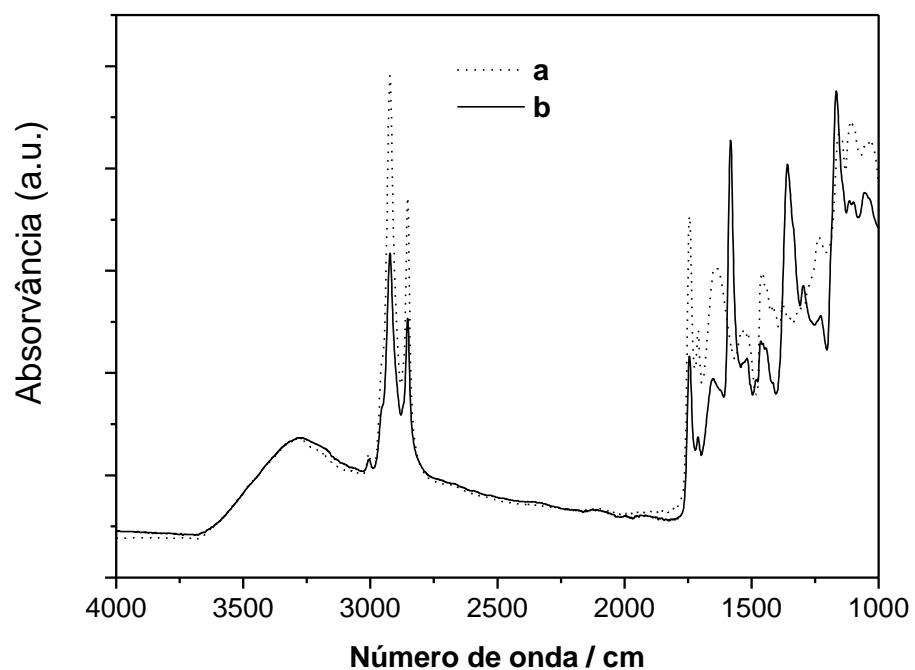


Figura 9: Espectros na região do infravermelho (a) Biomassa da Semente de Mamão Formosa (BSMF) *in natura* antes da adsorção e (b) após adsorção do CV.

Os resultados de FT-IR, mostram que a adsorção de CV em BSMF ocorreu satisfatoriamente e que os grupos funcionais tais como, OH, C=O e C-O participaram na interação entre a BSMF e CV. Esses resultados estão em acordo com estudos realizados por Akar et al. para a descoloração de azul reativo 49 por

semente de *capsicum annuum* e Lin et al., para a remoção de CV utilizando biomassa micelial em pó de *Ceriporia lacerata* P2.

4.1.3. Análise de MEV

As morfologias da BSMF antes e após adsorção do CV foram investigadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias eletrônicas de varredura das respetivas biomassas são mostradas na (Fig. 10A e 10B) respectivamente. A (Fig. 10A) mostra que a BSMF apresenta superfície irregular com poros heterogêneos em toda sua extensão. No entanto, após a adsorção do corante (Fig. 10B), os poros existentes na superfície do BSMF sofreu alterações em sua aparência, indicando a ocorrência do fenômeno de adsorção entre a BSMF e o CV. Resultados semelhantes foram obtidos por Kumar na remoção de CV utilizando resíduos de gengibre como adsorvente.

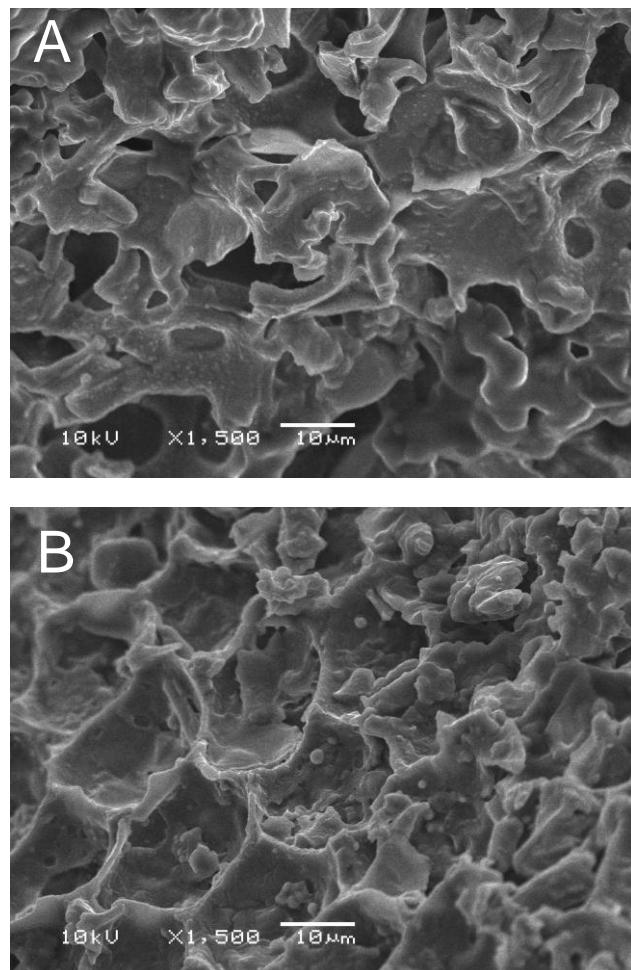


Figura 10: Micrografias Eletrônicas de varredura da (A) BSMF *in natura* e (B) BSMF após adsorção do corante CV.

4.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para investigar as alterações na química estrutural da BSMF com a temperatura. A curva TGA para BSMF foi efetuada em atmosfera de N₂. A (Fig. 11) mostra o comportamento térmico típico do da BSMF *in natura*, com o aumento da temperatura. As modificações na estrutura do BSMF começam aparecer entre 60°C e 150°C. Essas modificações foram associadas com a dessorção da umidade presente na superfície e poros do adsorvente BSMF. A segunda perda de massa foi observada após 200°C, e pode ser atribuída a decomposição térmica de grupos oxigenados da superfície, tais como carboxílico, lactona, fenólicos, quinonas e éter, com liberação de produtos voláteis (CO₂, CO, H₂) (El-Sayed, 2011).

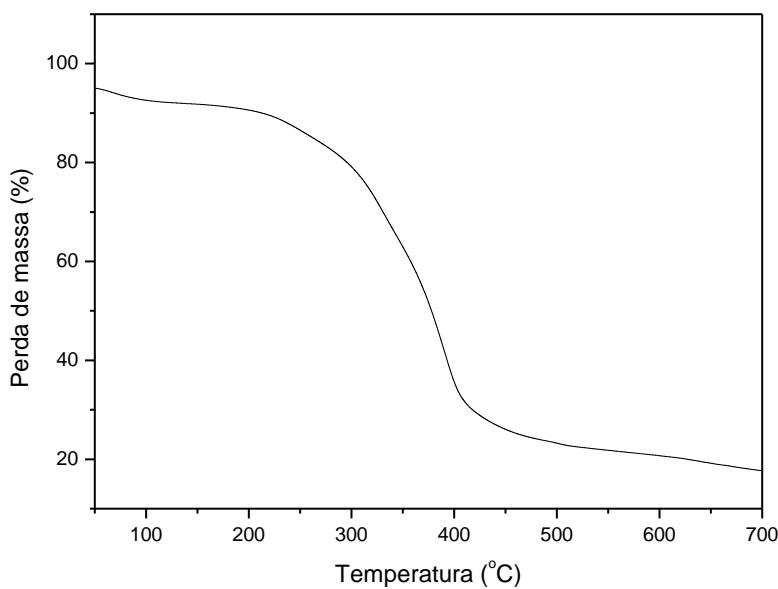


Figura 11: Curva termogravimétrica da BSMF em N₂.

4.2. Estudos de Adsorção do corante CV na BSMF

4.2.1. Influência do pH e da quantidade da BSMF na adsorção do corante CV

De um modo geral, o processo de adsorção depende do pH inicial da solução aquosa. Nesse estudo a capacidade de adsorção da BSMF foi investigada em valores de pH de soluções variando entre 2,0 e 10,0. Analisando a (Fig. 12) é possível observar que quando os valores de pH aumentaram de 2,0 – 8,0, também se observa um aumento na capacidade de adsorção do CV (41,3 – 97,3%) e manteve-se quase constante no intervalo de pH inicial 8,0 – 10,0 (variação observada menor que 3%). Observa-se ainda que a adsorção do corante CV na BSMF foi favorecida na faixa de valores pH alcalino (intervalo de pH 8,0 – 10,0). Esse resultado pode ser explicado com base no valor do ponto de carga zero da BSMF. O PCZ encontrado para a BSMF foi 6,85. (Tab. 1). Em pH da solução acima desse valor de PCZ (pH>6,85) a superfície da BSMF está carregada negativamente, favorecendo a atração eletrostática a BSMF e o corante catiônico CV. O contrário ocorre para valores de pH abaixo do pH_{PCZ}, o qual confere uma distribuição de

cargas positivas na superfície do adsorvente BSMF, que ao interagir com o corante catiônico CV acaba por sofrer repulsão eletrostática reduzindo, assim sua capacidade de adsorção. Resultados semelhantes foram obtidos por (Jain, 2010), utilizando a casca de madeira de maçã como adsorvente para a remoção de CV. Pelas razões acima referidas escolheu-se o valor de pH 8,0 como sendo ideal para os experimentos de adsorção propostos.

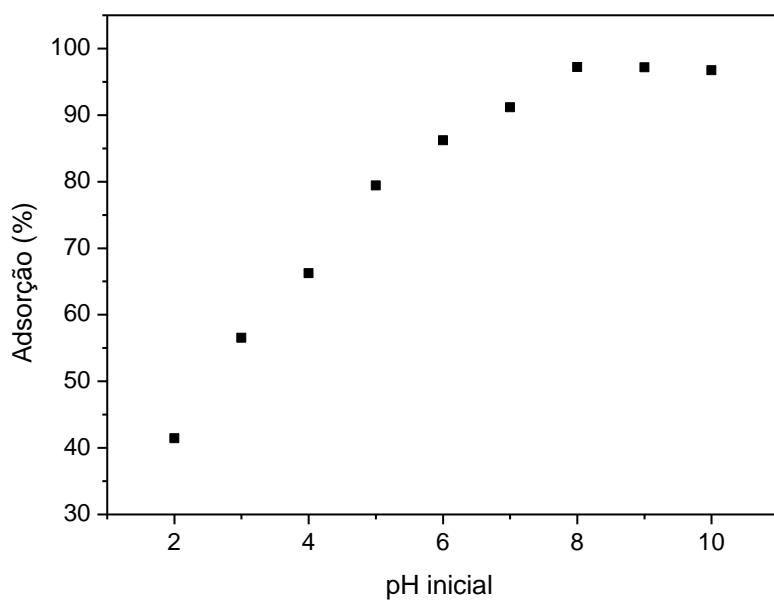


Figura 12: Influência do pH na adsorção do corante CV na BSMF

Outro fator relevante para estudos envolvendo adsorção na interface sólido/líquido é a quantidade, ou seja, a massa de adsorvente a ser utilizada no processo. Um excesso de massa de adsorvente utilizada seria um desperdício, mas por outro lado, a utilização de uma quantidade inferior a ideal o processo de adsorção torna-se evidentemente pouco eficiente. Baseando-se nessa premissa, estudos da quantidade da BSMF para a adsorção do CV foram realizados. Os efeitos da dosagem da BSMF sobre a capacidade de adsorção do CV estão ilustrados na (Fig. 13). Os resultados da (Fig. 13) mostram que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da dosagem de adsorvente. A adsorção aumentou de $7,18 \text{ mg g}^{-1}$ pra $16,5 \text{ mg g}^{-1}$ (remoção de corante de 38,0 – 98,4%) com o aumento da dosagem de BSMF de 0,1 g/50 mL para 0,6 g/50 mL.

