



**ÉDER DE FREITAS BARBOSA**

**UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA DE PINHÃO MANSO COMO  
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CORANTE ROSA DE  
BENGALA DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

**LAVRAS - MG  
2018**

**ÉDER DE FREITAS BARBOSA**

**UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA DE PINHÃO MANSO COMO ADSORVENTE PARA  
REMOÇÃO DE CORANTE ROSA DE BENGALA DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis  
Orientadora

**LAVRAS – MG  
2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da  
Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a)  
autor(a).

Barbosa, Eder de Freitas.

Utilização de biomassa de pinhão manso como adsorvente para  
remoção de corante rosa de bengala de soluções aquosas / Eder de  
Freitas Barbosa. - 2018.

106 p. : il.

Orientador(a): Zuy Maria Magriotis.

.  
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. adsorção. 2. rosa de bengala. 3. pinhão manso. I. Magriotis,  
Zuy Maria. . II. Título.

**ÉDER DE FREITAS BARBOSA**

**UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA DE PINHÃO MANSO COMO ADSORVENTE PARA  
REMOÇÃO DE CORANTE ROSA DE BENGALA DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

**UTILIZATION OF JATROPHA CURCAS BIOMASS AS ADSORBENT TO  
REMOVAL OF ROSE BENGAL DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 30 de outubro de 2018.

Profa. Dra. Sônia Denise Ferreira Rocha

UFMG

Profa. Dra. Cristiane Alves Pereira

UFLA

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis

Orientadora

**LAVRAS – MG**

**2018**

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Química e à Diretoria de Meio Ambiente pela oportunidade.

Ao Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA, onde realizei a maior parte dos experimentos.

Aos Laboratórios de Catálise e Biocombustíveis, de Química da Madeira, de Microscopia Eletrônica e à Central de Análise e Prospecção Química da UFLA pelas análises químicas.

À professora Zuy Maria Magriotis, pela orientação, disposição para ajudar e incentivo.

Aos meus pais Evandro e Helena, e aos meus irmãos Lílian, Emerson e Evandro Júnior, por tudo o que são para mim.

Às minhas amigas Vanusa e Elaine pelo apoio e compreensão.

Aos amigos do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos, José Hernani, Renato, Gisele, Isael, Hélivia, Dyego, Nina e Leandro pela agradável companhia diária.

À Adelir, pelo incentivo e apoio para a realização deste trabalho.

Aos alunos do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos e do Laboratório de Catálise e Biocombustíveis da UFLA, pelos bons momentos no trabalho e amizade.

Às professoras Priscila, Cristiane e Sônia pelas valiosas contribuições nas bancas.

À todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta a este trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho, foi estudado o potencial do uso da torta de pinhão manso, um resíduo agroindustrial proveniente da cadeia produtiva do biodiesel, como adsorvente para remover um corante aniônico da classe dos xantenos, o corante rosa de bengala (RB). Foram testadas a torta na forma natural e duas biomassas que receberam diferentes tipos de tratamento térmico. Os adsorventes foram caracterizados por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG/DTG) e por análises elementares, constatando algumas mudanças nos materiais após os tratamentos térmicos. Os parâmetros massa de adsorvente, concentração de corante e pH causaram efeitos significativos na eficiência dos processos adsorptivos analisados e foram otimizados por meio da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). A capacidade máxima de adsorção foi obtida pela biomassa natural, correspondendo a  $344 \text{ mg g}^{-1}$ . Os dados cinéticos foram melhor ajustados pelo modelo de pseudo segunda ordem. O ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas revelou que o modelo de Sips foi mais adequado. Estudos termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção foi endotérmico e favorável para as três biomassas. Os testes de reuso mostraram que as biomassas podem ser regeneradas com razoável eficiência por meio de dessorção utilizando água aquecida. No entanto, a eficiência desta dessorção diminui ao longo dos ciclos ou então ocorrem perdas de massa de adsorvente, provavelmente por solubilização em água.

**Palavras-chave:** Adsorção. Rosa de bengala. Pinhão manso.

## ABSTRACT

In this study, it has been studied the potential of the use of *Jatropha Curcas* deoiled cake, an agroindustrial residue derived from biodiesel production chain, as an adsorbent to remove an anionic xanthene class dye, the rose bengal (RB) dye. It has been tested the natural deoiled cake and two of this biomass that received different types of heat treatments. The adsorbents were characterized by scanning electron microscopy (SEM), spectroscopy in the infrared region (FTIR), thermogravimetry (TG/DTG) and elemental analysis, and it was possible to verify some changes in these materials after the heat treatments. The adsorbent mass, dye concentration and pH parameters caused significant effects on the efficiency of the adsorptive processes analysed and were optimized by Surface Response Methodology (SRM). The maximum adsorption capacity was obtained by the natural biomass, corresponding to 344 mg g<sup>-1</sup>. The kinetic data were better adjusted to the pseudo-second order model. The adjustment of the experimental data to the isotherm models revealed that the Sips model was more adequate. The thermodynamic studies indicated that the adsorption processes were endothermic and favorable for all three biomass. The reuse tests showed that the biomass can be regenerated with reasonable efficiency by desorption using heated water. However, the desorption efficiency decreased over the cycles or the adsorbents lost mass, probably by solubilization in water.

**Keywords:** Adsorption. Rose Bengal. *Jatropha Curcas*.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do corante rosa de bengala .....	23
Figura 2 - Estrutura química da lignina.....	34
Figura 3 - Estrutura química da celulose.....	34
Figura 4 - Hemicelulose (a) e seu principal constituinte, a xilose (b).....	35
Figura 5 - Frutos de pinhão manso .....	38
Figura 6 - Sementes e frutos de pinhão manso .....	39
Figura 7 - Processos físicos aplicados às biomassas PM, PM80 e PM130.....	47
Figura 8 - Etapas realizadas nos experimentos de adsorção .....	51
Figura 9 - Procedimentos realizados nos testes de reuso. ....	53
Figura 10 - Biomassas PM, PM80 e PM130. ....	54
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura para: PM com aumentos de 200 vezes (A) e 600 vezes (B); PM80 com aumentos de 200 vezes (C) e 600 vezes (D); PM130 com aumentos de 200 vezes (E) e 600 vezes (F) .....	55
Figura 12 - Espectro de FTIR dos três adsorventes. ....	57
Figura 13 - Análises termogravimétricas (TGA) das biomassas .....	60
Figura 14 - Análises termogravimétricas derivadas (DTG) das biomassas. ....	60
Figura 15 - Gráfico de Pareto para adsorção de rosa de bengala por PM (A), PM80 (B) e PM130 (C).....	64
Figura 16 - Gráficos de superfície de resposta obtidos a 25°C e 24h para a biomassa PM em relação aos parâmetros pH e concentração de corante (A); pH e massa de adsorvente (B) e concentração de corante e massa de adsorvente (C).....	67
Figura 17 - Gráficos de superfície de resposta obtidos a 25°C e 24h para a biomassa PM80 em relação aos parâmetros concentração de corante e pH (A); massa de adsorvente e pH (B) e concentração de corante e massa de adsorvente (C).....	68
Figura 18 - Gráficos de superfície de resposta obtidos a 25°C e 24h para a biomassa PM130 em relação aos parâmetros concentração de corante e pH (A); massa de adsorvente e pH (B) e concentração de corante e massa de adsorvente (C).....	69
Figura 19 - Cinética de adsorção de rosa de bengala em PM a 25°C .....	71
Figura 20 - Cinética de adsorção de rosa de bengala em PM80 a 25°C.....	72
Figura 21 - Cinética de adsorção de rosa de bengala em PM130 a 25°C .....	72
Figura 22 - Gráfico $Q_e$ versus tempo <sup>0,5</sup> para adsorção de rosa de bengala em PM a 25°C. ...	75
Figura 23 - Gráfico $Q_e$ versus tempo <sup>0,5</sup> para adsorção de rosa de bengala em PM80 a 25°C .....	75
Figura 24 - Gráfico $Q_e$ versus tempo <sup>0,5</sup> para adsorção de rosa de bengala em PM130 a 25°C. ....	76
Figura 25 - Isoterma a 25°C e modelos ajustados para a biomassa PM .....	77
Figura 26 - Isoterma a 25°C e modelos ajustados para a biomassa PM80. ....	78
Figura 27 - Isoterma a 25°C e modelos ajustados para a biomassa PM130.....	78
Figura 28 - Gráfico de porcentagens de remoção de rosa de bengala para os testes de uso	

e de reuso dos três adsorventes.....	83
Figura 29 - Biomassas PM, PM80 e PM130 após a primeira dessorção. ....	85
Figura 30 - Espectros de infravermelho do corante rosa de bengala puro, PM puro, PM após a primeira adsorção e a subtração entre os espectros de PM antes e após a primeira adsorção.....	86
Figura 31 - Espectros de infravermelho do corante rosa de bengala puro, PM80 puro, PM80 após a primeira adsorção e a subtração entre os espectros de PM80 antes e após a primeira adsorção. ....	86
Figura 32 - Espectros de infravermelho do corante rosa de bengala puro, PM130 puro, PM130 após a primeira adsorção e a subtração entre os espectros de PM130 antes e após a primeira adsorção.....	87
Figura 33 - Espectro de infravermelho para o corante rosa de bengala, PM puro, PM após a primeira adsorção e PM após cada dessorção.....	88
Figura 34 - Espectro de infravermelho para o corante rosa de bengala, PM80 puro, PM80 após a primeira adsorção e PM80 após cada dessorção.....	88
Figura 35 - Espectro de infravermelho para o corante rosa de bengala, PM130 puro, PM130 após a primeira adsorção e PM130 após cada dessorção.....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos de adsorção utilizando biomassa de pinhão manso. ....	44
Tabela 2 – Composição elementar das três biomassas .....	56
Tabela 3 – Identificação das bandas nos espectros FTIR das três biomassas .....	58
Tabela 4 – Delineamento experimental e valores de $Q_e$ médio obtidos a 25°C e 24h de tempo de contato para adsorção de rosa de bengala em cada biomassa. ....	62
Tabela 5 – Coeficientes dos modelos quadráticos e significância.....	66
Tabela 6 – Condições ótimas obtidas a 25°C e 24h para as três biomassas .....	70
Tabela 7 – Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordens, e do modelo de Elovich obtidos do ajuste dos dados experimentais. ....	74
Tabela 8 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula ajustados para as três biomassas.....	76
Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de isotermas obtidos a 25°C para as três biomassas .....	79
Tabela 10 – Capacidades adsorptivas obtidas para a remoção de rosa de bengala de soluções aquosas.....	80
Tabela 11 – Parâmetros termodinâmicos obtidos a 25, 35 e 45°C para a adsorção de rosa de bengala em PM, PM80 e PM130.....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS

$b_{DR}$	Constante relacionada com a energia de adsorção;
BET	Análise de superfície específica;
C	Espessura da camada adsorvida;
CAS	Registro de uma substância no banco de dados da Chemical Abstracts Service;
CAPQ	Central de Análise e Prospecção Química;
$C_e$	Concentração de adsorvato na solução no equilíbrio;
$C_i$	Concentração inicial de corante na solução;
$C_t$	Concentração de corante na solução no tempo t;
CNHS-O	Análises elementares de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e oxigênio (por diferença);
DCC	Delimitação Composto Central;
DMA	Diretoria de Meio Ambiente;
DQI	Departamento de Química;
DTG	Análise termogravimétrica derivada;
$E_{ads}$	Energia de adsorção;
EMR	Erro médio relativo;
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier;
G-ÓLEO	Núcleo de Estudos em Plantas Oleaginosas;
k	Número de variáveis de entrada do Planejamento Composto Central;
$k_1$	Constante de adsorção;
$k_2$	Constante de adsorção de segunda ordem;
$k_{id}$	Coefficiente de difusão intrapartícula;
$K_F$	Constante de Freundlich;
$K_L$	Constante de afinidade de Langmuir;
$K_S$	Constante de afinidade de Sips;
LC50	Concentração letal para 50% de uma população em um dado tempo;
LGRQ	Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos;
m	Massa de adsorvente;
MEV	Microscopia eletrônica de varredura;
MSR	Metodologia da Superfície de Resposta;
N	Número de pontos experimentais no cálculo do erro médio relativo;
$n_F$	Expoente de Freundlich;

$n_s$	Expoente de Sips;
PAH	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos;
PCC	Planejamento Composto Central;
pH	Potencial hidrogeniônico de uma solução;
$pH_{ZPC}$	Valor de pH correspondente ao ponto isoelétrico do sistema;
PM	Torta de pinhão manso natural;
PM80	Torta de pinhão manso cozida a 80°C;
PM130	Torta de pinhão manso tratada a 130°C;
$Q_e$	Quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio;
$Q_{exp}$	Capacidade máxima adsortiva experimental;
$Q_m$	Capacidade de adsorção de Dubinin-Radushkevich;
$Q_{máx}$	Quantidade máxima adsorvida de adsorvato por unidade de massa do adsorvente;
$Q_t$	Quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no tempo $t$ ;
$Q_{teor}$	Capacidade máxima adsortiva teórica;
R	Constante universal dos gases;
$R^2$	Coefficiente de determinação;
RR120	Corante vermelho reativo 120;
$t$	Tempo;
T	Temperatura;
TG	Análise termogravimétrica;
UFPA	Universidade Federal de Lavras;
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível;
V	Volume de solução;
$x$	Parâmetro do modelo quadrático de ajuste;
X1	Representa a massa de adsorvente no gráfico de Pareto;
X2	Representa a concentração de corante no gráfico de Pareto;
X3	Representa o pH da solução no gráfico de Pareto;
$y$	Resposta predita pelo modelo quadrático de ajuste;
$\alpha$	Velocidade de quimissorção inicial;
$\beta$	Constante de dessorção;
$\beta_0$	Constante do modelo quadrático de ajuste;

$\beta_i$	Coeficiente linear do modelo quadrático de ajuste;
$\beta_{ii}$	Coeficiente quadrático do modelo quadrático de ajuste;
$\beta_{ij}$	Coeficiente de interação do modelo quadrático de ajuste;
$\Delta G$	Variação da energia livre de Gibbs;
$\Delta H$	Variação da entalpia;
$\Delta S$	Variação da entropia;
$\varepsilon$	Erro associado ao ajuste do modelo quadrático;
%R	Porcentagem de remoção de adsorvato.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
2	OBJETIVOS .....	18
2.1	Objetivo geral .....	18
2.2	Objetivos específicos .....	18
3	REFERENCIAL TEÓRICO .....	19
3.1	Água .....	19
3.2	Corantes .....	19
3.3	Corante rosa de bengala .....	22
3.4	Adsorção .....	23
3.5	Estudos cinéticos .....	24
3.5.1	Modelo cinético de pseudo primeira ordem.....	25
3.5.2	Modelo cinético de pseudo segunda ordem.....	25
3.5.3	Modelo de Elovich .....	25
3.5.4	Modelo de difusão intrapartícula .....	26
3.6	Isotermas de adsorção .....	26
3.6.1	Isoterma de Langmuir.....	27
3.6.2	Isoterma de Freundlich .....	28
3.6.3	Isoterma de Sips.....	28
3.6.4	Isoterma de Dubinin-Radushkevich .....	29
3.7	Estudos termodinâmicos .....	29
3.8	Dessorção: regeneração dos adsorventes .....	30
3.9	Erro Médio Relativo .....	31
3.10	Planejamento Fatorial e Metodologia da Superfície de Resposta .....	31
3.11	Biossorventes.....	32
3.11.1	Composição química dos biossorventes .....	33
3.11.2	Mecanismo de adsorção em materiais lignocelulósicos .....	36
3.12	Pinhão manso.....	37
3.12.1	Aplicações econômicas do pinhão manso.....	39
3.12.2	Desafios e o conceito de biorrefinaria .....	40
3.12.3	Biomassas de pinhão manso como adsorventes .....	41
3.12.3.1	Casca do fruto.....	41
3.12.3.2	Folhas .....	42