O aumento da capacidade de adsorção com o aumento da dosagem de BSMF (g/mL) pode ser explicado considerando a área de contato e a presença de sítios ativos (números de grupos orgânicos) na BSMF. Aumentando a quantidade de BSMF aumenta-se também a área de contato entre a BSMF e as moléculas do corante diluídas em solução, aumentando a capacidade de adsorção. Além disso, com o aumento da dosagem de BSMF (0,6 -1,0) maior será o número de sítios ativos disponíveis para interagirem com as moléculas do corante tanto maior será a capacidade de adsorção. Já para a doses entre 0,6 – 1,0 g/50 mL, observou-se pouca variação na capacidade de adsorção com o incremento de adsorvente (menor que 3%). Uma explicação viável para tal fato está na possibilidade de aglomeração do adsorvente, visto que o volume de solução permanece constante. Aglomeração pode causar o impedimento da aproximação das moléculas de CV aos centros ligantes presentes no BSMF, contrariando aquilo que por lógica seria esperado, um aumento linear na capacidade de adsorção com o aumento da dosagem de BSMF. Por esse motivo, o percentual de adsorção manteve-se praticamente constante. Baseado no estudo supracitado, a dosagem de BSMF ótima foi de 0.6 g/50 mL.

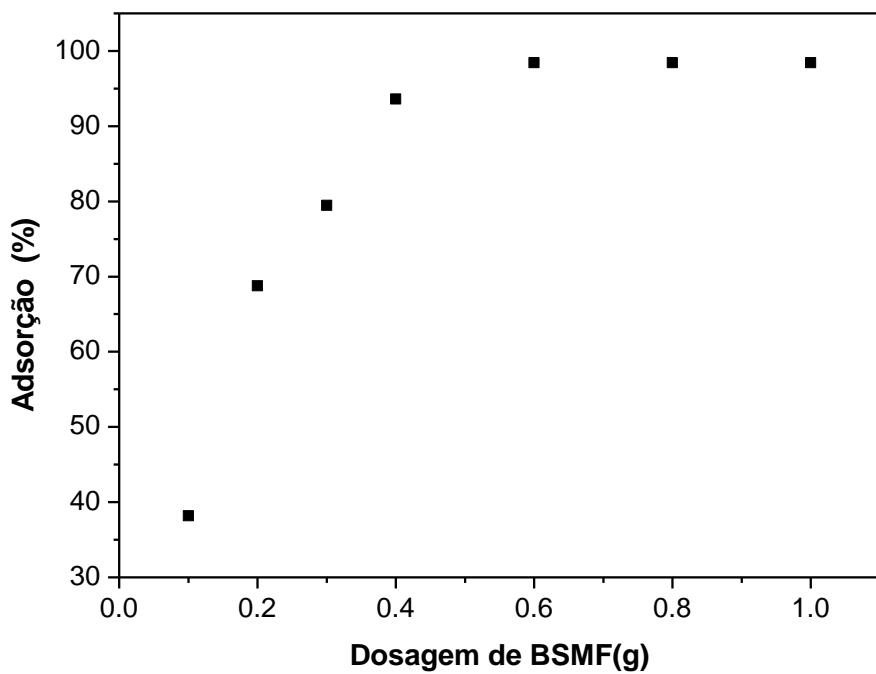


Figura 13: Efeito da dosagem de BSMF.

4.2.2. Influência do tempo de contato e da concentração inicial de corante

A influência de tempo de contato na adsorção de CV foi estudada utilizando uma quantidade fixa de BSMF (0,6 g) com a concentração inicial da solução, variando de 10 a 40 mg g⁻¹ e valor de pH fixado em 8,0. A (Fig. 14) ilustra a dependência do tempo de contato com a capacidade de adsorção de CV.

O estudo mostra que a adsorção de CV aumentou com o aumento do tempo de contato. Na (Fig. 14), é possível observar que mais de 96% de adsorção de CV foi alcançada dentro dos primeiros 60 min de contato entre CV e BSMF, enquanto apenas 3% da adsorção ocorreu nos 300 min seguintes. Esse comportamento pode ser explicado devido a grande disponibilidade de área superficial para contato CV-BSMF e consequentemente, grande disponibilidade de sítios ativos do adsorvente nos primeiros estágios da adsorção, além da grande concentração de moléculas de corante disponíveis. Considerando-se os estágios iniciais da adsorção (os primeiros 60 min) de BSMF, existe uma grande área superficial não ocupada e uma grande

concentração de moléculas de corante disponíveis, o que favorece a adsorção. No entanto, após a fase inicial de adsorção (60 min) ocorre uma competição entre as moléculas de corante remanescentes pelos sítios ativos da superfície do adsorvente BSMF, resultando em uma taxa de adsorção decrescente.

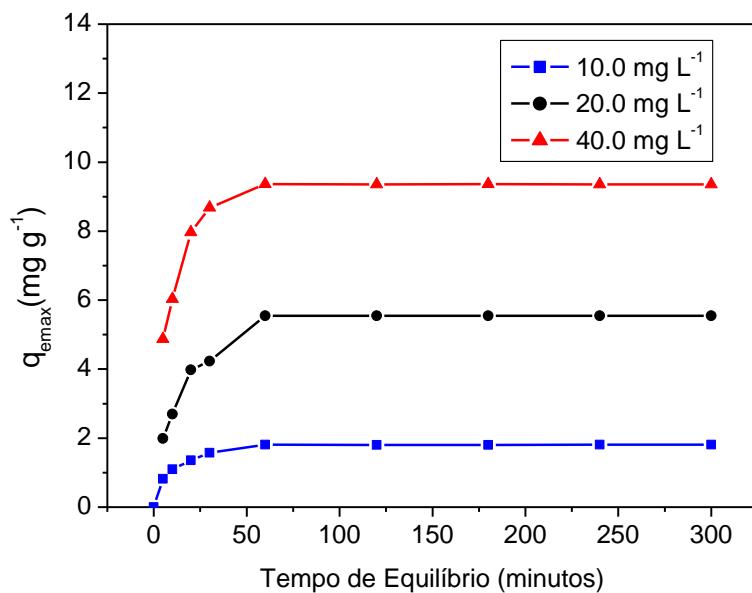


Figura 14: Influência do tempo de contato e da concentração inicial de CV.
Condições pH = 8,0 , dosagem de BSMF 0,6 g e temperatura de 25 °C.

A (Fig. 14) mostra que a quantidade adsorvida de CV em BSMF aumentou ($1,81 - 9,36 \text{ mg g}^{-1}$) com o aumento da concentração inicial de corante ($10 - 40 \text{ mg L}^{-1}$). Esse comportamento é resultado do aumento da força motriz promovida pelo gradiente de concentração. O aumento da concentração de corante em solução resulta em um aumento de cargas em desequilíbrio na solução, por se tratar de um corante catiônico. Além disso, quando a concentração de CV na solução é superior ao número de sítios ativos presente na superfície do adsorvente, esses ficam rodeados por muitas espécies de CV devido a interações intermoleculares das mesmas e o fenômeno de adsorção ocorre com maior eficiência. Tendência semelhante foi observada por Naveen, 2011.

4.3. Estudos cinéticos de adsorção

Estudos cinéticos foram realizados para descrever a adsorção de CV em BSMF, em condições experimentais otimizadas. Para esta finalidade, foram utilizados três modelos cinéticos, pseudo-primeira ordem (Equação 1), pseudo-segunda ordem (Equação 2) e Elovich (Equação 4). No caso do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, K_F (min^{-1}) e K_S ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) correspondem as constantes cinéticas da velocidades de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem respectivamente. q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvida (mg g^{-1}), no equilíbrio e no tempo t .

Na equação de Elovich, α ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a adsorção inicial e β (g mg^{-1}) é a constante de dessorção. Os gráficos para esses modelos não-lineares usando diferentes concentrações a 25°C são apresentados nas (Fig. 15A, 15B e 15C). Os resultados dos parâmetros cinéticos para os três modelos, coeficientes de determinação (R^2), e de qui-quadrado (χ^2), são mostrados na (Tab. 3). O dados apresentados na (Tab. 3), mostram que o modelo de pseudo-segunda ordem cinética possui o maior coeficiente de determinação R^2 (0,974 – 0,993) quando comparado com os outros dois modelos, de pseudo-primeira ordem R^2 (0,955 – 0,982) e Elovich R^2 (0,806 - 0,886), para as concentrações iniciais estudadas. Esses resultados sugerem que o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado para descrever a cinética de adsorção entre CV e BSMF em condições otimizadas em batelada. O modelo de pseudo-segunda ordem está de acordo com o mecanismo de quimiossorção (Sricharoenchaikul,2009).

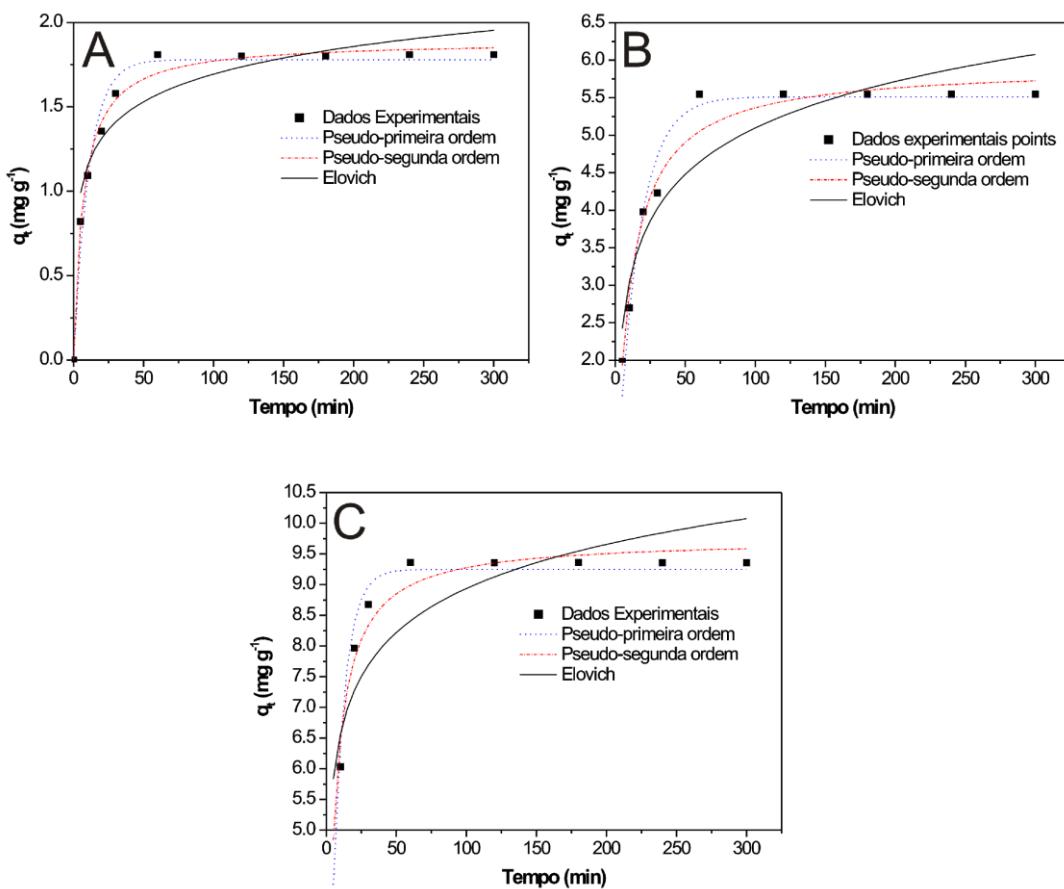


Figura 15: Estudos cinéticos de adsorção do CV na superfície da BSMF.