3.12.3.3	Casca do fruto e casca da semente (tegumento) .....	42
3.12.3.4	Casca da semente (tegumento) .....	43
3.12.3.5	Casca da semente (tegumento) e endosperma .....	43
3.12.3.6	Torta obtida após a extração do óleo das sementes .....	43
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	47
4.1	Adsorvato .....	47
4.2	Adsorventes.....	47
4.3	Caracterização dos adsorventes .....	48
4.3.1	Análise estrutural por microscopia eletrônica.....	48
4.3.2	Análise elementar .....	48
4.3.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	48
4.3.4	Análise termogravimétrica .....	48
4.4	Delineamento experimental.....	49
4.5	Ensaio de adsorção e otimização .....	49
4.6	Cinética de adsorção .....	51
4.7	Construção das isotermas.....	51
4.8	Análise termodinâmica .....	51
4.9	Testes de reuso .....	52
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	54
5.1	Caracterização dos materiais .....	54
5.1.1	Análises por microscopia eletrônica de varredura .....	54
5.1.2	Análise elementar .....	56
5.1.3	Análises de espectroscopia de infravermelho .....	56
5.1.4	Análise termogravimétrica .....	59
5.2	Análise por superfície de resposta.....	61
5.2.1	Análise do efeito dos parâmetros .....	62
5.2.2	Otimização .....	65
5.3	Estudos cinéticos.....	70
5.4	Construção das isotermas.....	77
5.5	Análise termodinâmica .....	81
5.6	Testes de reuso .....	82
6	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	91
7	<b>CONCLUSÕES</b> .....	92

<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso extremamente importante para todas as formas de vida. No entanto, os recursos hídricos têm recebido elevada carga de poluentes dos mais variados tipos, como efluentes industriais com substâncias tóxicas diversas, esgotos, agroquímicos e outros. Dentre os tipos de poluentes que merecem atenção, devido ao poder de poluição visual e à sua toxicidade, estão os corantes. Os corantes são substâncias amplamente utilizadas em objetos e alimentos pela sociedade moderna. A maior parte dos corantes produzidos atualmente é utilizada pela indústria têxtil, que é bastante desenvolvida no Brasil (YAGUB et al., 2014; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO - Abit, 2018). No processo de tingimento de tecidos, uma parte significativa dos corantes acaba sendo descartada em corpos d'água, prejudicando a fauna, a flora e também a saúde humana (ZHANG et al., 2012). Os corantes em geral são de difícil biodegradabilidade, de forma que eles devem ser contidos nas próprias fontes geradoras (ZHANG et al., 2012).

Vários processos físicos, químicos e biológicos de tratamento de água são conhecidos, tendo cada técnica suas vantagens e desvantagens. Dentre estes processos, a adsorção tem bastante destaque devido à sua simplicidade, flexibilidade, facilidade de operação e por não formar produtos perigosos (CRINI, 2006). Diversos materiais tem sido utilizados como adsorventes para remover metais pesados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), agroquímicos, corantes e outros. O carvão ativado tem sido o material mais utilizado devido à sua elevada capacidade de remoção e cinética rápida. No entanto este material apresenta a desvantagem de ter custo elevado, tornando seu uso inviável em determinadas aplicações (CRINI, 2006). Mas vários estudos indicam a possibilidade do uso de materiais de baixo custo com sucesso nos processos de despoluição da água, como por exemplo, os resíduos agroindustriais (RANGABHASHIYAM et al., 2014; SALLEH et al., 2011).

Como resíduos agroindustriais entende-se subprodutos provenientes principalmente de plantas, tais como cascas de frutos, do caule, bagaço, folhas, serragem, etc. Estes materiais são gerados em grande quantidade em vários lugares do mundo e geralmente não possuem aplicação interessante na cadeia produtiva, tendo portanto, baixo valor econômico (RANGABHASHIYAM et al., 2014; SALLEH et al., 2011). Um tipo de subproduto que tem sido estudado como adsorvente são as tortas de extração de óleo, provenientes da indústria do biodiesel. Os estudos têm apontado que alguns destes materiais apresentam boa capacidade para remover diversas substâncias da água, característica que os tornam potenciais substituintes dos carvões ativados (MAGRIOTIS et al., 2014b; MAHAJAN et al, 2013; SUBRAMANYAM, 2016).

Além do nobre emprego na despoluição da água, a aplicação destes materiais como adsorventes pode agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel, tornando esta atividade mais atrativa e potencialmente reduzindo a dependência em relação aos combustíveis fósseis. Uma planta que apresenta características bastante interessantes para a produção de biodiesel no Brasil é o pinhão manso (*Jatropha Curcas L.*). Esta planta pode ser cultivada em solos pobres em nutrientes e em ambientes rústicos (NUNES, 2007; SEVERINO et al., 2006). Desta forma, o pinhão manso se torna uma opção interessante em várias regiões do país onde o plantio de outras espécies não é favorável, não afetando, portanto, a produção de alimentos em detrimento da geração de combustíveis. A exploração do pinhão manso poderá ser interessante no âmbito da agricultura familiar em diversas regiões do Brasil. Um dos fatores que pode tornar viável o cultivo econômico desta espécie é a busca de aplicações para a grande quantidade de resíduos gerados por ela (PINEDA et al., 2016).

Por todos estes fatos, o presente trabalho investiga o potencial do uso da torta de extração de óleo de pinhão manso como adsorvente. Devido ao grande impacto ambiental causado por substâncias deste tipo, foi escolhido um corante aniônico representativo da classe dos xantenos, mais especificamente, o corante rosa de bengala, para testes de capacidade de adsorção empregando a biomassa de pinhão manso natural e após a realização de dois tipos diferentes de tratamento térmico. Foram realizados ensaios de caracterização dos adsorventes e os processos adsorptivos foram avaliados e otimizados por Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Foram realizados estudos cinéticos, construídas isotermas e avaliados os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$ . Foi também testada a possibilidade de regeneração dos adsorventes mediante processos de dessorção térmica.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O presente trabalho faz parte de um amplo projeto de pesquisa envolvendo o ciclo de produção do biodiesel. A torta gerada após a extração do óleo dos frutos e das sementes do pinhão manso é um resíduo gerado em grande quantidade e este trabalho teve como objetivo geral avaliar a capacidade adsortiva desta biomassa, nas formas natural e tratada termicamente, para remover o corante aniônico rosa de bengala de soluções aquosas.

### **2.2 Objetivos específicos**

- a) Realizar dois tipos diferentes de tratamento térmico na torta de pinhão manso;
- b) Caracterizar as biomassas tratadas e a não-tratada por meio de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio, análises termogravimétricas e elementares;
- c) Verificar a influência dos parâmetros concentração de corante, massa de adsorvente e pH nos processos de adsorção;
- d) Otimizar a adsorção do corante rosa de bengala nas três biomassas utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta;
- e) Determinar o tempo de equilíbrio e a capacidade máxima adsortiva para os processos adsortivos por meio de estudos cinéticos e construção de isoterma;
- f) Realizar estudos termodinâmicos nos processos de adsorção;
- g) Realizar testes de reuso nas três biomassas.

### **3 REFERENCIAL TEÓRICO**

#### **3.1 Água**

A água é um recurso natural finito e cuja qualidade tem piorado devido à poluição. Os sistemas aquáticos tem sido alterados pela ação do homem por meio das atividades de mineração, construção de barragens e represas, desvio do curso de rios, despejo de esgotos domésticos e efluentes industriais, desmatamento de matas ciliares, exploração excessiva das atividades pesqueiras, além de outras (GOULART; CALLISTO, 2003). Dentre as várias atividades industriais poluidoras, as indústrias têxteis se destacam pelo grande consumo de água e devido ao processamento de substâncias prejudiciais ao meio ambiente: os corantes (COUTO; HERRERA, 2006; OZER et. al., 2012).

O artigo 14 da Resolução do CONAMA N° 357/2005 dispõe que as águas para consumo humano (águas classe I) devem estar virtualmente ausentes de corantes (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2005).

#### **3.2 Corantes**

Algumas substâncias que têm causado preocupação devido à poluição visual, toxicidade, e resistência a alguns tipos de tratamento, são os corantes. Estas substâncias são bastante utilizadas para alterar a coloração natural de diversos materiais, incluindo roupas, alimentos, papel e outros. Desta forma, corantes podem ser definidos como substâncias coloridas que apresentam afinidade em relação aos substratos nos quais são aplicados (UMMARTYOTIN; PECHYEN, 2016).

A origem do uso de corantes é incerta. Há indícios de que os neandertais já os utilizavam à centenas de milhares de anos atrás. Corantes foram utilizados em tecidos e em hieróglifos egípcios 2500 anos antes de Cristo e também há registros do emprego destas substâncias na Babilônia, Grécia e Roma antigas. Tribos indígenas na região das Américas também utilizam há muito tempo os corantes naturais para pintura corporal e para tingimento de utensílios (ZOLLINGER, 1987). Os corantes naturais podem ter origem mineral, vegetal ou animal e ainda são bastante empregados pela indústria moderna.

Em 1856 o químico inglês William H. Perkin produziu o primeiro corante sintético, a malveína, ampliando a capacidade de produção de corantes desde então, tanto em termos de quantidade quanto de qualidade (ZOLLINGER, 1987). Os corantes sintéticos são vastamente utilizados industrialmente, em processos de tingimento de tecidos, papéis, couro, alimentos, plásticos, cosméticos, borracha, impressão, além de outras aplicações, sendo a indústria têxtil a maior consumidora (YAGUB et al., 2014).

Os corantes podem ser classificados de diversas formas. Uma delas é quanto à carga da molécula, podendo ser aniônicos, catiônicos ou não iônicos. Os aniônicos possuem carga negativa, os catiônicos possuem carga positiva e os não iônicos são neutros. A maior parte dos corantes aniônicos são corantes do tipo diretos, ácidos ou reativos. A maior parte dos catiônicos são básicos (KOSHY; SAIYAD; RAKSHIT, 1996). Corantes diretos, ácidos, reativos, básicos, etc, são também classificações adotadas, mas neste caso, quanto à forma com que estas substâncias se aderem às fibras, conforme explicado a seguir (GUARATINI; ZANONI, 2000):

- a) **Corantes ácidos** – Possuem carga negativa e se aderem às fibras que possuem carga positiva por meio de ligações iônicas. São solúveis em água e aplicados em fibras do tipo seda, lã, nylon, fibras acrílicas modificadas e são também utilizados como corantes de alimentos;
- b) **Corantes básicos** – Possuem carga positiva e se ligam às fibras por meio de ligações iônicas. São utilizados para tingir couro, madeira e papel. Antigamente eram muito utilizados para tingir tecidos, mas foram gradualmente substituídos por outros tipos de corantes;
- c) **Corantes reativos** – Se ligam às fibras por meio de ligações covalentes, o que faz com que sejam altamente resistentes à lavagem. Foram originalmente utilizados para tingir fibras celulósicas, mas são atualmente utilizados para tingir lã, seda, nylon, algodão e fibras acrílicas;
- d) **Corantes diretos** – Estes corantes substituíram os corantes básicos em muitas aplicações. São solúveis em água e geralmente não são corantes muito brilhantes e, após seu uso no tingimento, apresentam boa estabilidade em relação à luz, porém estabilidade não muito boa em relação à água. Se ligam por meio de forças de Van de Waals. Podem ser utilizados para tingir algodão, linho, seda, lã e nylon;
- e) **Corantes azóicos** – Possuem o grupo  $-N=N-$  como cromóforo. São muito insolúveis em água. São bastante utilizados quando se deseja tingir a peça com a cor vermelha, pois corantes de outros tipos quase não possuem esta cor. Não apresentam grande resistência quando ligados às fibras, se não forem corretamente aplicados. Podem ser utilizados em algodão, seda, lã e nylon;
- f) **Corantes dispersos** – São pouco solúveis em água e possuem agentes dispersantes com cadeias longas que dão estabilidade à suspensão formada pelo corante. São utilizados para tingir poliéster, nylon, poliamida, celulose, acetato de celulose e fibras acrílicas;

- g) **Corantes de enxofre** – Estas substâncias são muito insolúveis em água e a solubilidade é conseguida após adição de soda cáustica e sulfeto de sódio. Quando ligados às fibras, são altamente resistentes à lavagem, mas não muito à luz. São utilizados em couro, algodão, seda, linho, madeira, papel e fibras de poliamida. Estes corantes geralmente são de baixo custo;
- h) **Corantes à cuba** – Estes corantes são constituídos de moléculas policíclicas complexas do tipo quinona, sendo geralmente insolúveis em água. A solubilidade é conseguida por meio de uma redução em solução alcalina o que permite sua fixação na fibra. Após isto, o corante pode ser oxidado pra retornar à sua forma insolúvel original. São muito resistentes à luz e lavagem. São aplicados em algodão, linho, seda, lã e algumas vezes em nylon.

As moléculas dos corantes possuem a capacidade de absorverem a radiação eletromagnética, e alguns deles são coloridos porque essa absorção ocorre na faixa da luz visível. Desta forma, cada corante absorve radiação em um determinado comprimento de onda, produzindo diferentes cores. Os corantes possuem elétrons deslocalizados em ligações duplas conjugadas, possuindo um grupo cromóforo e um auxocromo. O cromóforo define a cor do corante, sendo um grupo aceptor de elétrons. Os mais importantes são:  $-C=C-$ ,  $-C=N-$ ,  $-C=O$ ,  $-N=N-$ ,  $-NO_2$  e  $-NO$  (RANGABHASHIYAM ; ANU; SELVARAJU, 2013).

Por outro lado, os auxocromos são substituintes doadores de elétrons, que podem intensificar a cor da molécula, promover a solubilidade desta na água, e permitir a fixação do corante nas fibras. Os auxocromos mais importantes são  $-NH_2$ ,  $-NR_2$ ,  $-NHR$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OH$  e  $-OCH_3$  (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

A atual produção mundial de corantes é de aproximadamente 800.000 toneladas por ano, sendo que 10.000 tipos de corantes são utilizados apenas no setor têxtil (HASSAAN; NEMR, 2017). No Brasil, a produção industrial de corantes foi iniciada após a Primeira Guerra Mundial (GUARATINI; ZANONI, 2000). A indústria têxtil no Brasil é bastante desenvolvida, sendo que em 2017 foram produzidas 6,71 bilhões de peças de vestuário, tornando o país o 4º maior produtor de malhas do mundo. Neste mesmo ano existiam aproximadamente 29 mil empresas ligadas ao setor têxtil no país, gerando 1,479 milhões de empregos diretos, perdendo apenas para o setor de alimentos e bebidas somados, como principal empregador. O faturamento do setor em 2017 foi de 45 bilhões de dólares (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO - Abit, 2018).

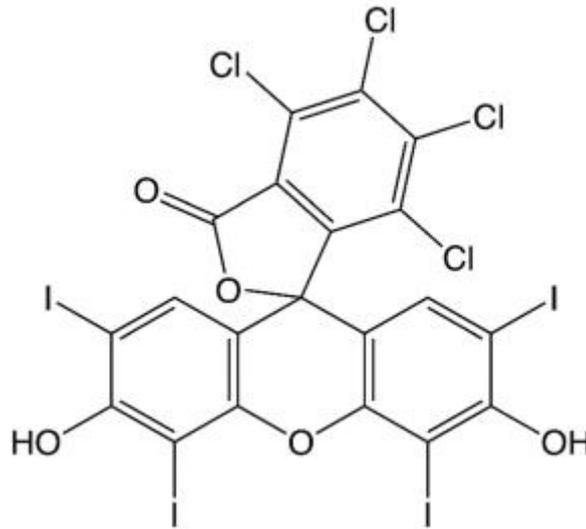
No entanto, as indústrias têxteis utilizam grandes quantidades de água para o processamento dos tecidos. Estima-se que para cada 1kg de tecido tingido, sejam necessários 100 litros de água no processo (COUTO; HERRERA, 2006; SIRIANUNTAPIBOON; SRISORNAK, 2007). Uma parte significativa dos corantes processados é descartada em corpos d'água, embora não existam estatísticas quantitativas exatas sobre este fato. Estas substâncias geralmente apresentam estruturas moleculares aromáticas que são bastante resistentes à degradação biológica (ZHANG et al., 2012). Além disso, os corantes são resistentes ao calor, à luz e aos agentes oxidantes, dificultando o tratamento dos efluentes com estas substâncias (SUN; YANG, 2003). Por isso, um desafio recente tem sido o desenvolvimento de corantes com estruturas químicas biodegradáveis (UMMARTYOTIN; PECHYEN, 2016).

Os efluentes gerados do processamento de corantes representam perigo para o meio ambiente, uma vez que afetam os sistemas bióticos e abióticos (OZER et al., 2012). Muitos corantes são considerados tóxicos à vida aquática, causando efeitos mutagênicos e carcinogênicos. Estas substâncias absorvem a luz solar causando uma diminuição na intensidade da luz disponível para espécies aquáticas fotossintetizantes, trazendo, como consequência, a redução na quantidade de oxigênio dissolvido nos corpos d'água. Também podem causar sérios danos à saúde humana, podendo afetar os rins, sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central (DINÇER et al., 2007; KADIRVELU et al., 2003; RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013; SHEN et al., 2009).

### **3.3 Corante rosa de bengala**

O corante rosa de bengala é um composto do tipo carbonílico com um heterociclo de xanteno em sua estrutura, pertencendo então à classe dos xantenos. Este corante foi sintetizado pela primeira vez por Robert Gnehm em 1884, como um análogo da fluoresceína (CAI, 2011). Possui fórmula molecular  $C_{20}H_4Cl_4I_4O_5$ , massa molecular 973,67 g/mol e seu número de identificação CAS é 632-69-9. A Figura 1 mostra sua estrutura química. O rosa de bengala é um corante aniônico do tipo ácido, solúvel em água, que forma radicais bastante estáveis. Em soluções aquosas com pH moderado apresenta coloração rósea, tornando-se incolor em pH mais baixo. Apresenta propriedades espectroscópicas de fluorescência e absorve fortemente radiação eletromagnética em comprimentos de onda visível (por volta de 560 nm) (BUSTO; DIETRICH; GINSBER, 1989). Esta substância encontra larga aplicação na indústria têxtil e como inseticida (VINUTH et al, 2016).

Figura 1 - Estrutura molecular do corante rosa de bengala.



Fonte: Sreekala et al. (2013).

Os corantes do tipo xanteno apresentam elevada toxicidade para insetos, podendo inclusive ser utilizados como inseticidas (HEITZ, 1982). Em especial, o corante rosa de bengala também pode ser prejudicial ao meio ambiente e aos organismos vivos, incluindo o ser humano. Pimprikar et al. (1984) demonstraram o efeito tóxico desta substância em larvas de espécies de mosquito, obtendo uma concentração letal para 50% das larvas (LC50) de 92 ppm. Em experimentos conduzidos por Khater e Hendawy (2014), foi também possível verificar os efeitos tóxicos deste corante em carraças de camelos. Em contato com a pele causa coceira, irritação, vermelhidão e bolhas. Em contato com os olhos pode provocar coceira e inflamação, podendo ser muito prejudicial à córnea (TABERY, 1998; VINODA; MANJANNA, 2014; VINUTH et al., 2016).

### 3.4 Adsorção

Várias técnicas são utilizadas para remover substâncias tóxicas da água, incluindo precipitação, troca iônica, filtração, tratamento eletroquímico, separação por membranas, coagulação, oxidação avançada e outras. Algumas destas técnicas apresentam desvantagens tais como ineficiência, alto custo, elevado grau de complexidade técnica, alto uso de reagentes e de energia, e podem formar produtos mais perigosos no processo (ABDOLALI et al., 2014; GUPTA, 2009; RANGABHASHIYAM et al., 2014).

Outro processo utilizado para remover substâncias poluentes da água é a adsorção. Esta técnica tem se mostrado superior a outras técnicas, apresentando vantagens como custo inicial mais baixo, flexibilidade, simplicidade, facilidade de operação e por não formar substâncias perigosas no processo (CRINI, 2006). Segundo Yagub et al. (2014), muitas

indústrias têxteis utilizam o processo de adsorção para tratamento de águas residuárias contendo corantes, sendo o carvão ativado o adsorvente mais utilizado.

O processo de adsorção consiste na transferência espontânea de uma molécula ou íon solúvel da solução para a superfície de um sólido. O processo contrário é denominado dessorção. A molécula ou íon solúvel que aderem ao sólido são denominados adsorvatos, enquanto o sólido que os adsorvem é denominado adsorvente (ATKINS; PAULA, 2012). O processo de adsorção consiste em três etapas principais (ZHOU; ZHANG; CHENG, 2015):

- 1 – Difusão do adsorvato da solução até a superfície externa do adsorvente;
- 2 – Difusão do adsorvato no interior dos poros da estrutura (se o adsorvente for poroso);
- 3 – Adsorção do adsorvato na superfície externa ou interna do adsorvente.

A interação entre o adsorvato e o adsorvente pode ser de natureza física ou química. A diferenciação entre estes dois tipos de adsorção nem sempre é fácil e podem acontecer casos intermediários (VOLESKY, 1990). Na adsorção física, o adsorvato se liga à superfície do adsorvente mediante forças fracas, podendo ocorrer a formação de várias camadas de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. Trata-se de um processo reversível, podendo ocorrer a regeneração do adsorvente mediante dessorção (ADAMSON; GAST, 1997). São exemplos de interações físicas as interações de hidrogênio, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, interação  $\pi$ - $\pi$ , e as de dispersão de London (ZHOU; ZHANG; CHENG, 2015). Já na adsorção química, ocorre a transferência de elétrons entre adsorvato e adsorvente, promovendo ligações fortes de natureza covalente entre ambos. Alta energia é requerida para reverter o processo de adsorção química e ocorre a formação de apenas uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente (MELO, 2009).

Para elucidar melhor os processos que podem estar ocorrendo em um caso específico, é importante realizar experimentos para a construção de isotermas, curvas cinéticas e também fazer a avaliação termodinâmica do processo adsorvativo.

### **3.5 Estudos cinéticos**

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que o adsorvato se adere ao adsorvente. Esta velocidade pode depender de alguns fatores como o tamanho e estrutura da molécula do adsorvato, da natureza do solvente e das propriedades físicas e químicas do solvente (NACKE, 2014). Os estudos cinéticos podem ser feitos mediante ajuste de modelos aos dados experimentais, e proporcionam informações sobre o tipo mecanismo de adsorção

que ocorre e controla o processo, e ajuda na obtenção das condições ótimas de operação em processos em escala industrial (SANTURAKI; MUAZU, 2015).

Diversos modelos cinéticos estão disponíveis na literatura, sendo que os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e de difusão intrapartícula são bastante conhecidos e utilizados.

### 3.5.1 Modelo cinético de pseudo primeira ordem

A primeira equação desenvolvida para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade de adsorção do adsorvente foi a de Lagergren (1898). Esta equação possui a hipótese de que a velocidade de adsorção é proporcional à quantidade de sítios ativos disponíveis no material sólido para a adsorção (AKSU, 2001). Quando os dados experimentais se ajustam a este modelo cinético, há indícios de ocorrência de processo de fisissorção (NACKE, 2014). A forma matemática é dada pela Equação 1:

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

sendo  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio,  $Q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no tempo  $t$  e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) a constante de adsorção.

### 3.5.2 Modelo cinético de pseudo segunda ordem

Considera que a adsorção é de natureza química, com a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. Foi proposto por Ho e Mckay (1999). A forma matemática deste modelo é representada pela Equação 2:

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

sendo  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) a constante de adsorção de segunda ordem,  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio e  $Q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no tempo  $t$ .

Ao contrário do modelo cinético de pseudo primeira ordem, este modelo descreve o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001). A maioria dos processos de adsorção é melhor representada pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem (HO; MCKAY, 1999).

### 3.5.3 Modelo de Elovich

Este modelo foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 (ELOVICH; ZHABROVA, 1939). Foi desenvolvido para descrever a quimissorção de gases em sólidos. Por este modelo, quando não há dessorção significativa dos adsorvatos, há diminuição na velocidade de adsorção com o tempo devido ao aumento da cobertura da superfície do adsorvente (TSENG; WU; JUANG, 2003). É representado pela Equação 3:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (3)$$

sendo  $\alpha$  a velocidade de quimissorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) e  $\beta$  a constante de dessorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ) (WITEK-KROWIAK; SZAFRAN; MODELSKI, 2011). Este modelo tem sido utilizado para ajustar razoavelmente bem os dados de biossorção (LIU; LIU, 2008).

### 3.5.4 Modelo de difusão intrapartícula

Considera que a etapa de transferência do adsorvato da solução líquida para a superfície do adsorvente acontece rapidamente e a etapa de transferência do adsorvato da superfície para o interior do adsorvente acontece lentamente, sendo este último processo o que controla a velocidade de adsorção. Foi desenvolvido a partir da Lei de Fick (YANG; AL-DURI, 2005). A forma matemática do modelo de difusão intrapartícula é dada pela Equação 4:

$$Q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (4)$$

sendo  $Q_t$  a quantidade adsorvida do adsorvato por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo  $t$ ,  $k_{id}$  o coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ),  $C$  a espessura das camadas formadas durante a adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

O modelo de difusão intrapartícula é bastante utilizado para adsorventes que possuem morfologia porosa e com elevada área superficial específica (NACKE et al., 2016).

A capacidade máxima que um adsorvente pode adsorver de um determinado soluto, sob determinadas condições experimentais, é estudada pela construção de isotermas de adsorção. Além disso, as isotermas podem fornecer informações sobre as características da superfície do adsorvente e sobre o tipo de mecanismo envolvido no processo adsorptivo.

### 3.6 Isotermas de adsorção

Para a otimização de processos industriais, é muito importante conseguir correlacionar de forma adequada os dados de equilíbrio (SANTURAKI; MUAZU, 2015). As isotermas de

adsorção representam a relação entre a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente e a quantidade de adsorvato remanescente na solução em equilíbrio, a uma temperatura constante (PARK et al., 2006). Desta forma, é possível calcular a quantidade de adsorvente necessária para remover determinada quantidade de adsorvato de uma solução (JAIN; SHRIVASTAVA, 2008). Por meio do uso das isotermas, é possível também ter informações sobre o mecanismo envolvido na adsorção e também sobre propriedades do adsorvente (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011). Quatro tipos muito utilizados de isotermas são os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e de Dubinin-Radushkevich.

### 3.6.1 Isoterma de Langmuir

Proposta originalmente por Irving Langmuir, esta isoterma foi construída para quantificar a adsorção de gases em sólidos. Ela possui as seguintes hipóteses (LANGMUIR, 1918):

1 – A adsorção é do tipo quimissorção e o adsorvente apresenta uma quantidade fixa de sítios ativos;

2 – A adsorção ocorre em monocamada, com o adsorvente tendo uma capacidade adsortiva máxima;

3 – Cada sítio pode reter apenas uma espécie do adsorvato;

4 – A superfície do adsorvente é homogênea, sendo os sítios idênticos entre si, do ponto de vista de energia de adsorção;

5 – As moléculas adsorvidas não afetam a probabilidade de outro sítio vizinho em adsorver espécies do adsorvato.

Este modelo é descrito pela Equação 5:

$$Q_e = \frac{Q_{\text{máx}} \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

sendo  $Q_e$  a quantidade adsorvida de adsorvato por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_{\text{máx}}$  a quantidade máxima adsorvida de adsorvato por unidade de massa do adsorvente (que tem a ver com o número de sítios disponíveis) ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de adsorvato na solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_L$  a constante de afinidade de Langmuir, que representa a razão entre as taxas de adsorção e de dessorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

Embora a isoterma de Langmuir não esclareça sobre o mecanismo em que ocorre a adsorção, ela é muito utilizada para calcular a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (JAIN; MALIK; YADAV, 2016).

### 3.6.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas, tendo o adsorvente uma superfície heterogênea e que a energia de adsorção dos sítios tem uma distribuição exponencial (NGAH; HANAFIAH, 2008). Além disso, considera que o adsorvente não satura, ou seja, a quantidade de material adsorvido tende ao infinito com o aumento de sua concentração na solução. Este modelo é representado pela Equação 6 (FREUNDLICH, 1906):

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

sendo  $Q_e$  a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de adsorvato na solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $n_F$  o expoente de Freundlich (adimensional) e  $K_F$  a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ).

Este modelo se aplica bem para faixas limitadas de concentração de soluto (TAVARES et al., 2003). Adsorção em superfícies mais heterogêneas geralmente resulta em menores valores para o expoente  $n_f$  (JAIN; MALIK; YADAV, 2016).

### 3.6.3 Isoterma de Sips

Esta isoterma modela o fenômeno da adsorção fazendo uma combinação entre os modelos de Langmuir e de Freundlich (RANGABHASHIYAM et al., 2014). A Equação 7 representa esta isoterma, sendo possível notar as expressões de lei de potência características da isoterma de Freundlich. Para baixas concentrações de adsorvato, esta equação se aproxima do modelo de Freundlich e para altas concentrações se assemelha à isoterma de Langmuir (SIPS, 1984).

$$Q_e = \frac{Q_{\text{máx}}(K_S C_e)^{1/n_S}}{1 + (K_S C_e)^{1/n_S}} \quad (7)$$

Na Equação 6,  $Q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_{\text{máx}}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de adsorvato na solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_s$  é a constante de afinidade de Sips ( $\text{mg}^{-1} \text{L}$ ) e  $n_s$  é o expoente de Sips (adimensional).

O expoente  $n_s$  representa o fator de heterogeneidade, e é possível analisar se o adsorvente possui sítios homogêneos ou heterogêneos. Se  $n_s < 1$ , isso sugere que o adsorvente possui sítios heterogêneos, mas se  $n_s$  for próximo ou igual a 1, então há indícios de que o

adsorvente possua sítios de adsorção homogêneos. Quando o  $n_s = 1$ , a Equação 6 se torna a própria isoterma de Langmuir (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

### 3.6.4 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) (Equação 8) possui semelhanças com as considerações feitas para a isoterma de Langmuir, mas não considera superfície homogênea e nem uma constante de potencial de adsorção. Leva em conta a hipótese de heterogeneidade da superfície, ou seja, os sítios não são todos idênticos entre si e a adsorção em um sítio influencia a adsorção em um sítio vizinho. É bastante utilizada para descrição de processos adsorptivos em materiais microporosos. Com este modelo de isoterma é possível calcular a energia média de adsorção nos sítios (LIU; LIU, 2008; NJOKU, 2011).

$$Q_e = Q_m e^{-b_{DR} \varepsilon^2} \quad (8)$$

Nesta isoterma,  $Q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_m$  é a capacidade de adsorção de D-R ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $b_{DR}$  é a constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ) e  $\varepsilon$  é o potencial de Polanyi, sendo calculado pela Equação 9:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (9)$$

em que  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K) e  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (NJOKU, 2011).