Análise estatística através do teste qui-quadrado (χ^2) foi utilizada para avaliar o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais.

Tabela 4: Parâmetros cinéticos, condições ideais: temperatura fixada em 25°C, a dosagem de BSMF 0,6 g, o tempo de contato foi fixado em 60 min e o pH 8,0.

Concentração de CV (mg L ⁻¹):	10	20	40
<i>Pseudo primeira ordem</i>			
k_f (min ⁻¹)	0,092	0,064	0,117
q_e (mg g ⁻¹)	1,778	5,513	9,248
R^2	0,982	0,968	0,955

χ^2	$17,6 \cdot 10^{-3}$	$19,0 \cdot 10^{-3}$	$9,43 \cdot 10^{-4}$
<i>Pseudo segunda ordem</i>			
k_s (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,078	0,020	0,016
q_e (mg g ⁻¹)	1,890	5,921	9,746
h_o (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	10	12	18
R^2	0,993	0,974	0,974
χ^2	$17,4 \cdot 10^{-6}$	$13,0 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$
<i>Elovich</i>			
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	3,061	2,694	57,831
β (g mg ⁻¹)	4,231	1,120	0,965
R^2	0,863	0,886	0,806
χ^2	$7,33 \cdot 10^{-5}$	$9,13 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$

Analisando os dados da (Tab. 3), é possível observar que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta melhor ajuste aos dados colhidos experimentalmente, pois apresenta os menores valores χ^2 ($\chi^2 = 17,4 \cdot 10^{-6}$, $13,0 \cdot 10^{-4}$ e $2,15 \cdot 10^{-5}$), quando comparado com os valores do modelo de pseudo-primeira-ordem ($\chi^2 = 17,6 \cdot 10^{-3}$, $19,0 \cdot 10^{-3}$ e $9,43 \cdot 10^{-4}$) e Elovich ($\chi^2 = 7,33 \cdot 10^{-5}$, $9,13 \cdot 10^{-3}$ e $3,4 \cdot 10^{-5}$), para as concentrações iniciais de corante 10, 20 e 40 mg L⁻¹, respectivamente. A partir dos valores de χ^2 calculados, pode-se observar uma boa concordância entre os q_e teórico e q_e exp para o modelo de pseudo-segunda ordem. Os valores de χ^2 para os modelos de pseudo-primeira ordem e Elovich são mais elevados, o que indica uma baixa concordância entre os mesmos, levando a concluir que o modelo que melhor descreve a adsorção do CV em BSMF é o modelo de pseudo-segunda ordem. Os dados mostrados na (Tab. 3) revelam que, para a equação de pseudo-segunda ordem o valor de q_e (mg g⁻¹) aumentou (1,890 – 9,746), com o aumento da concentração inicial (10 – 40 mg L⁻¹), enquanto que o valor da constante de velocidade k_s (g mg⁻¹ min⁻¹) diminuiu (0,078 – 0,016) com o aumento da concentração do corante. Quando a quantidade de corante sobre os grupos

funcionais do adsorvente aumentou, também aumentou a dificuldade do processo de difusão das moléculas, levando a competição pelos sítios ativos do adsorvente. Consequentemente um valor menor χ^2 foi obtido.

4.4 Estudos de Equilíbrio

A fim de entender o mecanismo de adsorção entre o CV e a BSMF no decorrer dos experimentos de adsorção, foram usados quatro modelos de isotermas: Langmuir (Equação 5), Freundlich (Equação 7), Langmuir-Freundlich (Equação 8) e Redlich-Peterson (Equação 9), baseados no método de regressão não-linear. Os parâmetros obtidos de coeficiente de determinação (R^2) e qui-quadrado (χ^2) para os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (Sips) e Redlich-Peterson, são apresentados na (Tab. 4).

O modelo de Langmuir tem como característica descrever adsorventes com superfície de contato homogênea, considerando adsorção em monocamada. Nesse caso, cada molécula do corante é adsorvida em apenas um sítio de adsorção. A isoterma de Langmuir contém dois parâmetros: Q_{\max} (mg g^{-1}) que representa a quantidade máxima de corante adsorvido no equilíbrio e K_L (mg L^{-1}), chamado de constante de Langmuir.

O modelo de Freundlich é um modelo empírico que mostra que a adsorção ocorre em superfície heterogênea e que os sítios ativos têm diferentes energias. A equação de Freundlich é representada por dois parâmetros: K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) é a capacidade de adsorção do adsorvente e n é a constante de intensidade de adsorção. O modelo de Langmuir-Freundlich é uma combinação entre os dois modelos de Langmuir e Freundlich. Esse modelo híbrido segue o modelo de Freundlich em baixas concentrações, considerando a adsorção de multicamadas enquanto que para concentrações elevadas e em condições de saturação deste modelo, segue o modelo de Langmuir. Esse modelo assume que as moléculas podem ocupar mais do que um sítio de adsorção. A equação de Langmuir-Freundlich contém três parâmetros: K_s ($\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ é a constante de adsorção Langmuir-Freundlich (Sips), Q_{\max} é capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), e n é

o parâmetro heterogeneidade. Quando n é igual a 1, este modelo pressupõe a equação de Langmuir.

Redlich-Peterson é outro modelo de isoterma amplamente utilizada para caracterizar os processos de adsorção sobre uma gama de adsorbatos. A equação Redlich-Peterson contém três parâmetros: K_{RP} ($L\ g^{-1}$) é a constante de adsorção Redlich-Peterson, a_{RP} ($mg\ L^{-1}$), o coeficiente de afinidade, e g é o parâmetro de heterogeneidade. O parâmetro g assume valores entre 0 e 1. Para g igual a 1, a equação de Redlich-Peterson é reduzida a equação de Langmuir, e quando g é igual a zero o modelo Redlich-Peterson segue a Lei de Henry.

As isotermas foram obtidas, relacionando os valores de q_e ($mg\ g^{-1}$) e a concentração de corante no estado de equilíbrio C_e ($mg\ L^{-1}$). As isotermas de adsorção do CV na BSMF estão representadas na (Fig. 16).

A (Fig. 16) mostra o comportamento das curvas de adsorção dos modelos estudados: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Redlich-Peterson. Os parâmetros das isotermas, coeficientes de determinação (R^2) e teste qui-quadrado χ^2 para cada um dos modelos, obtidos pelo método de regressão linear são apresentados na (Tab. 4). O melhor ajuste entre os valores teóricos ($q_{e\ modelo}$) e os dados experimentais ($q_{e\ exp}$) é determinado pelos maiores valores do coeficiente de determinação (R^2) e os menores valores de qui-quadrado (χ^2). De acordo com o R^2 e o teste estatístico χ^2 , a adsorção de CV pela BSMF é mais bem descrita pelos três parâmetros do modelo não linear da isoterma de Langmuir-Freundlich. O modelo de Langmuir-Freundlich apresenta o maior valor de R^2 (0,994) e o menor χ^2 (0,01377) quando comparado com os valores dos modelos de Langmuir ($R^2 = 0,986$, $\chi^2 = 0,0677$), Freundlich ($R^2 = 0,968$, $\chi^2 = 0,1147$), e Redlich-Peterson ($R^2 = 0,967$, $\chi^2 = 0,1846$). O modelo de Langmuir também apresentou bom ajuste entre os dados teóricos ($q_{e\ modelo}$) e experimentais ($q_{e\ exp}$), com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,986. O modelo Redlich-Peterson apresentou valores baixos para o coeficiente de determinação ($R^2 = 0,967$) (com maior χ^2 (0,1846)), indicando que esse modelo não é adequado para descrever a adsorção de CV em BSMF. O parâmetro g do modelo Redlich-Peterson encontrado é menor que 1 (0,315) com tendência para valor zero, que indica que a adsorção torna-se o modelo de adsorção

de Freundlich ou heterogêneo. O melhor modelo para a adsorção de CV em FPSP foi determinado sendo na seguinte ordem:

Langmuir-Freundlich (Sips)>Langmuir>Freundlich>Redlich-Peterson.

A partir da isoterma de Langmuir-Freundlich (Sips), o valor da capacidade máxima de adsorção de foi de $54,33 \text{ mg g}^{-1}$.

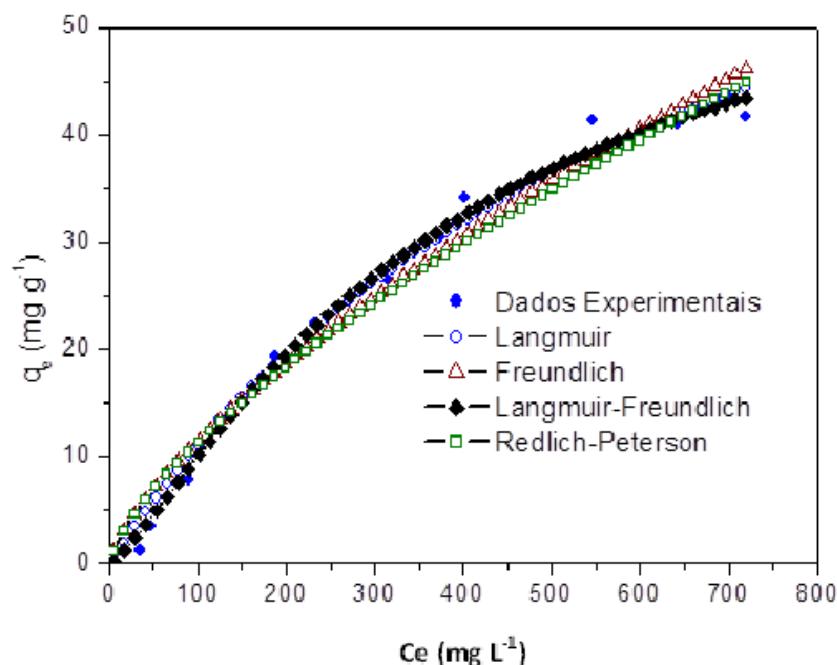


Figura 16: Isotermas de Equilíbrio de adsorção de CV em BSMF.

Tabela 5: Parâmetros das isotermas de adsorção de CV por BSMF em condições ideais: temperatura foi fixada em 25°C , dosagem do adsorvente 0,6 g, o tempo de contato foi fixado em 60 min e o pH foi fixado em 8,0.