A isoterma de Dubinin-Radushkevich permite calcular a energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) do processo, conforme a Equação 10:

$$E_{ads} = \frac{1}{(2b_{DR})^{1/2}} \quad (10)$$

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

Por meio da energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) é possível classificar o mecanismo do processo adsorptivo: se  $E_{ads}$  for menor que  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ocorre fisissorção, se este valor estiver entre  $8$  e  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  o processo ocorre por meio de troca iônica, e se  $E_{ads}$  for maior que  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , então trata-se de quimissorção (HELFFERICH, 1962; TAHIR; RAUF, 2006).

### 3.7 Estudos termodinâmicos

A Termodinâmica é a ciência que trata das mudanças energéticas que acompanham os processos físico-químicos (QUAGLIANO; VALLARINO, 1979). A adsorção é um processo físico-químico que envolve condições de equilíbrio, sendo passível, portanto, de tratamento termodinâmico. O fluxo de energia envolvido na adsorção de uma dada quantidade de adsorvato em um adsorvente é chamado de calor de adsorção (WEBER, 1972).

Alguns parâmetros são importantes para a realização de estudos termodinâmicos no processo de adsorção. Estes parâmetros são a entalpia (H), a energia livre de Gibbs (G) e a entropia (S). Por meio da variação destes parâmetros antes e após a adsorção, é possível determinar se durante o processo ocorreu liberação ( $\Delta H < 0$ ) ou absorção ( $\Delta H > 0$ ) de energia, se ocorreu de forma espontânea ( $\Delta G < 0$ ), e se a adsorção torna o sistema mais organizado ( $\Delta S < 0$ ) ou menos organizado ( $\Delta S > 0$ ) (VIEIRA et al., 2012). Estes parâmetros podem ser calculados pelas Equações 11 e 12 (CASTELLAN, 2001):

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (12)$$

sendo  $\Delta H$  a variação da entalpia ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $\Delta S$  a variação da entropia ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $\Delta G$  a variação da energia livre de Gibbs ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $R$  a constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura (K) e  $K_L$  a razão entre a quantidade adsorvida de adsorvato por unidade de massa de adsorvente e a concentração do adsorvato na solução ( $\text{L mol}^{-1}$ ).

Estes parâmetros termodinâmicos podem ser obtidos a partir da realização de experimentos e da construção de isotermas a diferentes temperaturas, em cada uma delas variando apenas a concentração de adsorvato (BABARINDE; OYEBAMIJI; KEHINDE, 2008).  $K_L$  pode ser calculado pelo ajuste da isoterma de Langmuir, por exemplo, enquanto o  $\Delta H$  e o  $\Delta S$  podem ser obtidos por meio da inclinação e do intercepto no eixo das ordenadas da curva  $\ln(K_L) \times 1/T$ , respectivamente, obtidos pra cada isoterma (PROLA et al., 2013).

### 3.8 Dessorção: regeneração dos adsorventes

A possibilidade de regeneração de um determinado adsorvente ao longo de sucessivos ciclos de adsorção e de dessorção é um fator muito importante para a sua viabilidade econômica em processos reais (LEAL et al., 2016).

Para avaliar se um determinado adsorvente pode ser regenerado, podem ser realizados testes de reuso. O processo consiste em um ciclo, onde inicialmente o adsorvente remove o

adsorvato de uma solução até a saturação de sua superfície. Após isto, o adsorvente passa por um processo de regeneração para que o ciclo se reinicie. O processo de regeneração geralmente é feito dessorvendo o adsorvato por meio do uso de água pura e aquecida ou pelo uso de outras substâncias. Além de regenerar o adsorvente, este procedimento pode ser interessante para recuperar o adsorvato (AMBROZEK; ZWARYCZ-MAKLES, 2014).

### 3.9 Erro médio relativo (EMR)

Para avaliar qual modelo cinético e de isoterma melhor ajustou os dados experimentais, pode-se comparar os valores obtidos para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), com o melhor ajuste correspondendo ao  $R^2$  mais próximo de 1. No entanto, frequentemente dois modelos apresentam coeficientes de determinação próximos entre si, e neste caso, outros métodos de avaliação devem ser utilizados para esta função. O erro médio relativo (EMR) pode ser utilizado para este propósito e pode ser definido conforme a Equação 13:

$$EMR = \sum_{i=1}^N \frac{|Q_{teor} - Q_{exp}|}{Q_{exp}} \quad (13)$$

sendo  $Q_{teor}$  o valor da capacidade máxima adsortiva ( $\text{mg g}^{-1}$ ) calculado através do modelo ajustado,  $Q_{exp}$  o valor da capacidade máxima adsortiva experimental ( $\text{mg g}^{-1}$ ), e  $N$  o número de pontos experimentais (JIN et al., 2014).

### 3.10 Planejamento Fatorial e Metodologia da Superfície de Resposta

Muitas vezes em um sistema ou processo, diversas variáveis podem influenciar uma determinada resposta de interesse. E frequentemente, a relação que existe entre as variáveis dependentes e a resposta é desconhecida. Experimentos podem ser conduzidos com o objetivo de determinar as variáveis experimentais e as interações entre estas variáveis que possuem influência significativa sobre a resposta de interesse.

Na década de 50, Box e Wilson (1951) apresentaram a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), que tem sido bastante utilizada na modelagem de processos industriais. A metodologia de superfície de resposta pode ser definida como uma combinação de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas para desenvolver e otimizar processos por meio da validação significativa dos fatores isolados e combinados (GARG et al., 2008).

Dado um processo ou sistema com diversas variáveis de entrada e uma variável de saída (resposta), a MSR consiste em planejar um experimento para encontrar uma equação de ajuste entre estas duas classes de variáveis. Este ajuste é geralmente feito por uma regressão polinomial de baixo grau e com ela é possível estudar melhor o comportamento da variável

resposta. A significância dos componentes desta equação pode ser avaliada por meio de testes estatísticos e a adequabilidade da equação para modelar o processo ou sistema pode ser verificada fazendo-se comparações entre os valores experimentais e os valores calculados pela equação de ajuste. De posse da equação de ajuste obtido pela MSR, é possível encontrar as condições ótimas, ou seja, os valores para as variáveis de entrada que produzem a melhor resposta na faixa de estudo realizada. Para reduzir o número de experimentos necessários sem prejudicar a confiabilidade das informações sobre o processo, são realizados planejamentos experimentais (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978). Os planejamentos experimentais são matrizes de valores para as variáveis de entrada, em bateladas de experimentos, com o objetivo de entender a relação delas com a variável resposta.

O Planejamento Composto Central (PCC) é um tipo de planejamento de experimentos especialmente interessante quando se tem três variáveis de entrada, pois exige um menor número de experimentos fornecendo resultados comparáveis (FERREIRA et al., 2007). Em geral, um planejamento composto central para  $k$  variáveis de entrada é formado por três partes: (a) uma parte chamada fatorial (ou cúbica) formada por  $2^k$  pontos; (b) uma parte chamada axial (ou em estrela), formada por  $2k$  pontos e (c) um total de  $k$  ensaios realizados no ponto central para avaliar o erro experimental (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Combinando o planejamento experimental com a otimização por superfície de resposta é possível conhecer os fatores que mais influenciam a variável resposta, bem como a interação entre estes fatores, o que geralmente é visualizado por meio de gráficos de Pareto. É possível realizar análises estatísticas para descobrir se estes parâmetros e interações são ou não significativos para um dado nível de confiança. O comportamento da variável resposta pode ser visualizado mediante gráficos em duas ou três dimensões. Estes gráficos auxiliam também na localização do ponto ótimo. O Planejamento Composto Central tem sido utilizado para otimizar experimentos de adsorção (MAGRITIS et al., 2014a).

### **3.11 Biossorventes**

Vários materiais podem servir como adsorventes, sendo que o carvão ativado é o mais utilizado para remover poluentes da água. O carvão ativado possui elevada área superficial e geralmente apresenta excelente capacidade de remoção de corantes. No entanto, apresenta as desvantagens de alto custo de aquisição e para regeneração, tornando seu uso inviável em alguns processos (CRINI, 2006).

Mas existem também adsorventes de baixo custo. De acordo com Bailey et al. (1999), um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se ele requer pouco processamento, se é abundante na natureza ou se é sub-produto de algum processo industrial.

Dentre os adsorventes de baixo custo, podem ser citados os materiais de origem biológica, também conhecidos como bioissorventes. Exemplos são a quitina, a quitosana, a turfa, as leveduras, as biomassas bacteriológicas, e outros materiais (CRINI, 2006). Outros adsorventes de baixo custo que têm sido bastante estudados para a remoção de poluentes são os resíduos agroindustriais. Estes resíduos incluem cascas de plantas e de frutos, serragem, bagaço, grama, casca de arroz, casca de amendoim e outros (RANGABHASHIYAM et al., 2014; SALLEH et al., 2011; YAGUB et al., 2014).

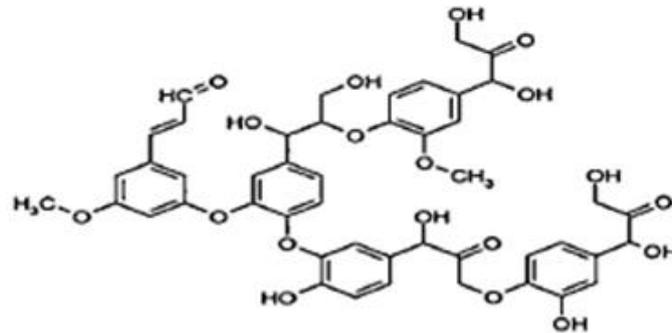
A adsorção empregando resíduos agroindustriais tem se tornado uma alternativa potencial para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos da água. Estes materiais são econômicos, renováveis, sustentáveis ambientalmente, disponíveis em grande quantidade em várias partes do mundo como resíduos, e em muitos casos são eficientes para a remoção de corantes, sendo boas opções para a substituição do carvão ativado. Estudos têm mostrado que estes materiais podem remover tanto corantes aniônicos quanto catiônicos (YAGUB et al., 2014). A adsorção utilizando biomassa é geralmente denominada “bioissorção”, sendo um processo sustentável, rápido e barato (JAIN; MALIK; YADAV, 2016).

### **3.11.1 Composição química dos bioissorventes**

Resíduos agroindustriais são materiais constituídos por três componentes principais: hemicelulose, celulose e lignina. Estes componentes formam o que se chama de estrutura lignocelulósica (SALLEH et al., 2011).

A lignina (Figura 2) é uma macromolécula amorfa, composta por vários anéis aromáticos, com estrutura tridimensional muito complexa e ramificada. Esta estrutura formada pela lignina é bastante rígida e envolve as fibras flexíveis de celulose e hemicelulose. Desta forma, as biomassas com teores mais elevados de lignina tendem a ser mais rígidas (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

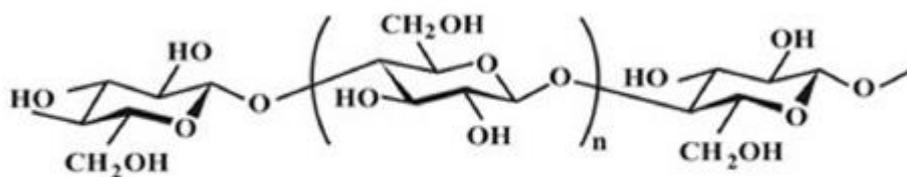
Figura 2 – Estrutura química da lignina.

**LIGNINA**

Fonte: Rangabhashiyam et al. (2014).

Já a celulose é formada por unidades básicas denominadas celobiose. Por sua vez, a celobiose é constituída por duas unidades de glicose ligadas. A celulose possui fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$  e consiste em uma cadeia linear de várias centenas ou milhares de unidades de celobiose interligadas, sendo então considerada um polímero. Os polímeros de celulose se ligam paralelamente por meio de interações de hidrogênio, formando grandes estruturas (RANGABHASHIYAM et al., 2014; UMMARTYOTIN; PECHYEN, 2016). A Figura 3 mostra a estrutura química da celulose.

Figura 3 – Estrutura química da celulose.

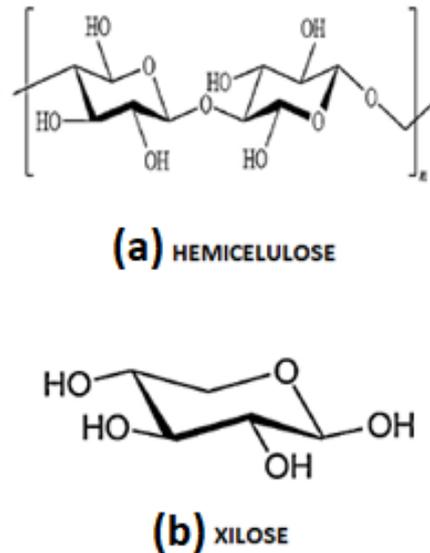
**CELULOSE**

Fonte: Ummartyotin e Pechyen (2016).

E por fim, a hemicelulose (Figura 4a) é constituída principalmente por xilose (Figura 4b), mas também por glicose, galactose e outras unidades. Desta forma, assim como a lignina, a hemicelulose é também considerada uma macromolécula. Esta diversidade de constituintes faz com que a estrutura da hemicelulose seja frágil. Em comparação com a celulose, as cadeias da hemicelulose são mais curtas, com pequenas ramificações. A hemicelulose e a

celulose formam uma estrutura denominada hemicelulose (RANGABHASHIYAM et al., 2014; SULLIVAN; BALL, 2012; YANG et al., 2013).

Figura 4 – Hemicelulose (a) e seu principal constituinte, a xilose (b).



Fonte: Rangabhashiyam et al. (2014).

A celulose é o maior constituinte dos materiais lignocelulósicos, seguido pela hemicelulose e então pela lignina, mas a proporção mássica de cada um varia com o tipo de planta. Em termos de comportamento térmico, a hemicelulose se decompõe em temperaturas mais baixas enquanto que a lignina se decompõe em temperaturas mais elevadas, com a celulose tendo um comportamento intermediário entre ambas.

Além da presença de celulose, hemicelulose e lignina, os resíduos agroindustriais possuem lipídios, proteínas, açúcares simples, água, hidrocarbonetos, cinzas e muitos outros compostos (SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008).

Estas biomassas também podem conter substâncias com massas moleculares menores, denominadas extrativos. Estas substâncias são responsáveis pela cor, conferem resistência às plantas contra os fungos e insetos e podem ser extraídos por meio de solventes polares ou apolares. Algumas destas substâncias são os alcalóides, terpenos, compostos fenólicos, óleos essenciais, etc (EOM et al., 2011).

Em termos de grupos funcionais, as biomassas de constituição lignocelulósica possuem em sua estrutura grupos polares aminos, alcoólicos, carbonílicos, carboxílicos, fenólicos, silanólicos, além de outros (JAIN et al., 2008; TRAN et al., 2015). Estes grupos

funcionais são capazes de atrair vários tipos de átomos e moléculas de poluentes, ocorrendo adsorção física ou química, por meio de diversos tipos de mecanismos (JAIN; MALIK; YADAV, 2016).

### 3.11.2 Mecanismo de adsorção em materiais lignocelulósicos

Para compreender como ocorre a adsorção de substâncias nos materiais lignocelulósicos, é importante avaliar o ponto isoelétrico dos mesmos. O ponto isoelétrico pode ser definido como o valor do pH da solução que torna a superfície do adsorvente eletricamente neutra. O ponto isoelétrico é também conhecido como ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) e é muito utilizado para estudar as propriedades eletrocinéticas de uma superfície (YAGUB et al., 2014).

No caso dos biossorventes, se o pH da solução for menor que o ponto isoelétrico, a superfície desses materiais se torna positivamente carregada, repelindo íons positivos e atraindo os negativos. Isto ocorre porque os grupos funcionais do tipo  $-\text{OH}$  presentes na estrutura destes materiais, são reduzidos a  $\text{OH}_2^+$  devido ao excesso de íons  $\text{H}^+$  presentes na solução. No entanto, se o pH da solução for maior que o ponto isoelétrico, a superfície dos biossorventes se torna negativamente carregada, tornando livres os grupos  $-\text{OH}$ , que acabam atraindo os íons positivos e afastando os negativos. O valor do ponto isoelétrico pode variar um pouco com a constituição da biomassa, mas em condições normais a superfície de materiais lignocelulósicos, quando em contato com a água, é negativamente carregada (JAIN et al., 2015; MUTHUSAMY et al., 2014). Por exemplo, ao medir o potencial zeta da torta de pinhão manso, Muthusamy et al. (2014) obtiveram o valor  $\text{pH}_{\text{ZPC}}=5,0$ .

Desta forma, o pH e o  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  são parâmetros muito importantes para compreender os processos de adsorção. Além do valor do pH afetar a carga superficial dos biossorventes, ele também pode influenciar na ionização de alguns poluentes em solução, como por exemplo, os corantes ácidos e básicos (OLIVEIRA et al., 2008). Assim, é interessante o estudo do efeito do pH com o objetivo de otimizar processos adsorptivos envolvendo biossorventes. Deve-se também levar em consideração que valores extremos de pH podem causar danos na estrutura dos materiais lignocelulósicos, acarretando a perda de massa e distorção celular (WITEK-KROWIAK; SZAFRAN; MODELSKI, 2011).

Subramanyam (2016), estudando a adsorção do corante catiônico cristal violeta em torta de pinhão manso, afirma que em valores baixos de pH, os íons  $\text{H}^+$  competem com os íons positivos do corante pelos sítios do adsorvente. Desta forma, em valores baixos de pH, a adsorção deste corante é desfavorecida, tendo comportamento contrário em pH mais alto.

No entanto, Prola et al. (2013), estudando a adsorção do corante aniônico e ácido Vermelho Reativo 120 (RR120) em cascas de frutos de pinhão manso, afirmam que um outro processo de adsorção pode estar envolvido, quando se trata de moléculas de corantes que contém anéis aromáticos em sua composição. Por meio de experimentos de dessorção, estes autores reforçaram a possibilidade da ocorrência de adsorção de natureza física (atração eletrostática), mas também levantaram a possibilidade da ocorrência de interações entre os anéis aromáticos do corante RR120 e os anéis aromáticos do biossorvente. Como já discutido neste trabalho, a lignina possui grande quantidade de compostos aromáticos em sua estrutura. Na mesma linha, Zhou, Zhang e Cheng (2015) fizeram um trabalho de revisão que aponta pesquisas sugerindo a existência de interações entre os anéis aromáticos da casca de arroz e os anéis aromáticos do corante catiônico cristal violeta. Xi e Chen (2014) apontam que a lignina é o principal constituinte dos materiais lignocelulósicos capaz de adsorver hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs). E por fim, Villaescusa et al. (2011) realizaram cálculos computacionais que sugerem a possibilidade de interações do tipo empilhamento entre anéis aromáticos do adsorbato paracetamol e de compostos presentes na lignina.

No entanto, apenas estes mecanismos de adsorção (por atração eletrostática e por interações do tipo empilhamento entre anéis aromáticos) podem não ser suficientes para explicar todos os processos envolvidos na remoção de corantes por biossorventes. Subramanyam (2016) afirma que a interação adsorbato-adsorvente é complexa e envolve várias forças. Jain, Malik e Yadav (2016) citam que a biossorção é um fenômeno complexo, podendo ser explicado por vários mecanismos como fisissorção, quimissorção, micro-precipitação, troca de íons e quelação. Zhou, Zhang e Cheng (2015) e Yagub et al. (2014) afirmam que a maioria das adsorções envolvendo resíduos agroindustriais ocorrem por fisissorção, ou seja, por meio de forças de Van der Waals, interações de hidrogênio, polares, interações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , ou combinação destes mecanismos, com a quimissorção ocorrendo raramente. Devido à complexidade dos materiais lignocelulósicos, é difícil defender a ideia de que apenas um mecanismo ocorra e explique totalmente a adsorção nos mesmos.

Outros aspectos importantes em relação aos materiais lignocelulósicos são a sua área superficial específica, que limita a quantidade de material que pode ser adsorvido, e a estrutura dos poros, que determina as dimensões e quantidade de moléculas que podem adsorver individualmente (ALVES, 2005).

### **3.12 Pinhão manso**

Uma das plantas mais promissoras e estudadas no Brasil e no mundo para produção de biodiesel em larga escala é o pinhão manso. O pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) pertence à

família Euphorbiaceae, sendo considerada uma pequena árvore ou grande arbusto, que pode chegar a cinco metros de altura (NUNES, 2007). Provavelmente ela surgiu na região da América Central e se encontra distribuída naturalmente em quase todas as zonas intertropicais, principalmente em regiões tropicais e temperadas (HELLER, 1996).

O pinhão manso pode se desenvolver em solos pobres, degradados e salinos (SEVERINO et al., 2006). Trata-se de uma planta bastante rústica e adaptada a diversas condições climáticas, podendo ser cultivada em regiões semiáridas (NUNES, 2007). Possui também, de forma geral, grande resistência às pragas. O pinhão manso ocupa menor espaço para plantio comparado a outras oleaginosas e exige menos adubação, irrigação e uso de inseticidas (LIMA, 2014).

O pinhão manso pode gerar frutos durante um período de 40 anos (GLOBO RURAL, 2006). Os frutos são constituídos por casca dura e lenhosa de formato ovóide, com 1,5 a 3,0 cm de diâmetro, é trilobular, possuindo uma semente em cada lóculo. O fruto em conjunto com as sementes pesa entre 1,5 e 3,0g sendo que a casca do fruto constitui aproximadamente 45% da massa total, e as sementes em torno de 55% (DIAS et al., 2007; JONGSCHAAP et al., 2007; PEIXOTO, 1973; TOMINAGA; KAKIDA; YASUDA, 2007). A Figura 5 mostra o fruto de pinhão manso ainda imaturo.

Figura 5 – Frutos de pinhão manso.



Fonte: Oliveira (2014).

A semente mede entre 1,5 e 2,0 cm de comprimento e tem de 1,0 a 1,3 cm de largura. É constituída externamente pelo tegumento, rijo, pela película branca que recobre a amêndoa e a própria amêndoa. A amêndoa contém albúmen ou endosperma branco e oleaginoso (DIAS et al., 2007; HELLER, 1996; SATURNINO et al., 2005). A Figura 6 mostra os frutos maduros e as sementes.

Figura 6 – Sementes e frutos de pinhão manso.



Fonte: Nunes (2007).

### 3.12.1 Aplicações econômicas do pinhão manso

Há muito tempo que o pinhão manso vem sendo utilizado para fins medicinais. Tem sido utilizado como planta ornamental, cerca viva, e seu óleo pode ser usado pra iluminação de casas, na fabricação de velas e produção de sabão e sabonete (FERRY; GATEHOUSE, 2009). A indústria cosmética também utiliza o óleo para fabricação de produtos. A casca dos pinhões pode ser usada como carvão vegetal e matéria-prima na fabricação de papel (CASTELLANELLI, 2018). O pinhão manso também tem sido usado para a fabricação de cestas de fibras no México (BARRETTO et al., 2014).

No entanto, uma das aplicações mais promissoras para o pinhão manso é a geração de óleo para a produção de biodiesel. Países como Índia, China, Malásia, Indonésia, Moçambique e México tem explorado o potencial do pinhão manso na produção de biodiesel, devido a sua alta produtividade por hectare. (PINEDA et al., 2016). A produção de óleo pode chegar a até 2000 litros/ha/ano (ARRUDA et al., 2004). Devido a esta alta produtividade de óleo por hectare, pesquisadores, corporações e o próprio governo brasileiro vêm aumentando o interesse no pinhão manso (FREITAS, 2015). O cultivo desta planta tem sido uma das apostas do Governo para o fomento da agricultura familiar, inclusão social e para a busca da sustentabilidade (OLIVEIRA, 2014). Além disso, a EMBRAPA tem estudado seu cultivo na região do semiárido brasileiro (PEREIRA; MENDONÇA; BARBALHO, 2014)

O óleo utilizado para a geração do biodiesel passa por um processo de extração, que inicia-se com o descascamento dos frutos, que pode ser realizado de forma manual ou de forma mecânica, separando a casca dos frutos das sementes. Em seguida é feito o descascamento das sementes, que também pode ser feito manualmente ou de forma mecânica, separando o tegumento do endosperma (CONTRAN et al., 2013). Já a extração do óleo das sementes de pinhão manso pode ser realizada por processos mecânicos, gerando rendimentos

de até 95%, e por extração química, com rendimentos de até 99%, sendo o hexano a substância mais utilizada como solvente (FACT, 2010). A extração mecânica do óleo pode ser realizada tanto nas sementes inteiras (tegumento + endosperma) como apenas com o endosperma, mas a extração química é mais eficiente quando realizada apenas com o endosperma (ACHTEN et al., 2008). Ambas as formas de extração podem ser combinadas, utilizando-se a extração química após a extração mecânica (SANTORI et al., 2012). A extração mecânica pode ser feita, por exemplo, utilizando-se uma prensa em forma de parafuso. A extração química é viável apenas para produções em larga escala, mais especificamente, a partir de 50 toneladas de óleo por dia de produção (CONTRAN et al., 2013).

### **3.12.2 Desafios e o conceito de biorrefinaria**

Alguns desafios precisam ser superados para produzir biodiesel a partir de pinhão manso em larga escala. Problemas podem ser citados no cultivo convencional como a não homogeneidade das plantas e frutos, longo tempo para obtenção das mudas, e grande variação na produtividade em sucessivas colheitas. Isso tem gerado problemas no fluxo de caixa em grandes plantações nas Filipinas, Tanzânia e Moçambique, por exemplo (EIJCK et al., 2014). Além disso, a produção de óleo pode variar bastante dependendo da origem da semente, localização e condições de cultivo da planta (ACHTEN et al., 2010; CONTRAN et al., 2013; SUDHAKAR; ESWARAN; SUJATHA, 2011; YUE; SUN; LIU, 2013). Neste aspecto, o pinhão manso precisa ser domesticado no sentido de se fazer um melhoramento genético através da seleção de suas sementes, permitindo a geração de lavouras mais homogêneas (NUNES, 2010). Em um estudo, Pineda et al. (2016) afirmam que a exploração economicamente viável depende do melhoramento genético e da valorização comercial dos resíduos biológicos do pinhão manso.

Neste aspecto, pode ser interessante a exploração do pinhão manso com base no conceito de biorrefinaria. Este conceito foi derivado do termo refinaria da área petroquímica, onde o petróleo gera uma infinidade de combustíveis e produtos. No caso do pinhão manso, não apenas seu óleo seria explorado comercialmente para a produção de biodiesel, mas também sua biomassa residual passaria a ser utilizada para outras finalidades, tornando o processo econômica e ambientalmente mais vantajoso. Alguns estudos apontam, de fato, a vantagem de se aproveitar a biomassa de pinhão manso ao invés de apenas explorar o óleo da planta (MONCADA; HALWAGI; CARDONA, 2013; VLYSIDIS et al., 2011). De acordo com Evangelista et al. (2011), cada hectare plantado de pinhão manso pode gerar até 4000kg

de biomassa, e estudos têm sido feitos para encontrar aplicações economicamente interessantes para estes resíduos.

Um importante resíduo da cadeia produtiva do biodiesel é a torta gerada após a extração do óleo. Esta biomassa é composta de sementes trituradas (endosperma e tegumento) e óleo residual. Segundo Nunes (2007), esta torta pode ser utilizada como adubo, devido ao elevado teor de nitrogênio, fósforo e potássio. Mas esta biomassa não pode ser utilizada diretamente para a alimentação de animais, uma vez que possui substâncias tóxicas em sua composição, tais como ésteres de forbol, curcina e inibidores de tripsina (JONGSCHAAP et al., 2007).

### **3.12.3 Biomassas de pinhão manso como adsorventes**

Vários estudos têm sido feitos para utilizar as biomassas de pinhão manso como adsorventes para remover poluentes da água. Dentre as partes da planta do pinhão manso que já foram estudadas para uso como adsorvente, podem ser citadas as folhas, a casca dos frutos, as sementes (tegumento e endosperma) e a torta gerada da extração do óleo. Estas biomassas foram utilizadas *in natura* ou após tratamento térmico ou químico.

#### **3.12.3.1 Casca do fruto**

Diversas pesquisas foram realizadas para avaliar a casca do fruto do pinhão manso como adsorvente, após sua conversão em carvão ativado, para remover os mais diversos tipos de substâncias da água. Por exemplo, a capacidade adsorvente de carvão ativado obtido a partir de casca do fruto de pinhão manso foi avaliada para diversos poluentes, tais como nitratos, fosfatos, tiocianato, selenito, cromo, níquel, vanádio, 2-clorofenol, bisfenol, corantes azul brilhante, violeta, vermelho Congo, vermelho 12B, azul de metileno e alaranjado prociól. A adsorção foi bastante significativa para quase todas as substâncias listadas, com exceção de tiocianato, vanádio e corante alaranjado prociól (NAMASIVAYAM; SANGEETHA; GUNASEKARAN, 2007).

Para aumentar a área superficial do carvão ativado obtido a partir da casca do fruto do pinhão manso, Karthick, Dinesh e Namasivayam (2014) fizeram uma ativação química deste carvão utilizando-se  $ZnCl_2$ . A avaliação deste adsorvente assim modificado foi realizada para a remoção dos corantes alaranjado Prociól e Rodamina B da água, com os resultados mostrando-se bastante promissores.

Uma pesquisa foi conduzida para comparar as características físico-químicas de cascas dos frutos do pinhão manso que foram transformadas em carvão ativado por meio de diferentes processos. Técnicas de ativação como o uso de  $ZnCl_2$ , NaOH, vapor de água, ácidos clorídrico, nítrico, fosfórico e sulfúrico foram testadas. A porosidade do carvão ativado

obtido pelos diferentes processos cresceu na seguinte ordem: ativação por ácidos < NaOH < vapor < ZnCl<sub>2</sub> (RAMAKRISHNAN; NAMASIVAYAM, 2009).

Microondas também foram utilizadas para produzir carvão ativado a partir da casca do fruto do pinhão manso. Os autores otimizaram a temperatura de aquecimento, o tempo de ativação e o fluxo de vapor, conseguindo produzir carvão com elevada área superficial (XIN-HUI et al., 2011).