<i>Langmuir</i>	
$q_{\text{e}}^{\text{max}} (\text{mg g}^{-1})$	85,99
$K_L (\text{L mg}^{-1})$	0,00147
R^2	0,986
χ^2	0,0677

<i>Freundlich</i>	
$K_F (\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/nF})$	0,4518

n_F	1,42214
R^2	0,968
χ^2	0,1147
<i>Langmuir-Freundlich</i>	
qe_{max} (mg g ⁻¹)	54,33
K_S (mg L ⁻¹) $^{-1/ns}$	0,00021
ns	0,67054
R^2	0,994
χ^2	0,01377
<i>Redlich – Peterson</i>	
K_{RP} (L g ⁻¹)	1,87854
a_{RP} (mg L ⁻¹)	3,66922
g	0,315
R^2	0,967
χ^2	0,1846

4.5. Estudo de dessorção e reuso da BSMF

Estudos de dessorção foram realizados para avaliar as possibilidades de recuperar o corante CV depositado na superfície do FPSP, assim como a regeneração do adsorvente. A (Fig. 17) mostra as porcentagens de dessorção para o BSMF saturado inicialmente com uma concentração de corante de 100 mg L⁻¹ (quantidade adsorvida 20,88 mg g⁻¹), utilizando-se concentrações diferentes de eluente CH₃COOH (0,05 – 2,0 mol L⁻¹). Conforme os resultados da (Fig. 17) a melhor dessorção foi obtida com uma concentração de 1,0 mol L⁻¹ de CH₃COOH, com recuperação de 96,5% do CV adsorvido no BSMF. Resultados semelhantes foram obtidos usando pó de casca de pinheiro conífera (Kannan 2009). Os resultados obtidos mostram que a adsorção de CV em BSMF, ocorreu em meio básico, ao passo que a dessorção ocorreu efetivamente em meio ácido. Esse comportamento é uma evidência do mecanismo de adsorção por troca iônica do CV com o adsorvente BSMF. O adsorvente regenerado com 1,0 mol L⁻¹ de CH₃COOH,

foi novamente utilizado para a adsorção de CV. Os resultados não mostraram perdas significativas da capacidade de adsorção do adsorvente (< 6%) durante cinco ciclos de adsorção/dessorção.

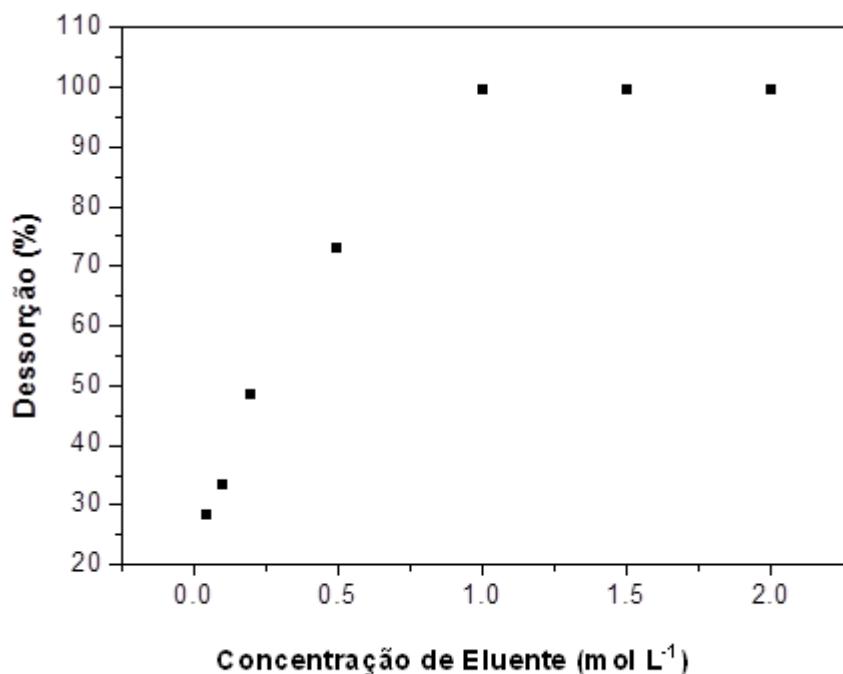


Figura 17: Estudo de dessorção.

4.6. Proposição de Mecanismo de Adsorção do CV na BSMF

Com base na análise dos espectros FT-IR e outros resultados discutidos anteriormente, o seguinte mecanismo de adsorção para CV em BSMF é proposto:

Para os grupos hidroxilas presentes na BSMF:



Para o ácido carboxílico na BSMF



O mecanismo de adsorção proposto para CV na superfície da BSMF baseia-se na atração eletrostática entre as moléculas do corante catiônico e a superfície do BSMF carregada negativamente em pH básico (pH 8,0).

4.7. Caracterização da Biomassa da romã (BR)

4.7.1. Porosidade, Ponto de Carga Zero (PCZ) e Análise Elementar

A área superficial específica e o volume médio dos poros de BR obtidos pelo modelo BET (Brunauer, Emmet, Teller) foram respectivamente $32,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e de $0,08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. O diâmetro médio de poro encontrado pelo método BJH foi de 4,3 nm, o que é uma característica de materiais mesoporosos.

A análise elementar de C, H e N revelou as seguintes proporções; C% 45,32, H (%) 12,67, N (%) 0,51.

O PCZ da BR encontrado foi 4,2 conforme mostrado na (Fig. 18).

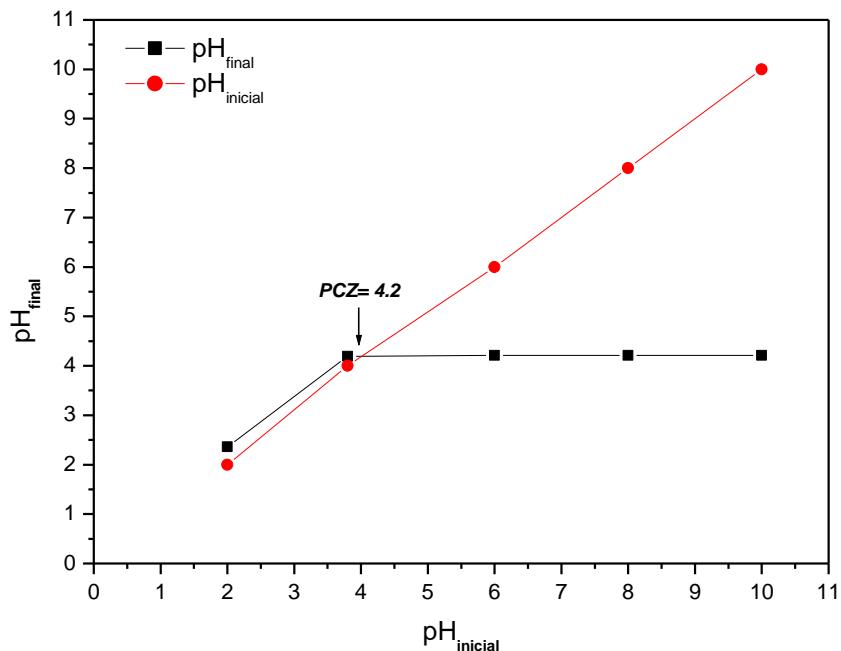


Figura 18: Ponto de Carga Zero (PCZ) da BR.

Tabela 6: Propriedades físicas e químicas da Biomassa de romã (BR).

Parâmetro	Valor
Área superficial específica – BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	32,5
Volume médio dos poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,08
BJH Diâmetro médio dos poros (nm)	4,3
Ponto de carga zero (PH _{pcz})	4,1
Análise Elementar	
C (%)	45,32
H (%)	12,67
N (%)	0,51
Concentração de grupos ácidos na superfície	

Grupos carboxílicos (mmol.g ⁻¹)	1,89
Grupos carbonila (mmol.g ⁻¹)	0,84
Grupos fenólicos (mmol.g ⁻¹)	0,09

4.7.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A presença de grupos orgânicos na superfície da BR potencialmente hábeis para interagir com as moléculas do corante AM foram investigadas através da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros referentes a BR antes e depois da adsorção do corante AM são mostradas na (Fig. 19 A e 19 B) respectivamente. Analisando a (Fig. 19 A) é possível observar um banda intensa em 3429 cm⁻¹ atribuída ao grupo OH e a banda em 2925 cm⁻¹ devido à presença do grupo CH. A banda observada em 1727 cm⁻¹ sugere a presença do grupo carboxila (C=O) enquanto que a banda em 1637 cm⁻¹ indica a presença de ácido carboxílico. Esses resultados obtidos corroboram com os resultados obtidos da titulação de Bohem onde foi possível verificar a presença de grupos ácidos na BR como fenóis e ácidos carboxílicos (Tab. 5). Após a adsorção do AM na BR observou-se algumas alterações no espectro com relação ao espectro obtido da BR antes da adsorção. Com a adsorção do AM, os picos características dos grupos carboxílicos e fenólicos foram deslocados para outros valores de número de onda. Esse resultado indica uma provável participação desses grupos orgânicos na interação com as moléculas do corante AM em solução aquosa.

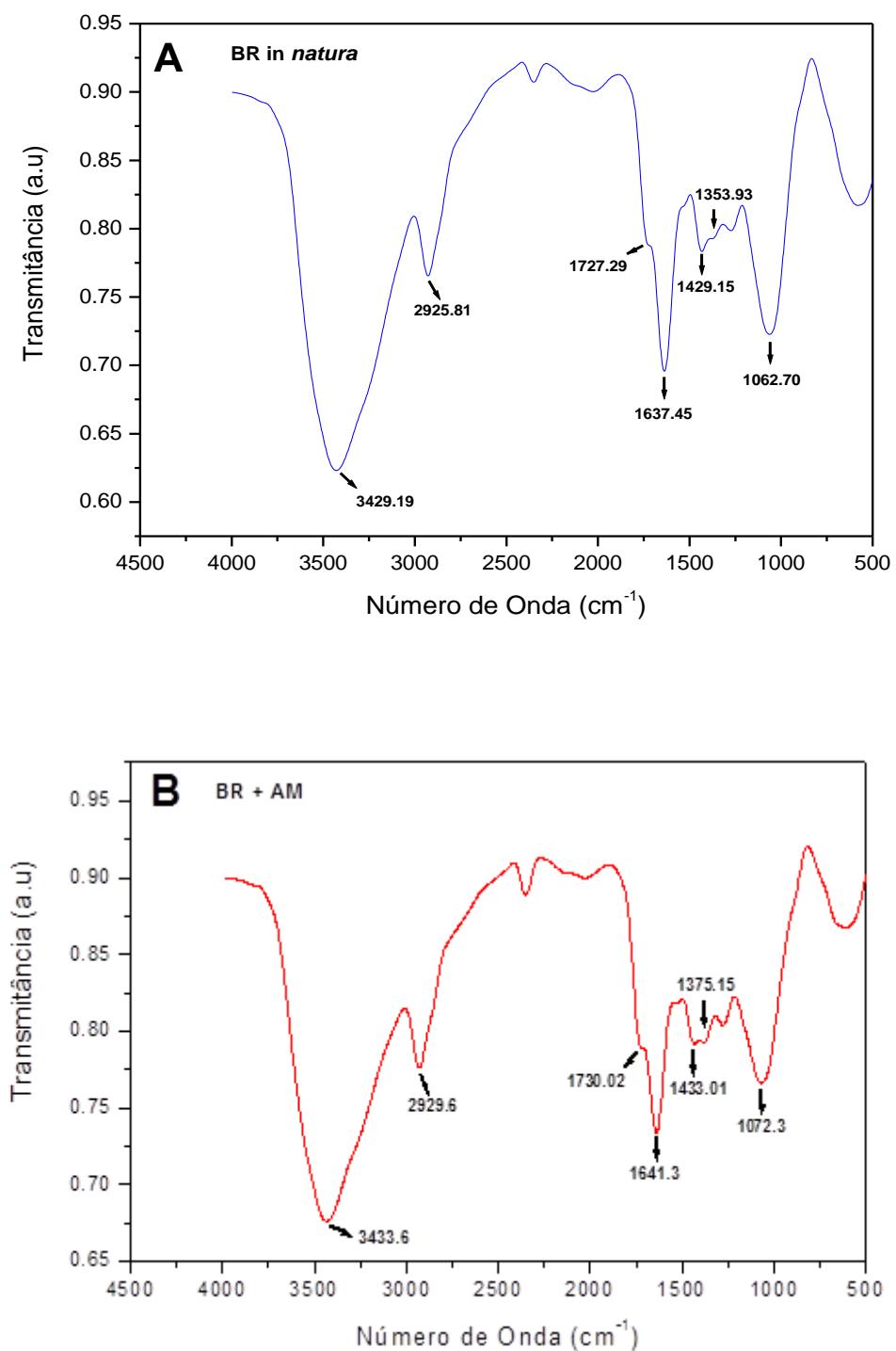


Figura 19: Espectros na região do infravermelho (A) BR antes da adsorção e (B) BR após adsorção do corante AM.