Prola et al. (2013) utilizaram a casca do fruto de pinhão manso na forma natural e após tratamento com plasma para remover o corante vermelho reativo 120 de soluções aquosas. A biomassa tratada apresentou uma maior eficiência de remoção que a biomassa natural.

Encontra-se na literatura um estudo que mostra que a casca do fruto do pinhão manso pode adsorver o corante têxtil azul brilhante remazol após transformação em carvão ativado por meio de tratamento com ácido sulfúrico e aquecimento até 600°C (SATHISHKUMAR; ARULKUMAR; PALVANNAN, 2012). Tongpoothorn et al. (2011) utilizaram casca de fruto de pinhão manso para obtenção de carvão ativado por meio de processo termo-químico, utilizando NaOH como agente para ativação do carvão. Foi demonstrado que o azul de metileno pode ser adsorvido de forma significativa pelo carvão assim obtido.

Carvão ativado obtido a partir da casca do fruto do pinhão manso também adsorveu com sucesso as substâncias utilizadas como inseticidas sipermetrina e clorpirifós dissolvidas em água (OKEOLA et al., 2017).

### **3.12.3.2 Folhas**

Rawat, Giri e Rai (2014) utilizaram folhas do pinhão manso como adsorventes para metais pesados. Especificamente, foram feitos experimentos com íons de zinco, cobre e cromo, e uma boa capacidade adsortiva foi verificada.

### **3.12.3.3 Casca do fruto e casca da semente (tegumento)**

Íons cádmio foram removidos da água com sucesso utilizando-se casca do fruto e casca da semente do pinhão manso, que foram transformadas em pó. Análises revelaram que estas biomassas obtidas possuíam elevada área superficial, grande quantidade de poros e sítios iônicos capazes de atrair os íons metálicos. O processo de adsorção foi estimado como sendo endotérmico e espontâneo em várias temperaturas estudadas (JAIN et al., 2015).

Okeola, Odebunmi e Ameen (2012) prepararam carvão ativado a partir da casca do fruto do pinhão manso e da casca da semente. Para fazer a ativação dos materiais, os autores realizaram tratamento com KOH e NaCl, obtendo quatro tipo de adsorventes. Para avaliar a capacidade adsortiva, foi utilizada uma solução aquosa de azul de metileno, ácido acético e

permanganato de potássio. O carvão ativado obtido a partir da casca do fruto e tratada com NaCl foi o material que adsorveu melhor dentre os quatro.

#### **3.12.3.4 Casca da semente (tegumento)**

A celulose em contato com água possui carga negativa e a lignina possui vários grupos polares tais como alcoóis, ácidos, aminos, fenóis, éteres, hidroxilas e carbonilas que podem adsorver íons metálicos. A capacidade da casca da semente de pinhão manso para adsorver íons cobre II mostrou ser considerável no trabalho desenvolvido por Jain et al. (2008).

Saheed, Adekola e Olatunji (2017) prepararam carvão a partir da casca da semente do pinhão manso e da casca da semente da castanheira da praia (*Terminalia Catappa*), utilizando NaOH como agente ativador. Foram realizados experimentos para adsorver o azul de metileno. O carvão ativado obtido da casca da semente do pinhão manso adsorveu mais intensamente o azul de metileno do que o carvão ativado preparado a partir das sementes da castanheira. O processo de adsorção foi exotérmico para ambos os adsorventes.

A casca carbonizada da semente do pinhão manso também se mostrou capaz de adsorver íons cádmio da água de forma satisfatória (MOHAMMAD; YAAKOB; ABDULLAH, 2013).

#### **3.12.3.5 Casca da semente (tegumento) e endosperma**

A remoção de íons cobre e zinco da água também foi estudada utilizando cascas de sementes, endosperma e endosperma misturado com cascas por pesquisadores brasileiros. Os resultados mostraram que estes tipos de biomassas foram eficientes na remoção dos íons estudados (NACKE et al., 2016).

#### **3.12.3.6 Torta obtida após extração do óleo das sementes**

A torta obtida após a extração do óleo das sementes do pinhão manso já foi utilizada para remover íons níquel da água. A torta possui grupos químicos capazes de complexar o metal. A adsorção utilizando torta de pinhão manso se mostrou viável para um processo contínuo em pequena escala (MAHAJAN et al, 2013).

Como discutido anteriormente, o processo de extração mecânica do óleo das sementes de pinhão manso é feito geralmente com o endosperma e a casca da semente, enquanto que a extração química é feita apenas com o endosperma. Para avaliar o uso destes materiais como adsorventes para remoção de íons cádmio II, Nacke et al. (2016) prepararam tortas com estas composições e também avaliaram a capacidade adsorptiva da casca do caule do pinhão manso. A adsorção também foi feita em carvão ativado comercial para efeitos de comparação. Os resultados mostraram que a intensidade de adsorção de íons cádmio (II) obtida nos materiais

biossorventes foi semelhante à do carvão ativado comercial, mostrando que estes materiais podem substituí-lo com sucesso.

Um trabalho realizado por Abidin et al. (2014) mostrou que a torta de pinhão manso pode remover íons zinco (II) e o pH ótimo para a realização desta adsorção foi 4,0. Muthusamy et al. (2014) realizaram testes de adsorção utilizando torta de pinhão manso após tratamento com hexano para retirada do teor residual de óleo. Foram realizados experimentos com a torta assim obtida para adsorver íons cromo (VI) e também íons zinco (II), variando o pH numa faixa de 1 a 8. Os resultados mostraram que os íons cromos (VI) foram adsorvidos mais intensamente em pH 2,0 e os íons zinco (II) em pH 5,0.

A torta vegetal obtida após a extração de óleo do pinhão manso pode também ser convertida em carvão a partir de uma pirólise a baixa temperatura, processo feito em atmosfera de nitrogênio. Fonseca et al. (2015), obtiveram carvão por meio deste processo e realizaram experimentos para analisar a capacidade adsorptiva utilizando azul de metileno. O carvão obtido por meio desta técnica foi capaz de adsorver de forma satisfatória o azul de metileno.

Islam et al. (2012) também produziram carvão ativado a partir da torta gerada da extração do óleo, realizando primeiramente um tratamento térmico da amostra e então realizando a ativação por vapor. O adsorvente preparado foi capaz de adsorver significativamente o corante azul de metileno.

Na Tabela 1 encontram-se alguns trabalhos que utilizaram a biomassa de pinhão manso como adsorvente para remoção de poluentes.

Tabela 1 – Estudos de adsorção utilizando biomassa de pinhão manso (continua).

<b>Adsorvato</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Referência</b>
nitratos, fosfatos, tiocianato, selenito, cromo, níquel, vanádio, 2-clorofenol, bisfenol, corantes azul brilhante, violeta, vermelho congo, vermelho 12B, azul de metileno e alaranjado proción	casca do fruto (carvão)	Namasivayam, Sangeetha e Gunasekaran (2007)
alaranjado proción, rodamina b	casca do fruto (carvão)	Karthick, Dinesh e Namasivayam (2014)

Tabela 1 – Estudos de adsorção utilizando biomassa de pinhão manso (conclusão).

<b>Adsorvato</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Referência</b>
apenas caracterizaram os adsorventes	casca do fruto (carvão)	Ramakrishnan e Namasivayam (2009)
apenas caracterizaram os adsorventes	casca do fruto (carvão)	Xin-Hui et al. (2011)
vermelho reativo 120	casca do fruto ( <i>in natura</i> e carvão)	Prola et al. (2013)
azul brilhante remazol	casca do fruto (carvão)	Arulkumar e Palvannan (2012)
sipermetrina, clorpirifós	casca do fruto (carvão)	Okeola et al. (2017)
azul de metileno	casca do fruto (carvão)	Tongpoothorn et al. (2011)
íons zinco, cobre, cromo	folhas	Rawat, Giri e Rai (2014)
íons cádmio	casca do fruto e tegumento	Jain et al. (2015)
azul de metileno	casca do fruto e tegumento (carvão)	Okeola, Odebunmi e Ameen (2012)
íons cobre	tegumento	Jain et al. (2008)
azul de metileno	tegumento (carvão)	Saheed, Adekola e Olatunji (2017)
íons cádmio	tegumento (carvão)	Mohammad, Yaakob e Abdullah (2013)
íons cobre e íons zinco	tegumento e endosperma	Nacke et al. (2016)
íons níquel	torta	Mahajan et al. (2013)
íons cádmio	torta	Nacke et al. (2016)
Íons zinco	torta	Abidin et al. (2014)
íons cromo (VI) e íons zinco	torta	Muthusamy et al. (2014)
azul de metileno	torta (carvão)	Fonseca et al. (2015)
azul de metileno	torta (carvão)	Islam et al. (2012)

A partir destes estudos pode ser comprovada a viabilidade técnica do uso de biomassa de pinhão manso como adsorvente para alguns contaminantes comumente presentes na água. Melhorias na capacidade adsorvente foram conseguidas transformando esta matéria em carvão ativado, devido ao aumento da área superficial. Algumas substâncias químicas não foram removidas de forma satisfatória, havendo a necessidade de estudo da viabilidade caso a caso.

O presente trabalho focou no uso da torta de pinhão manso como adsorvente para remover o corante rosa de bengala de soluções aquosas sinteticamente preparadas. A torta foi utilizada *in natura*, mas também foram efetuados dois tipos de tratamentos térmicos visando um possível incremento na capacidade de remoção em relação à biomassa original.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

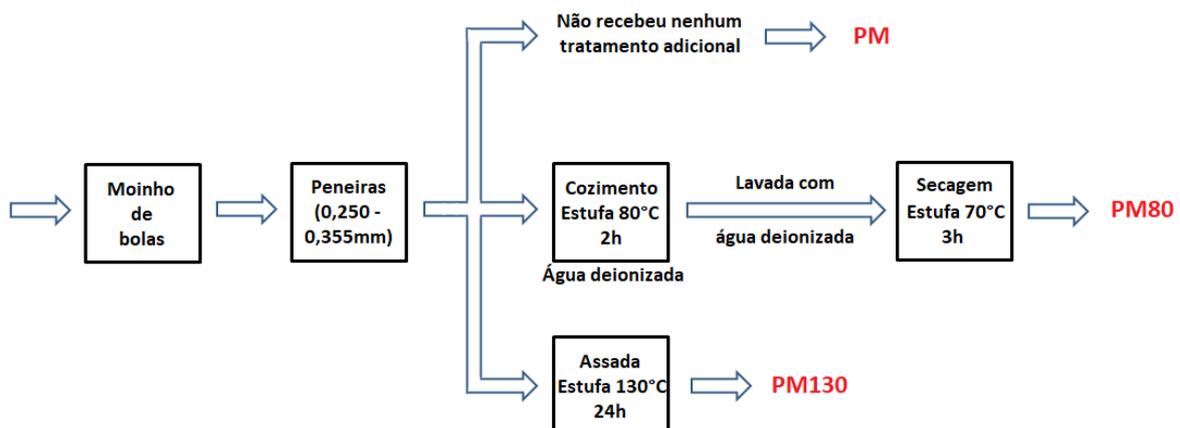
### 4.1 Adsorvato

O corante rosa de bengala, utilizado como adsorvato, foi fornecido pelo Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos (LGRQ), vinculado à Diretoria de Meio Ambiente (DMA) da UFLA. Foram preparadas soluções estoque de rosa de bengala com concentração de  $2 \text{ g L}^{-1}$  e pH natural (6,5).

### 4.2 Adsorventes

Torta de pinhão manso, obtida após a extração mecânica do óleo das sementes e dos frutos, foi utilizada como adsorvente. Esta biomassa foi fornecida pelo grupo G-ÓLEO da Universidade Federal de Lavras. O material foi secado ao sol, passou por moagem em moinho de bolas e foi dividido mediante peneiramento. A fração utilizada nos experimentos possuía grãos com dimensões entre 0,250 e 0,355mm. Posteriormente esta biomassa foi dividida em três partes. A primeira parte do material fornecido não recebeu nenhum tipo de tratamento antes dos experimentos de adsorção, e foi denominada “PM”. A segunda parte do material foi tratada com água a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 horas, sendo posteriormente lavada com água deionizada. Após a filtragem, esta biomassa foi para a secagem em estufa a  $70^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Esta fração foi denominada “PM80”. E por fim, a terceira parte da biomassa foi aquecida em estufa a  $130^\circ\text{C}$  durante 24 horas, sendo denominada “PM130”. A Figura 7 mostra esquematicamente os tratamentos efetuados nas biomassas.

Figura 7 – Processos físicos aplicados às biomassas PM, PM80 e PM130.



Fonte: Do autor (2018).

Os tratamentos térmicos aplicados na biomassa aqui descritos foram baseados em um trabalho anterior (MAGRITIS et al., 2014b). No entanto, estes autores utilizaram a torta de

extração de óleo de mamona como biomassa, e aplicaram ambos os procedimentos de tratamento térmico mencionados em sequência na mesma biomassa.

### **4.3 Caracterização dos adsorventes**

Os adsorventes obtidos foram submetidos a ensaios de caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises elementares (CNHS-O), de espectroscopia de absorção de infravermelho (FT-IR), além de ensaios termogravimétricos (TG/DTG).

#### **4.3.1 Análise estrutural por microscopia eletrônica**

Com o objetivo de elucidar a morfologia dos adsorventes, quanto à presença ou ausência de poros, uniformidade estrutural, se possuem aspecto fibroso e também para avaliar o grau de similaridade entre os três materiais, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Fitopatologia da UFLA. As amostras foram colocadas sobre suporte coberto com papel alumínio, sendo posteriormente recobertos com uma fina camada de ouro utilizando o evaporador (Balzers SCD 050). O microscópio utilizado foi o LEO EVO 40XVP (Carl Zeiss SMT), utilizando uma tensão de 25kV.

#### **4.3.2 Análise elementar**

As três biomassas foram analisadas quanto aos teores de hidrogênio, carbono, nitrogênio e enxofre. O teor de oxigênio foi estimado por diferença. O equipamento utilizado foi o Elementar Vario Micro Cube, seguindo os procedimentos recomendados pelo fabricante. A análise foi realizada no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Ciências Florestais (DCF) da UFLA.

#### **4.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

As três biomassas puras, o corante rosa de bengala e as biomassas após os procedimentos de adsorção e de desadsorção foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Para isto, 2mg de cada amostra foram maceradas juntamente com 200mg de brometo de potássio espectroscópico (KBr) e foram feitas pastilhas prensadas. As análises foram realizadas com as amostras sob vácuo para redução de possíveis interferentes presentes no ar atmosférico e utilizando a faixa de infravermelho médio (entre 4000 e 400 $\text{cm}^{-1}$ ), com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 scans. Foi utilizado o espectrofotômetro Bruker Vertex 70V do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos.

#### **4.3.4 Análise termogravimétrica**

O comportamento e estabilidade térmica das três biomassas foram analisados por meio de um equipamento DTG-60A/60AH, com controlador de fluxo e de atmosfera do forno FC-

60A e com um sistema registrador TA-60WS. Tais análises foram realizadas na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química (DQI) da UFLA. A faixa de temperaturas estudada foi de 25 a 700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a um fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>.

#### **4.4 Delineamento experimental**

Alguns parâmetros que podem influenciar na eficiência do processo de adsorção foram estudados mediante Delineamento Composto Central (DCC) e Metodologia de Superfície de Resposta, com o objetivo de otimizar as condições do processo de adsorção e também para avaliar o efeito de cada parâmetro isoladamente e em conjunto. Os parâmetros estudados foram a massa de adsorvente, a concentração de corante na solução e o pH da mesma. Para compor a matriz do DCC são necessários 2<sup>n</sup> pontos fatoriais, 2n pontos axiais e n pontos centrais, onde n é o número de parâmetros avaliados. Como neste trabalho três parâmetros foram avaliados, foram necessários oito pontos fatoriais, seis pontos axiais e três pontos centrais, sendo estes últimos necessários para estimar o erro experimental e reprodutibilidade (ARAMI-NIYA et al., 2012). Desta forma, foram necessários 17 pontos ao todo, sendo cada um destes pontos realizado em duplicata.

Para a realização do delineamento experimental, cálculo dos parâmetros estatísticos e confecção dos gráficos de superfície de resposta, foi utilizado o software Chemoface, versão 1.61 (NUNES et al., 2012).

#### **4.5 Ensaios de adsorção e otimização**

Foram realizados experimentos para determinar as condições ótimas de adsorção em termos de massa de adsorvente, concentração de corante e pH. Os ensaios em duplicata foram conduzidos em frascos contendo 20mL de solução aquosa com o corante rosa de bengala e o adsorvente. A massa de adsorvente, a concentração de corante e o pH em cada frasco foram fixados de acordo com a matriz gerada pelo Delineamento Composto Central. O pH em cada frasco foi determinado por um medidor de pH modelo 86505, da marca AZ e foram utilizadas soluções aquosas de NaOH (0,1 mol<sup>-1</sup>) ou de ácido acético (0,1 mol<sup>-1</sup>) para o ajuste. Os frascos foram colocados em agitação em uma Incubadora Shaker da marca ACB Labor, a uma rotação de 300rpm e temperatura de 25°C.

As amostras foram retiradas da incubadora após 24h e centrifugadas em uma centrífuga Daiki DT 4500 a 3000 rpm (2010 x g) durante 10min com o objetivo de separar o sobrenadante do adsorvente. O sobrenadante foi lido em espectrofotômetro UV-Vis FEMTO 800XI em comprimento de onda de máxima absorção, determinado mediante varredura prévia de padrões contendo o rosa de bengala, com o objetivo de quantificar a concentração de

corante na amostra. Foram feitas varreduras para determinar o comprimento de onda de máxima absorção em cada pH estudado, e após, foram construídas curvas analíticas para cada valor de pH.

Para cada ponto experimental realizado nesta etapa de otimização e em todas as outras etapas realizadas neste trabalho, foram preparadas soluções de branco, contendo a mesma massa de adsorvente e pH de cada um dos pontos originais, porém sem o corante. Estes frascos foram submetidos aos mesmos procedimentos e lidos nos comprimentos de onda de máxima absorção do corante rosa de bengala, e as absorbâncias foram descontadas dos valores dos pontos originais. Este procedimento foi importante pois as biomassas de pinhão manso liberam substâncias amareladas na solução em valores mais altos de pH, embora em valores menores praticamente não liberem cor.

A quantidade de corante removida foi calculada por meio da Equação 14 e a quantidade de corante removida por unidade de massa de adsorvente por meio da Equação 15:

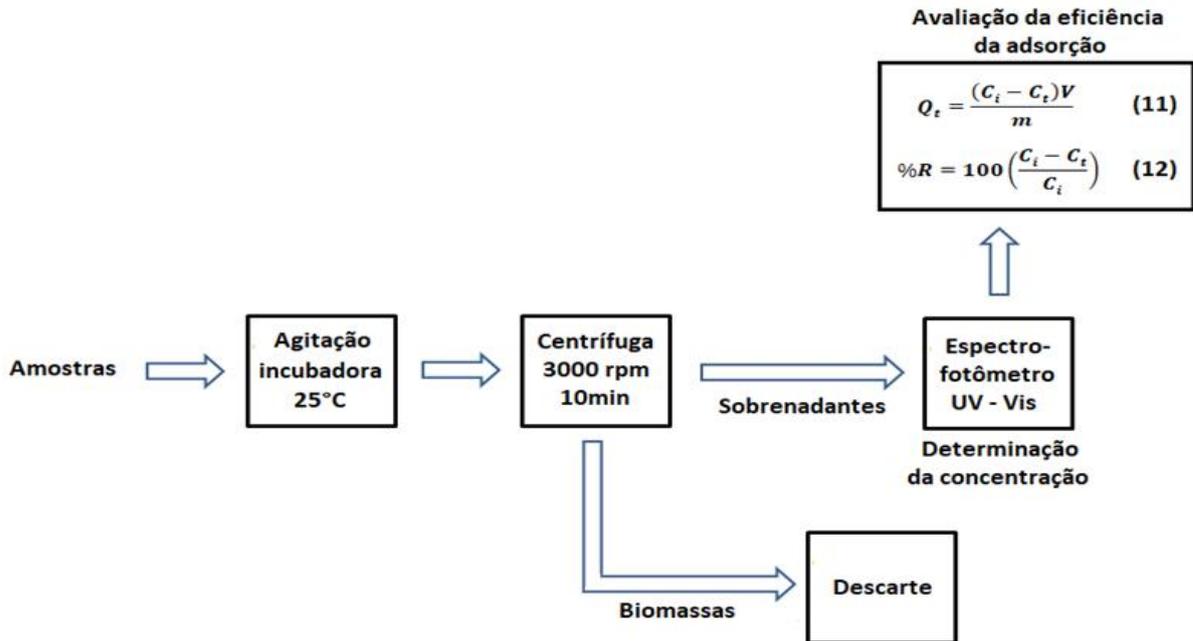
$$\%R = 100 \times \frac{C_i - C_t}{C_i} \quad (14)$$

sendo %R a porcentagem de remoção de rosa de bengala,  $C_i$  a concentração inicial de corante na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ), e  $C_t$  a concentração de corante no sobrenadante após a adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (15)$$

sendo  $Q_t$  a massa adsorvida de corante por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_i$  a concentração inicial de corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_t$  a concentração de adsorvato após a adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  o volume da solução (L) e  $m$  a massa de adsorvente (g). Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA. A Figura 8 mostra um fluxograma com as etapas realizadas nos experimentos de adsorção.

Figura 8 – Etapas realizadas nos experimentos de adsorção.



Fonte: Do autor (2018).

#### 4.6 Cinética de adsorção

Com o objetivo de determinar o tempo que o processo adsorptivo leva para entrar em equilíbrio, foram conduzidos experimentos de cinética com as três biomassas em contato com o rosa de bengala, utilizando-se os seguintes tempos de contato: (5min, 10min, 15min, 20min, 30min, 45min, 60min, 90min, 2h, 4h, 8h, 12h, 18h, 24h, 36h e 48h). A massa de adsorvente, a concentração de corante e o pH empregados foram os obtidos pelos experimentos de otimização descritos previamente. Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e de difusão intrapartícula foram utilizados para ajustar os dados experimentais.

#### 4.7 Construção das isothermas

Para a construção das isothermas, foram realizados experimentos utilizando os valores de pH e massa de adsorvente obtidos pelos experimentos de otimização, e com o tempo de contato determinado pelos experimentos de cinética de adsorção. A temperatura foi fixada em 25°C. As concentrações de rosa de bengala utilizadas foram as seguintes: (10, 20, 50, 100, 150, 300, 500, 750, 1000, 1250 e 1500 mg L<sup>-1</sup>). Os resultados experimentais foram ajustados pelas isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich.

#### 4.8 Análise termodinâmica

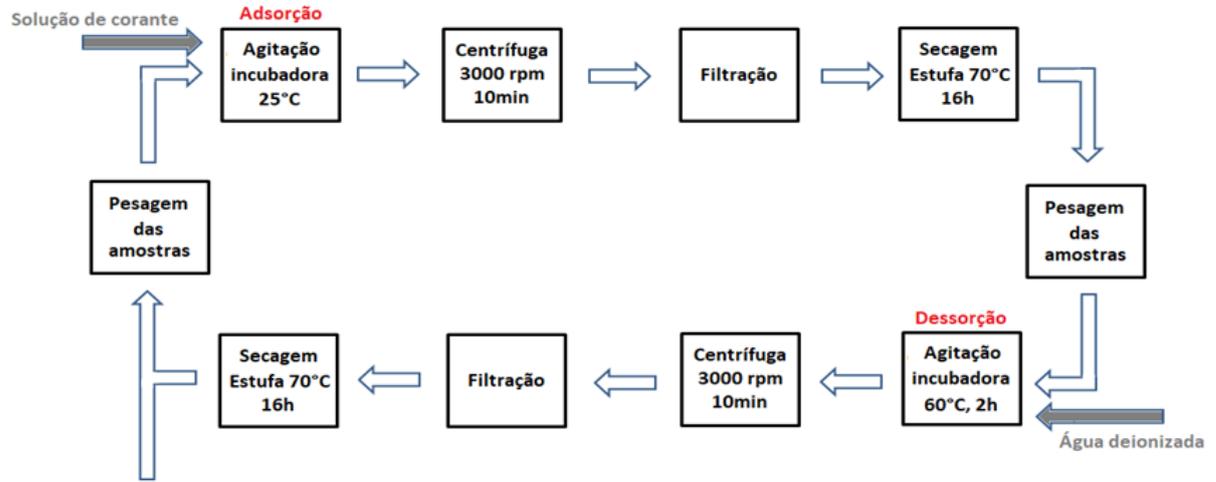
Com o objetivo de calcular o  $\Delta H$ , o  $\Delta G$  e o  $\Delta S$  do processo adsorptivo, foram realizados experimentos nas mesmas condições utilizadas para a construção das isotermas, no entanto, fixando a temperatura em 35 e 45°C.

#### **4.9 Testes de reuso**

Foi avaliado se as três biomassas aqui estudadas apresentam a capacidade de adsorver e dessorver, em ciclos repetidos, o corante rosa de bengala. Para isto, ensaios de adsorção foram conduzidos nas condições otimizadas pelo delineamento experimental e com o tempo de contato obtido pelo estudo cinético.

Após o ensaio de adsorção, as biomassas foram submetidas ao procedimento de reuso. Neste procedimento, as biomassas foram separadas dos sobrenadantes pelo processo de centrifugação anteriormente descrito, filtradas, e em seguida foram secadas em estufa a 70°C durante 16 horas. As biomassas secas foram pesadas em balança analítica e foram colocadas em contato com água deionizada. A proporção (volume de água deionizada (mL)) / (massa de adsorvente (mg)) utilizada para dessorver o corante, foi dez vezes menor que a proporção (volume de solução de corante (mL)) / (massa de adsorvente (mg)) das etapas de adsorção nas condições otimizadas pelo delineamento. Com esta escolha, a cada 1L de solução de corante tratada pelo processo adsorptivo, 0,1L de água deionizada seria utilizada para dessorver o corante e recondicionar o adsorvente para uma nova etapa de adsorção. A dessorção foi conduzida sob agitação de 300rpm na Incubadora Shaker ACB Labor, a uma temperatura de 60°C durante 2h. Após o procedimento de dessorção, a biomassa foi centrifugada, secada em estufa a 70°C durante 16 horas e pesada para novo ciclo de adsorção. Ao todo foram realizadas uma etapa de adsorção (denominada Uso) e três de reuso (denominadas Reuso 1, Reuso 2 e Reuso 3). A Figura 9 mostra o fluxograma destes procedimentos.

Figura 9 – Procedimentos realizados nos testes de reuso.



Fonte: Do autor (2018).

Os sobrenadantes das etapas de uso e de reuso foram lidos em espectrofotômetro UV-Vis, conforme procedimento descrito anteriormente, para avaliar a porcentagem de remoção (%R) de corante ao longo dos ciclos. Além disso, porções dos adsorventes secos após os procedimentos de adsorção e de dessorção foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, conforme procedimento anterior. Estas análises visaram encontrar sinais de corante ainda adsorvidos nas biomassas, avaliando a eficiência do processo de dessorção.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos materiais

A Figura 10 mostra a biomassa natural (PM), a tratada com água a 80°C (PM80) e a biomassa tratada a seco a 130°C (PM130).

Figura 10 – Biomassas PM, PM80 e PM130.



Fonte: Do autor (2018).

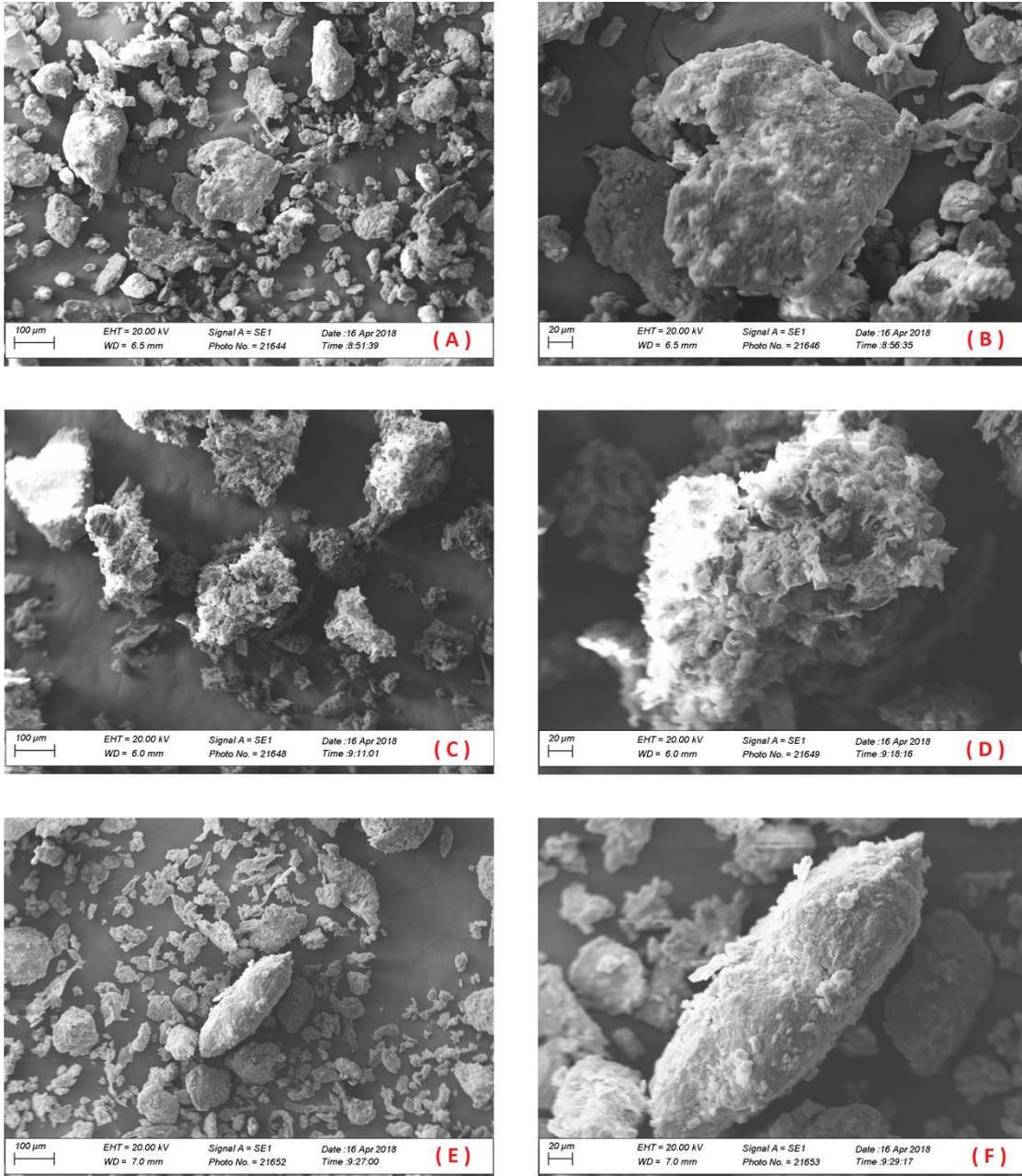
Pode-se notar que houve uma leve alteração de cor nas biomassas tratadas, em comparação com a biomassa natural.