4.7.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análise textural da BR pode ser observado na micrografia MEV. As micrografias eletrônicas da BR antes e depois da adsorção do corante AM são mostradas nas (Fig. 20 A e 20 B) respectivamente. Na (Fig. 20 A) é possível observar porosidade na estrutura da BR. Após adsorção do AM na BR ocorreu uma mudança na morfologia da BR, devido ao acúmulo de corante sobre a superfície da biomassa. Esse resultado confirma a ocorrência da adsorção do AM na biomassa.

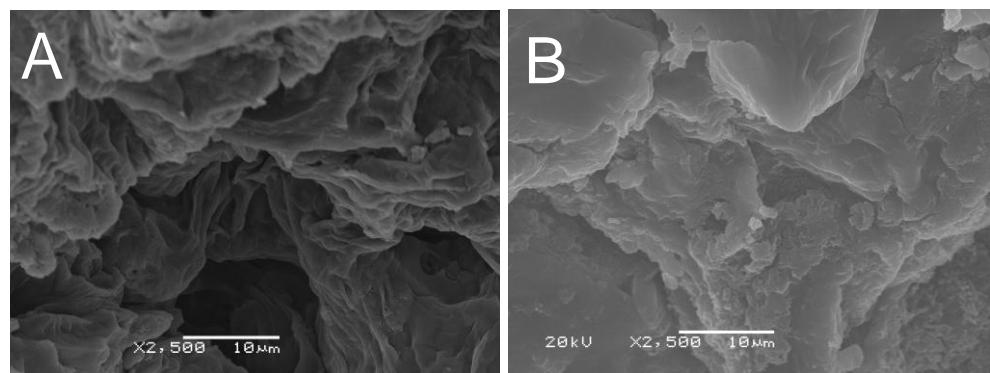


Figura 20: Eletromicrografia eletrônicas de varredura da BR (A) antes e (B) após adsorção do corante AM.

4.8. Estudos de adsorção

4.8.1. Efeitos da acidez na adsorção de AM

A (Fig. 21) mostra a dependência adsorção do AM com a variação do pH. A remoção do AM aumentou significativamente, com as soluções de pH aumentadas de 2,0 a 8,0. O percentual de remoção de AM não foi significativamente alterado quando o pH foi aumentado de 8,0 a 12,0. Esse resultado poderia ser interpretado

como uma interação eletrostática entre a superfície do adsorvente, com uma carga negativa e o corante catiônico AM. Em valores de pH baixos, ocorre uma possível protonação de COO⁻, impedindo a atração eletrostática com o corante da solução de AM, e por sua vez, é observada uma diminuição da adsorção do adsorbato. Assim, com valores de pH variando de 8,0 a 12,0, os grupos carboxílicos estão disponíveis para fixar a tintura carregada positivamente, aumentando a remoção do AM da solução aquosa. O ponto de carga zero da BR vem a confirmar este comportamento (Tab. 1). Em valores de pH's inferiores a 4,2 a superfície do BR é carregada positivamente, dificultando a atração eletrostática de AM, um corante catiônico. Em valores de pH's superiores a 4,2 a adsorção de AM é facilitada porque a superfície da BR está carregada negativamente.

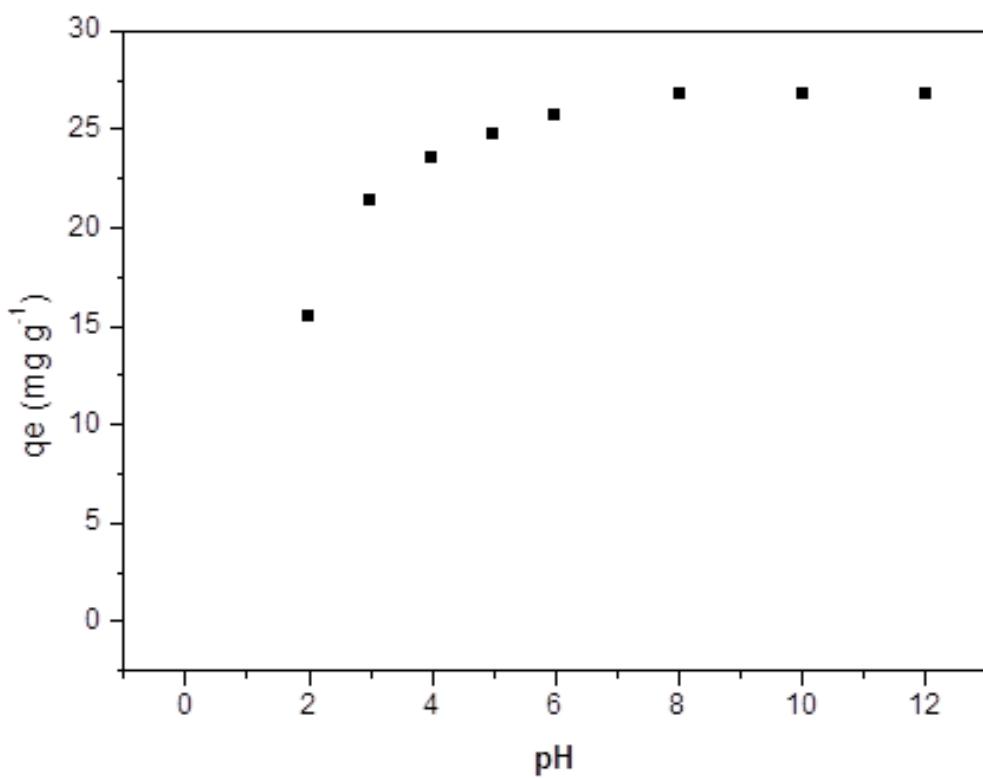


Figura 21: Influência do pH na adsorção do corante AM na BR

Com base nesses resultados, as reações esperadas entre adsorvente-adsorbato são:

Para os grupos hidroxilas presentes na BR:



Para o ácido carboxílico na BR



Resultados semelhantes foram relatados para adsorção de AM em cascas de trigo (Bulut, 2006) e *Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm (İşlek, 2008). Por esse motivo, o pH 5,0 foi selecionado para outros experimentos.

4.8.2. Influência da dosagem de BR na remoção de corante AM

A influência da dosagem de biomassa na adsorção de AM é mostrada na (Fig. 22). O aumento da concentração de biomassa, até 0,6 g, resulta em um rápido aumento da percentagem de absorção de AM (0 a 87,6%). A explicação para este aumento é que como a quantidade de biomassa aumenta, também aumenta o número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente e, consequentemente, ocorre uma maior adsorção.

Acima de 0,6 g de biomassa a percentagem de adsorção de AM permanece constante. Um comportamento semelhante foi relatado para adsorção de AM em casca de amendoim (Gong, 2005). Portanto, a dosagem de 0,6 g de biomassa foi a escolhida para os experimentos subsequentes.

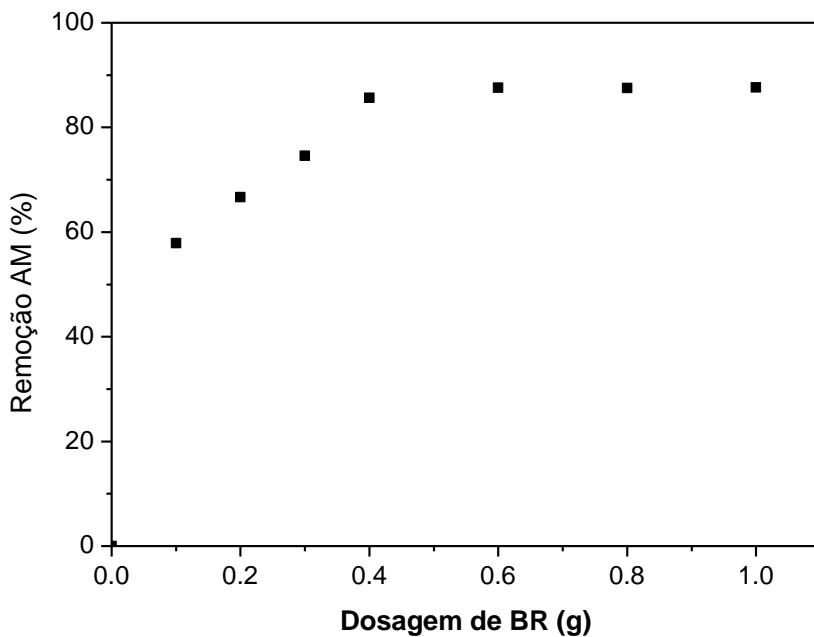


Figura 22: Influência da dosagem de adsorvente na adsorção do corante AM na BR.

4.8.3. Influência do Tempo de Contato

O tempo de contato fornece dados importantes para a aplicação prática do adsorvente. O sucesso da biomassa depende do tempo necessário para o sistema atingir o estado de equilíbrio. Outro parâmetro importante é o efeito da concentração inicial do corante que fornece dados da força motriz para superar as resistências, quando as moléculas do corante são transferidas entre a fase líquida e a superfície sólida da biomassa. A influencia do tempo de contato do AM com BR em concentrações iniciais diferentes ($10,0$, $20,0$ e $50,0\text{ mg L}^{-1}$), pH $8,0$, dosagem de biomassa de $0,6\text{ g}$ e temperatura de 25°C , é mostrado na (Fig. 23). Os resultados mostram que os estados de equilíbrio foram atingidos com tempo de contato de 5 h . Depois de atingido o tempo de equilíbrio de 5 h o corante não foi mais adsorvido. O tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente para os experimentos foi fixado em 5 h .

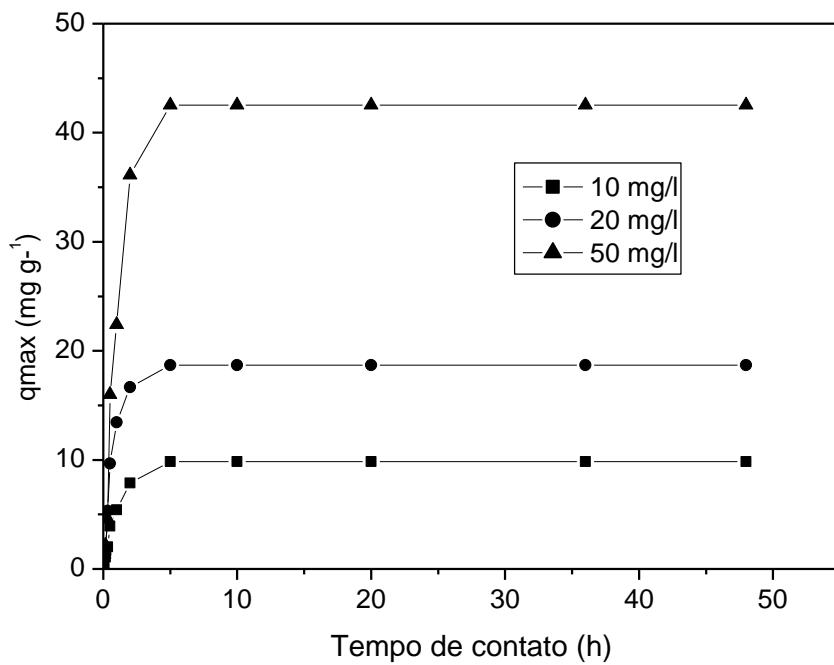


Figura 23: Influência do tempo de contato.

Para descrever a adsorção de AM no adsorvente BR dois modelos cinéticos não lineares foram empregados, pseudo-primeira ordem (eq. 1) e pseudo-segunda ordem (eq. 2).

Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (K_s) são representados na (Tab. 6). Como pode ser observado, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi devidamente sustentado, apresentando valores qui-quadrado e valores altos de R^2 , para concentrações iniciais de 10,0, 20,0 e 50,0 mg L⁻¹ de corante. É possível observar na (Tab. 6) que a constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, diminui com o aumento da concentração inicial, de 0,10 para 0,02 (g mg⁻¹ h⁻¹), enquanto q_e aumenta com o aumento da concentração inicial. Com base nestes resultados cinéticos, o mecanismo de adsorção de AM no BR é mais provável ser governado por quimiossorção.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos para o AM, usando a biomassa BR. Condições: a temperatura foi fixada em 25 °C, pH 8,0, dosagem de biomassa 0,6 g.

C_o (mg L ⁻¹)	10	20	50
Pseudo-primeira ordem			
k_f (h ⁻¹)	0,825	1,18	0,762
q_e (mg g ⁻¹)	9,87	18,7	42,9
R^2	0,9848	0,9723	0,9665
χ^2	0,284	0,720	0,849
Pseudo-segunda ordem			
k_s (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	0,106	0,0797	0,0214
q_e (mg g ⁻¹)	10,5	19,8	46,0
h_o (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	11,7	31,4	45,2
R^2	0,9971	0,9902	0,9879
χ^2	0,108	0,480	0,572

4.9. Estudo de Equilíbrio

A isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de adsorbato adsorvida pela biomassa e a concentração de adsorbato remanescente na solução. A análise dos dados de equilíbrio é uma importante previsão de parâmetros de adsorção e comparação quantitativa confiável dos comportamentos de adsorção para diferentes sistemas de adsorventes. No presente trabalho, os modelos de isotermas não-lineares de Langmuir (Eq. 5), Freundlich (Eq. 7) e Langmuir-Freundlich (Sips) (Eq. 8) foram testados para investigar o comportamento de adsorção do AM no adsorvente BR a 25°C. Os resultados dos parâmetros cinéticos e o teste do χ^2 estão sumarizados na (Tab. 7).

Tabela 8: Parâmetros das isotermas de adsorção de AM em BR. Condições: temperatura fixa em 25 ° C, dosagem de BR 0,6 g, o tempo de contato foi fixado em 5 h, e o pH foi fixado em 8,0.

Modelo	Valor
Langmuir	
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	66,50
K_L (L.mg ⁻¹)	0,262

R^2	0,9946
χ^2	0,240
Freundlich	
$K_F \text{ (mg.g}^{-1}.\text{(mg.L}^{-1})^{1/n}\text{)}$	22,5
N	4,47
R^2	0,9034
χ^2	2,698
Langmuir-Freundlich (Sips)	
$Q_{\max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	68,42
$K_S \text{ ((g.L}^{-1})^{1/ns}\text{)}$	0,2965
N	1,1593
R^2	0,9961
χ^2	0,109

A isoterma de adsorção de AM na biomassa BR foi realizada com as melhores condições experimentais: pH 8,0 dosagem de biomassa 0,6 g e temperatura constante de 25°C. As isotermas de adsorção do corante AM na BR estão demonstradas na (Fig. 24). Os dados das três condições de equilíbrio de adsorção, função erro relativo e os parâmetros obtidos a partir dos modelos de regressões não-lineares, estão listados na (Tab. 7). O coeficiente de determinação calculado pelo ajuste dos dados experimentais pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (Sips) em equilíbrio é mostrado na (Tab. 7). O coeficiente de determinação obtido pela isoterma de Langmuir foi de 0,994. Esse valor de coeficiente de determinação é maior que o obtido pelo modelo de Freundlich. O alto valor do coeficiente de determinação para a isoterma de Langmuir

indica homogeneidade da superfície do adsorvente. O valor R_L (0,262) obtido pelo modelo de Langmuir para $C_o = 500 \text{ mg L}^{-1}$ de AM indica uma adsorção favorável de AM no BR. A capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir foi de 66,48 mg de corante por grama de adsorvente. O coeficiente de determinação para a isoterma de Freundlich foi de 0,903. O baixo valor do coeficiente de determinação mostrou uma fraca concordância entre o modelo de Freundlich e os dados experimentais. Os valores para as constantes de Freundlich e n encontrados foram $22,5 (\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n})$, e 4,47 respectivamente. O elevado valor de n também é uma indicação de que existe uma boa afinidade entre o corante e a biomassa. O coeficiente de determinação para o modelo de Langmuir-Freundlich (Sips) foi de 0,9961. O elevado valor do coeficiente de determinação mostra uma boa concordância do modelo de Langmuir-Freundlich (Sips) com os dados experimentais. A adsorção máxima obtida pelo modelo de Langmuir-Freundlich (Sips) foi de $68,42 \text{ mg g}^{-1}$. O modelo de Langmuir-Freundlich (Sips) proporcionou valores de adsorção máxima ligeiramente mais elevados do que os obtidos com o modelo de Langmuir. Considerando os valores F_{erro} mostrados na (Tab. 7), o modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich (Sips) apresentou o menor valor para ($\chi^2 = 0,10$) comparado com Langmuir ($\chi^2 = 0,240$) e Freundlich ($\chi^2 = 2,698$). Os resultados obtidos mostram que o modelo de Langmuir-Freundlich (Sips) mostrou valores mais bem ajustados dentre os modelos de isotermas estudados, e os menores valores de χ^2 .

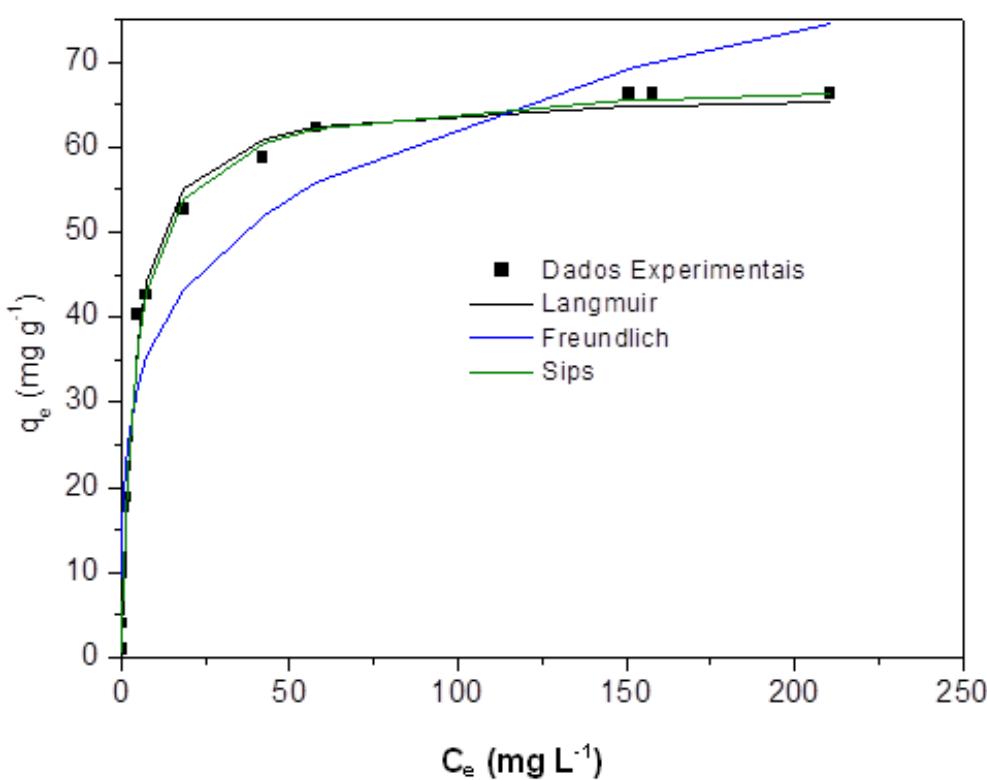


Figura 24: Isotermas de adsorção de AM em BR.

4.9.1. Estudo de dessorção

Em uma experiência em batelada, o sistema AM-BR foi lavado com água destilada para eluir o corante não adsorvido. Em seguida a amostra foi dessorvida com uma solução contendo 1 mol L⁻¹ de CH₃COOH, para obter a regeneração da BR. A (Fig. 25) mostra o tempo necessário para a dessorção e a percentagem de AM dessorvida. Os resultados obtidos mostram que a dessorção de AM é relativamente rápida e que após 70 min a percentagem de AM dessorvida de BR já era bastante elevada, 90,5%. Em consequência as moléculas de corante foram substituídas na BR por íons H⁺ do ácido acético. Esses resultados sugerem que o mecanismo principal de adsorção em BR foi o de troca iônica. Um comportamento semelhante foi descrito para a adsorção do AM por troca iônica em serragem (Gong, 2009).

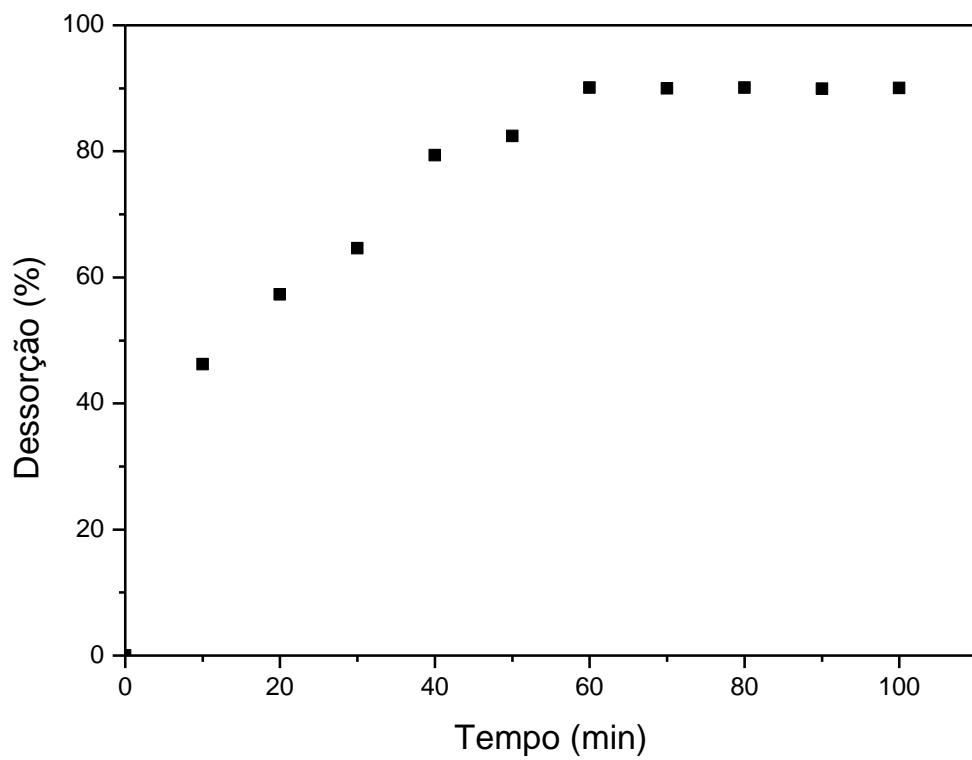


Figura 25. Estudo de Dessorção de CV em BR

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que a BSMF possui área superficial específica baixa ($1,38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

A análise do FT-IR, sugere a presença dos grupos funcionais O–H, C=O e C–O que pode ser devido a presença na superfície do BSMF de grupos como fenol, ácido carboxílico e lactona.

A análise química da superfície do BSMF, obtido pelo método de titulação de Boehm confirmou a presença destes grupos ácidos. As interações entre as moléculas da superfície do BSMF e CV foram confirmadas pela análise FT-IR e MEV.

A análise TGA revelou que a principal região de decomposição do BSMF ocorreu entre 200 e 400°C. O pH_{PCZ} do BSMF encontrado foi de 6,85. Quanto ao processo de adsorção, o melhor pH para a adsorção de CV em BSMF ocorreu no intervalo de pH entre 8 e 10 (pH>pH_{PCZ}). A melhor dosagem BSMF foi 0,6 g / 50 mL e o tempo de contato mínimo necessário para atingir as condições de equilíbrio foi de 60 min.

A cinética de adsorção do CV em BSMF foi mais bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich (Sips) foi a que mostrou melhor ajuste entre os dados teóricos (q_e modelo) e experimental (q_e exp). Com base na curva da isoterma de Langmuir-Freundlich (Sips) a capacidade

máxima de adsorção de CV em BSMF foi de 54,33 mg g⁻¹ a 25°C. O CV adsorvido em BSMF pode ser dessorvido (acima de 96%), utilizando CH₃COOH 1,0 mol L⁻¹ como eluente.

Os bons resultados decorrentes da dessorção do CV de BSMF confirmam que o mecanismo de adsorção é baseado em atração eletrostática. Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que o BSMF, um bioresíduo sólido, é uma boa opção para a remoção de CV de soluções aquosas, uma vez que é considerado barato, disponível em grandes quantidades além de se mostrar eficaz como adsorvente.

O BR pode ser utilizado como um adsorvente alternativo para a remoção do corante catiônico AM de soluções aquosas. As vantagens observadas pela utilização desse adsorvente são o baixo custo, disponibilidade em quantidade elevada e boa capacidade de adsorção.

O pH ótimo pra a remoção de AM fica entre 8,0 e 12.

A adsorção do AM por BR ocorre por uma atração eletrostática entre a carga negativa do adsorvente em pH 8,0 com a carga positiva do AM. O equilíbrio foi atingido em 5h.

A cinética de adsorção para o AM foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

A aplicabilidade dos três modelos de isotermas para os dados presentes segue a ordem: Langmuir-Freundlich (Sips) > Langmuir > Freundlich. A boa recuperação de (90, 5 %) de AM pela a dição de 1mol L⁻¹ de CH₃COOH ao BR, confirma que o mecanismo de adsorção deve ocorrer por atração eletrostática. O modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich (Sips) é mais adequado para descrever a adsorção de AM em BR. Com base no modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich (Sips), a quantidade de adsorção do corante foi de 68,42 mg g⁻¹.

Os resultados demonstram que a BR é um adsorvente promissor para a remoção do azul de metileno de soluções aquosas.

Sugestões para Estudos Futuros

- Aplicar as biomassas da romã e da semente de mamão formosa como adsorvente de corantes utilizando sistema de fluxo contínuo (coluna);
- Realizar estudos de adsorção de corante de solução aquosa utilizando as biomassas da romã e da semente de mamão formosa quimicamente modificadas;
- Investigar a viabilidade do uso das biomassas da romã e da semente de mamão formosa como adsorventes alternativos na remoção de agroquímicos, fármacos e metais de solução aquosa;
- Investigar a degradabilidade das biomassas da romã e da semente de mamão formosa em meio aquoso em função do pH do meio e do tempo de permanência em solução.

Referências

Amran, M.; Salleh, M.; Mahmoud, D. K.; Karim, W. A. W. A.; Idris, A.; Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, **Desalination**, v. 280 p. 1–13, (2011).

Akar, S.T.; Gorgulu, A.; Akar, T.; Celik, S. Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solution by Capsicum annuum seed, **Chem. Eng. J.**, v 168, p.125-133, 2011.

Allegre C.; Moulin P.; Maisseu M.; Charbit F.; Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, **Journal of Membrane Science**, v.269, 15–34, (2006).

Alves, F.L.; Balbino, J.M.S; Bareto, F.C.; A cultura do mamoeiro: tecnologia de produção, Vitória, BA, **Incaper**, 497, 2003.

Annadurai, G.; Juang, R. S.; Lee, D. J.; Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, **Journal of Hazardous Materials**, v. B92, p. 263–274 (2002).

Arami M.; Limae N. Y.; Mahmoodi N. M.; Tabrizi N. S.; Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies, **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 371–376, 2005.

Aristov Y. I.; Challenging offers of material science for adsorption heat transformation: A review, **Applied Thermal Engineering**, p. 1-9,(2011).

Association of Official Analytical Chemistry - Official methods of analysis. 10. ed.Washington, 1965.

Atkin, R.; Craig, V.S.J.; Wanless, E.J.; Biggs, S., Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface, **Advances in Colloid and Interface Science**, v.103, p. 219–304, (2003).

Babel, S.; Kurniawan, T. A.; Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, **Journal of Hazardous Materials**, v. B97, p. 219–243, (2003).

Barka, N.; Ouzaouit, K.; Abdennouri, M.; Makhfouk, M.; Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44 p. 52–60, (2013).

Barragan, B.E.; Costa C.; Marquez C. M.; Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media, **Dyes Pigments** v. 75, p. 73–81, 2007.

Bhatnagara, A.; Sillanpää, M.; Utilization of agro-industrial and municipal materials as potential adsorbents for water treatment – A review, **Chemical Engineering Journal**, p. 277-296, 2010.

Boehm, H. P.; Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons; **Carbon**, v. 32, N. 5, p. 759-769, 1994.

Brito, S. M. O.; Andradeb, H. M. C.; Soares, L. F.; Azevedo, R. P.; Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and índigo carmine from aqueous solutions, **Journal of Hazardous Materials**, v.174, 84–92, 2010.

Bromley-Challenor, K.C.A.; Knapp, J.S.; Zhang, Z.; Gray, N.C.C.; Hetheridge, M.J.; Evans, M.R.; Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions. **Water Res.**, v. 34, 4410–4418, 2000.

Bueno, C. I. C.; Carvalho W. A.; Remoção de chumbo(II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor; **Quim. Nova**, v. 30, N. 8, p. 1911-1918, 2007.

Bulut, Y.; Aydin, H.; A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, **Desalination**, v. 194, p. 259-267, 2006.

Carneiro, E. A.; Lopes, A. A. S.; Filho, J. J. H.; Mazzetto, S. E.; Carioca, J. O. B.; Síntese, caracterização e análise termogravimétrica de aditivo oriundo de fonte natural e renovável, **3º congresso Brasileiro de Petróleo e Gás**.

Cengiz, S.; Cavas, L.; Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. cylindracea, **Bioresource Technology**, v. 99, 2357–2363, (2008).

Chaves, K. O.; Monteiro, C. R. L.; Muniz, C. R.; Gomes, R. B.; Buarque, H. L. B.; Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de *aspergillus niger*, **Eng. Sanit. Ambient.**, v.13, N 4, p. 351-355, 2008.

Chen, Y.; Chen, L.; Bai, H.; Li, L.; Graphene oxide–chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification, **Journal of Materials Chemistry A**.

Chowdhury, A. N.; Rahim, A.; Ferdosi, Y. J.; Azam, M. S.; Hossain, M. M.; Cobalt–nickel mixed oxide surface: A promising adsorbent for the removal of PR dye from water, **Applied Surface Science**, v. 256 p. 3718–3724, 2010.

Crini, G.; Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, **Bioresource Technology**, v. 97 p. 1061–1085, 2006.

Debrassi, A.; Largura, M. C. T.; Rodrigues, C. A.; Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados, **Química Nova**, v. 34, N. 5, p. 764-770, 2011.

Demirbas, A.; Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review, **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, 1–9, 2009.

Denga, H.; Lua, J.; Li, G.; Zhang, G.; Wang, X.; Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk, **Chemical Engineering Journal**, v. 172, 326– 334, 2011.

Domingos, S. A.; Silva, C. A.; Holanda, S. A. A.; Santana, C. W. B. B.; Silva, H. A. S.; Adsorção do corante têxtil azul remazol por pecíolo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.), **Cad. Pesq.**, São Luís, v. 19, n. especial, jul., 2012.

El-Sayed, G. O.; Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber, **Desalination**, v. 272, p. 225–232, 2011.

Faria, P.C.C.; Orfão, J.J.M.; Pereira, M.F.R.; Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, **Water Research**, v. 38, p. 2043–2052, 2004.

Feng, Y.; Zhou, H.; Liu, G.; Qiao, J.; Wang, J.; Lu, H.; Yang, L.; Wu, Y.; Methylene blue adsorption onto swede rape straw (*Brassica napus* L.) modified by tartaric acid: Equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms, **Bioresource Technology**; v. 125, p. 138–144, 2012.

Fernandes, P. L. O.; Aroucha, E. M. M.; Souza, P. A.; Sousa, A. E. D.; Fernandes, P. L. O.; Qualidade de mamão ‘Formosa’ produzido no RN e armazenado sob atmosfera passiva, **Revista Ciência Agronômica**, v. 41, n. 4, p. 599-604, 2010.

Foust, A. S.; Wenzel, L. A.; Clump, C. W.; Maus, L.; Andersen, L. B; **Princípios das Operações Unitárias**, Ed. Guanabara dois S. A., Rio de Janeiro, 2^a ed., 1982.

Frijters, C.T.M.J.; Vos, R.H.; Scheffer, G.; Mulder, R.; Decolorizing and detoxifying textile wastewater, containing both soluble and insoluble dyes, in a full scale combined anaerobic/aerobic system, **Water Res.**, v. 40, p. 1249–1257 2006.

Fungaro, D. A.; Borrely, S. I.; Magdalena, C. P.; Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante remazol vermelho RB sobre zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante; **XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2010.

Gong, R., Li M., Yang, C., Sun, Y., Chen, J., Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, **J. Hazard. Mater.**, v.121, p. 247-250, 2005.

Gottipati, R.; Mishra, S.; Application of Biowaste (waste generated in biodiesel plant) as an adsorbent for the removal of hazardous dye- methylene blue- from aqueous phase. **Brazilian J. Chem. Eng.** 2010, 27, 357-367.

Guaratini C. C. I.; Zanoni M. V. B.; Corantes Têxteis, **Química Nova**, 23 – 71, 2000.

Gupta, N.; Kushwaha, A. K.; Chattopadhyaya, M.C.; Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution, **Arabian Journal of Chemistry**, 2011.

Gupta, V.K.; Suhas; Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313–2342, 2009.

Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E.; Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters, **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 401–411, 2007.

Hameed, B.H.; Krishni, R.R.; Sata, S.A.; A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions, **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p.305–311,2009.

Hameed, B.H.; Mahmoud, D.K.; Ahmad, A.L.; Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste, **Journal of Hazardous Materials**, v. 158. p. 65 - 72, 2008.

Hameed, B.H.; Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, **Journal of Hazardous Materials**, v.161. p. 753–759, 2009.

Hameed, B.H.; Tan, I.A.W.; Ahmad, A.L.; Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, **Chemical Engineering Journal**, v. 144 p. 235–244, 2008.

Han, X.; Wang, W.; Ma, X.; Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf, **Chemical Engineering Journal**, v. 171 p. 1–8, 2011.

İşlek, C.; Sinağ, A.; Akata, I.; Investigation of biosorption behavior of methylene blue on *Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm, **Clean**, v. 36, p. 387-392, 2008.

Jain, S.; Jayaram, R.V.; Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*), **Desalination**, v. 250, p. 921–927, 2010.

Jiao, Z.; Deng, J.; Li, G.; Zhang, Z.; Cai, Z.; Study on the compositional differences between transgenic and non-transgenic papaya (*Carica papaya L.*), **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, p. 640–647, 2010.

Jiuhui, Q.; Research progress of novel adsorption processes in water purification: review, **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 1–13, (2008).

Kannan, C.; Buvaneswari, N.; Palvannan, T.; Removal of plant poisoning dyes by adsorption on Tomato Plant Root and green carbon from aqueous solution and its recovery, **Desalination**, v. 249, p. 1132–1138, 2009

Kumar, K. V.; Kumaran, A.; Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, p. 83–93, 2005.

Kumar, R.; Ahmad, R.; Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW), **Desalination**, v. 265, p. 112–118, 2011.

Kunz, A.; Zanora, P. P.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

Kushwaha, A. K.; Gupta, N.; Chattopadhyaya, M.C.; Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, **Journal of Saudi Chemical Society**, 2011. (Article in press)

Leite, G. A.; Melo, D. R. M.; Linhares, P. C. F.; Mendonça, V.; Maracaja, P. B.; Neto, F. A. A.; Produção de mudas de mamão formosa sob diferentes proporções de jitirana (*Merremia aegyptia* L.) incorporadas ao substrato, ACSA - **Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v.07, n 03 p. 31 – 36, 2011.

Lin, Y.; He, X.; Han, G.; Tian, Q.; Hu, W.; Removal of Crystal Violet from aqueous solution using powdered mycelial biomass of *Ceriporia lacerata* P2. **J. Environ. Sci-China.**, v. 23, p. 2055-2062, 2011.

Madhavakrishnan, S.; Manickavasagam, K.; Vasanthakumar, R.; Rasappan, K.; Mohanraj, R.; Pattabhi, S.; Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Ricinus Communis Pericarp Carbon as an Adsorbent, **E-Journal of Chemistry**, v. 6, p. 1109-1116, 2009.

Maliska, A. M.; Microscopia Eletrônica de Varredura. Florianópolis, SC, 2005.

Mckay, G.; Porter, J. F.; Prasad, G. R.; The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, **Water Air Soil Pollut.**, v. 114 p. 423–438, 1999.

Uddin, Md. T.; Islam, Md. A.; Mahmud S.; Rukanuzzaman Md.; Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p. 53–60, 2009.

Mezohegyi, G.; van der Zee, F. P.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A.; Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon: Review, **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148-164, 2012.

Mittal, A.; Mittal, J.; Malviya, A.; Kaur, D.; Gupta, V.K.; Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, p. 463–473, 2010.

Molinos-Senante, M.; Garrido-Baserba, M.; Reif R.; Hernández-Sancho, F.; Poch, M.; Assessment of wastewater treatment plant design for small communities: Environmental and economic aspects, **Science of the Total Environment**, p. 427–428, 2012.

Mori, M.; Cassella, R. J.; Estudo da adsorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio, **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2039-2045, 2009.

Mothé, C. G.; Araujo, C. R.; Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n 4, p. 274-278, 2004.

Naveen, N.; Saravanan, P.; Baskar, G.; Renganathan, S.; Equilibrium and kinetic modeling on the removal of Reactive Red 120 using positively charged *Hydrilla verticillata*, **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, v. 42, p. 463-469, 2011.

Ngah W.S. W.; Teong L.C.; Hanafiah M.A.K.M.; Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1446–1456, 2011.

Noormohammadi, Z.; Parvini, F.; Sheidai, M.; Vazifeshenas, M. R.; Further, study of morphological and molecular diversity in 18 pomegranate landraces of Iran, **Gene Conserve**, v. 38, p. 189-200, 2010.

Ofomaja, A. E.; Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust, **Chemical Engineering Journal**, v. 143, p. 85–95, (2008).

Oliveira, A. L. R.; Moraes, S. R. P.; Oliveira, K. P.; Mendanha, J. S.; Rodrigues, J. S.; Zoneamento edafoclimático da cultura do mamão, **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer, Goiânia, v.8, N.14; p. 957, 2012.

Pavan, F. A.; Lima, E. C., Dias, S. L.P., Mazzocato, A. C., Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste, **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 703–712, 2008.

Gong, R.; Ni, S. , Zhao, J. N. L.; Epichlorohydrin and aspartic acid incorporated into sawdust and application as sorbent for methylene blue, **Wood Sci Technol**, v. 43, p. 183–193, 2009.

Radhika, M.; Palanivelu, K.; Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis, **Journal of Hazardous Materials**, v. B138, p. 116–124, 2006.

Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A.; Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, **Journal of Materials**, p. 70-80, 2010.

Ramalho, R. S.; **Tratamiento de aguas residuales**, 2^a ed., Barcelona, Editorial Reverté S. A., 1991.

Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P.; Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

Rocha, O. R. S.; Nascimento, G. E.; Campos, N. F.; Silva, V. L.; Duarte, M. M. M. B.; Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo bf-2r, **Química Nova**, v. 35, n 7, p.1369-1374, 2012.

Roda, I.R.; Poch, M.; Bañares-Alcántara, R.; Application of a support system to the design of wastewater treatment plants, **Artificial Intelligence in Engineering**, v.14, p.45–61, 2000.

Rosen, M. J.; **Surfactants and interfacial phenomena**, 3a ed, Willey, 2004.

Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Vaghetti, J. C.P.; Simon, N. M.; Calvete, T.; Veses, R. C.; Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—kinetic and equilibrium study, **Journal of Hazardous Materials**, v.164 p. 1213–1222, 2009.

Saeed, A.; Sharif, M.; Iqbal, M.; Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption, **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 564–572, 2010.

Saha, P. D.; Chakraborty, S.; Chowdhury, S.; Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.92, p. 262– 270, 2012.

Salleh, M. A. M.; Mahmoud, D. K.; Karim, W. A. W. A.; Idris, A.; Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes:A comprehensive review, **Desalination**, v. 280, p. 1–13, 2011.

Santana, M. F. S.; Katekawa, M. E.; Tannous, K.; Lima k. V. O.; Gaspareto, C. A.; Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja; **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.14, n.3, p.261-273, 2012.

Semerjian, L.; Ayoub, G.M.; High-pH-magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment, **Advances in Environmental Research**, v.7, p. 389–403, 2003.

Senthilkumaar, S.; Kalaamani, P.; Subburaam, C.V.; Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree, **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 800–808, 2006.

Silva, E. C.; Paola, M. V. R. V.; Matos, J. R.; Análise térmica aplicada à cosmetologia, **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v 43, n. 3, 2007.

Silva, G.G.; Diniz, R.G.; Silva, M.E. Comparing the chemical composition of papaya fruits (*Carica papaya* L.) in two stages of ripening, **Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia**, v.3, p.1-7, 2007.

Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; **Princípios de Análise instrumental**, Tradução de Ignez Caracelli, Paulo Celso Isolani, Regina Helena de Almeida Santos, Regina Helena Porto Francisco. 5^a ed., Porto Alegre: Bookman, p. 342 – 345, 487 – 492, 704 – 706. 2002.

Smail, T.; Sestili, P.; Akhtar, S.; Pomegranate peel and fruit extracts: A review of potential anti-inflammatory and anti-infective effects, **Journal of Ethnopharmacology**, v.143, p. 397–405, 2012.

Song, J.; Zou, W.; Bian, Y.; Su, F.; Han, R.; Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes, **Desalination**, v. 265, p. 119–125, 2011.

Souza, R. S.; Carvalho, S. M. L.; Garcia Junior, M. R. D.; Sena, R. S. F.; Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado; **Acta Amazonica**, v. 39, n.3, p. 661 – 668, 2009.

Sricharoenchaikul, V.; Atong, D.; Thermal decomposition study on *Jatropha curcas* L. waste using TGA and fixed bed reactor, **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 85, p. 155–162, 2009.

Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S.; Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno; **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

Türgay, O.; Ersöz, G.; Atalay, S.; Forss, J.; Welander, U.; The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation, **Separation and Purification Technology**, v. 79, p. 26–33, 2011.

Vijayaraghavan, K.; Yun, Y. S.; Bacterial biosorbents and biosorption, **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 266–291, 2008.

Wang, S.; Peng, Y.; Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 11–24, 2010.

Weiss, P.; Eveborn, D.; Kärrman E.; Gustafsson J. P.; Environmental systems analysis of four on-site wastewater treatment options, **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, p. 1153– 1161, 2008.

Wendlandt W.W.; Thermal analysis. 3a ed. New York: John Wiley & Sons, **Chemical analysis**, v.19, 1986.

Yang, Y.; Jin, D.; Wang, G.; Wang, S.; Jia, X.; Zhao, Y.; Competitive biosorption of Acid Blue 25 and Acid Red 337 onto unmodified and CDAB-modified biomass of *Aspergillus oryzae*, **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7429–7436, 2011.

Yao, Z.; Wang, L.; Qi, J. Biosorption of methylene blue from aqueous solution using a bioenergy forest waste: *Xanthoceras sorbifolia* seed coat. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 37, p. 642-648, 2009.

Zahrim, A.Y.; Tizaoui, C.; Hilal, N.; Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review, **Desalination**, v. 266, p. 1–16, 2011.