A seguir, serão mostrados e discutidos os resultados das análises elementares, de termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e de espectroscopia de infravermelho.

#### 5.1.1 Análises de microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para analisar a morfologia das biomassas natural e tratadas. Tais resultados estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura para: PM com aumentos de 200 vezes (A) e 600 vezes (B); PM80 com aumentos de 200 vezes (C) e 600 vezes (D); PM130 com aumentos de 200 vezes (E) e 600 vezes (F).



Fonte: Do autor (2018).

Pode-se observar que as amostras possuem aspecto fibroso. De modo geral materiais lignocelulósicos possuem superfície rugosa, e com grande número de poros (JAIN et al., 2015). É possível observar que a biomassa PM80 adquiriu morfologia mais irregular devido ao tratamento térmico. Isto pode favorecer a adsorção devido ao aumento da área superficial, no entanto, pode ter ocorrido aglomeração de partículas, o que ocasiona a diminuição da área disponível para a adsorção.

### 5.1.2 Análise elementar

As composições elementares em termos de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e oxigênio das três biomassas estão apresentadas na Tabela 2. Estas análises foram realizadas em duplicata, estando presentes apenas os valores médios.

Pode-se observar que as biomassas são ricas em carbono, hidrogênio e oxigênio, que são características de materiais protéicos e de base lignocelulósica (MAGRIOTIS et al., 2014b). Os valores das análises para a biomassa sem tratamento (PM) estão de acordo com os encontrados na literatura (ABREU, 2018; SRICHAROENCHAIKUL et al., 2008; WANI et al., 2006). No entanto, não foram encontradas na literatura análises de torta de pinhão manso que passaram pelos mesmos tratamentos térmicos realizados neste trabalho, impossibilitando a comparação com os resultados aqui obtidos.

Tabela 2 – Composição elementar das três biomassas.

<b>Elemento</b>	<b>PM (%)</b>	<b>PM80 (%)</b>	<b>PM130 (%)</b>
<b>Carbono</b>	47,56	51,58	47,18
<b>Nitrogênio</b>	6,03	6,78	5,86
<b>Hidrogênio</b>	6,1	6,84	5,8
<b>Enxofre</b>	0,31	0,33	0,28
<b>Oxigênio*</b>	40,0	34,47	40,88

\* Obtido por diferença. Fonte: Do autor (2018).

Foi possível notar uma alteração significativa na proporção de oxigênio da biomassa PM80 em relação à biomassa natural (PM). Conforme já mencionado neste trabalho, os materiais lignocelulósicos podem conter substâncias denominadas extrativos. Estes extrativos incluem compostos fenólicos e óleos essenciais, que apresentam oxigênio em sua estrutura química (EOM et al., 2011). Algumas destas substâncias podem ter se solubilizado na água quente, sendo removidas da torta.

E de acordo com Vieira et al. (2012) e Magriotis et al. (2014b), tratamentos térmicos realizados com água quente em torta de extração de óleo de mamona podem remover compostos fenólicos da mesma. Talvez isso também explique a queda no teor de oxigênio aqui observada para o caso da torta de pinhão manso tratada a 80°C (PM80).

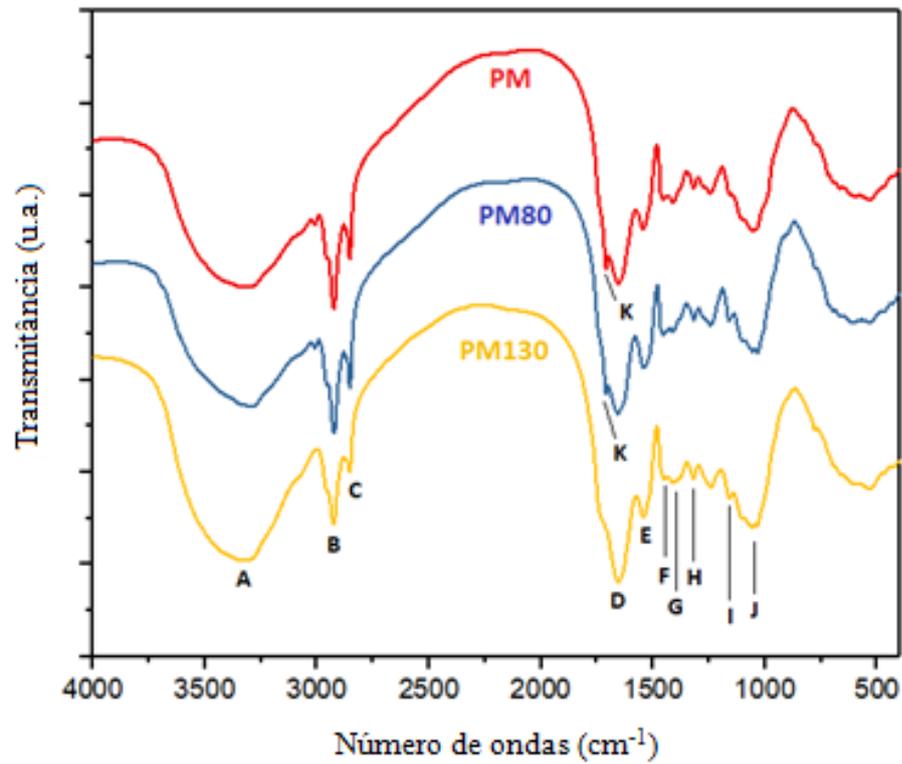
Em relação à biomassa PM130 não houve alteração significativa na proporção elementar quando comparada com a biomassa PM.

### 5.1.3. Análises de espectroscopia de infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) são importantes para identificar grupos funcionais na superfície dos adsorventes que podem estar participando da adsorção.

A Figura 12 mostra o espectro FTIR dos três adsorventes.

Figura 12 – Espectro de FTIR dos três adsorventes.



Fonte: Do autor (2018).

A identificação das bandas encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Identificação das bandas nos espectros FTIR das três biomassas.

Legenda da banda	Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Identificação	Caracterização	Fonte
A	3317	Hidroxila	Água, lignina, celulose e hemicelulose	Muthusamy et al, 2014; Nacke et al. 2016.
B	2928	Estiramento vibracional de C-H	Alcanos, ácidos alifáticos	Muthusamy et al, 2014; Nacke et al. 2016; Mahajan et al. 2013.
C	2854	Estiramento vibracional de C-H	Alcanos, ácidos alifáticos	Muthusamy et al, 2014.
D	1662	Estiramento vibracional de C=O	Ácidos carboxílicos, cetonas ou aldeídos presentes em compostos lignocelulósicos	Muthusamy et al, 2014; Nacke et al. 2016.
E	1545	Vibração de ligações C-O Vibração de ligações C=C	Grupos carboxílicos e compostos aromáticos	Nacke et al. 2016.
F e G	1414	Vibração de ligações C-O-C e –OCH <sub>3</sub> Vibração de ligações C=C	Lignina e compostos aromáticos	Muthusamy et al, 2014; Prola et al., 2013.
H	1319	Vibração de ligações C-H	Lignina, celulose e hemicelulose	Prola et al., 2013.
I	1167	Estiramento vibracional de ligações C-O-C	Éteres presentes na lignina	Prola et al., 2013.
J	1057	Vibração de ligações C-O- e –OCH <sub>3</sub>	Lignina e fenóis	Muthusamy et al, 2014; Nacke et al. 2016.
K	1715	Vibração de ligações C=O	Ácidos carboxílicos	Prola et al., 2013.

Fonte: Do autor (2018).

Pode-se notar pelo espectro de FTIR a complexidade destes materiais e também que as três biomassas apresentaram espectros muito parecidos.

O largo espectro de banda por volta de 3317 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuído ao estiramento das hidroxilas (OH) usualmente encontrados em carboidratos, proteínas, lignina, celulose e água adsorvida .

Em 2928 cm<sup>-1</sup> aparecem bandas de estiramentos vibracionais (C-H) presentes em alcanos e ácidos alifáticos e em 2854 cm<sup>-1</sup> ocorrem vibrações simétricas de CH<sub>2</sub>. Na região de 1715 cm<sup>-1</sup> tem-se vibrações de grupos C=O presentes em ácidos carboxílicos.

Pode-se notar estiramentos vibracionais do tipo C-O presentes em grupos carboxílicos por volta de 1662 e 1545 cm<sup>-1</sup>. No entanto, as bandas em 1650 cm<sup>-1</sup> também podem se referir às carbonilas (C=O) de carboxilatos e grupos carbonílicos, presentes na lignina. E as

vibrações na região de  $1545\text{ cm}^{-1}$  podem ser devido a ligações C=C de compostos aromáticos ou vibrações de C-O de grupos carboxílicos.

Ligações do tipo C-O-C e  $-\text{OCH}_3$ , que são a base da estrutura da lignina e que estão presentes em fenóis, podem explicar as bandas em  $1414$  e em  $1057\text{ cm}^{-1}$ . Mas as vibrações por volta de  $1414\text{ cm}^{-1}$  também podem ser atribuídas às ligações de anéis aromáticos presentes na lignina.

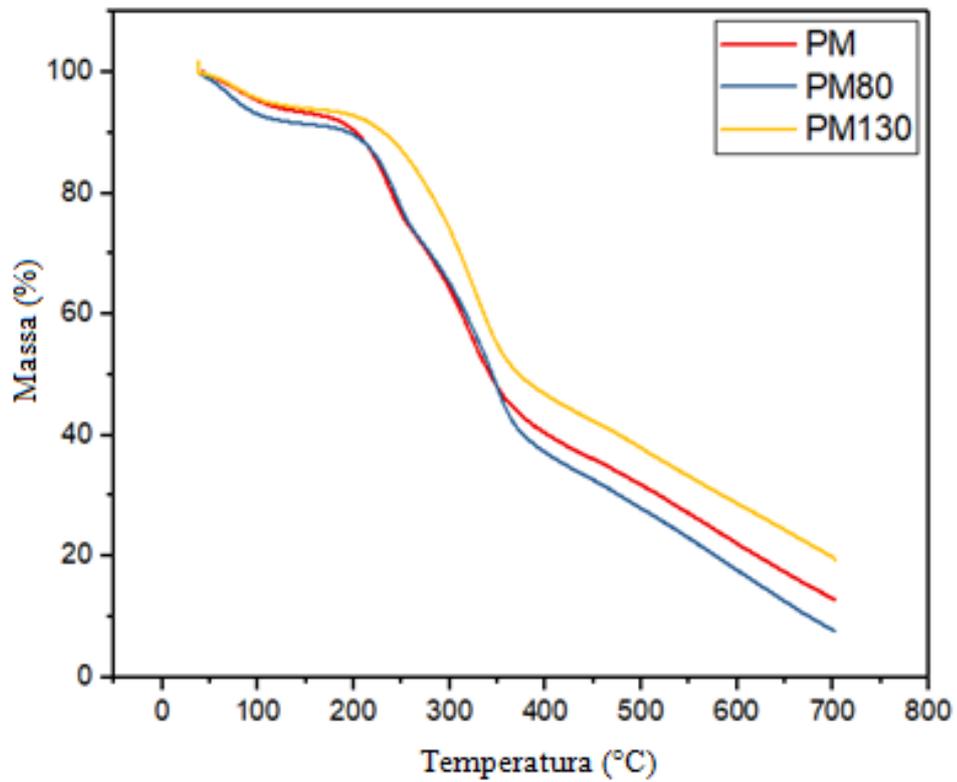
As bandas em  $1319\text{ cm}^{-1}$  podem ser devido a ligações C-H presentes na estrutura da lignina, celulose e hemicelulose e em  $1167\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às ligações C-O-C presentes na lignina.

Com as análises foi possível identificar os grupos funcionais típicos de materiais lignocelulósicos nas três biomassas. A única diferença significativa entre os espectros foi em relação à biomassa PM130, que apresentou a banda K aparentemente com intensidade reduzida em relação às outras duas biomassas. Isto indica que substâncias contendo a ligação C=O podem ter se volatilizado ou sofrido degradação durante o tratamento aplicado na biomassa PM130. No entanto, a identificação desta(s) substância(s) é difícil, realizando apenas análises por infravermelho.

#### **5.1.4 Análise termogravimétrica**

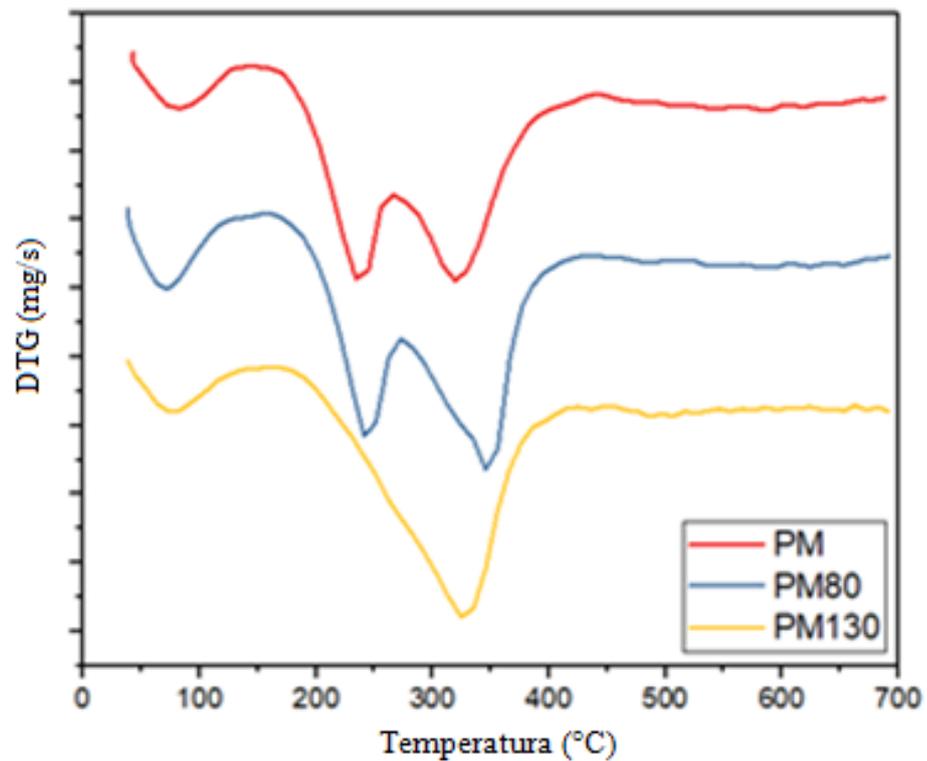
As Figuras 12 e 13 mostram os gráficos de TGA (análise termogravimétrica) e de DTG (análise termogravimétrica derivada), respectivamente.

Figura 13 – Análises termogravimétricas (TGA) das biomassas.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 14 – Análises termogravimétricas derivadas (DTG) das biomassas.



Fonte: Do autor (2018).

Com base nos gráficos, foi possível notar uma perda de massa abaixo de 150°C para as três biomassas, possivelmente devido à perda de umidade (CAGNON et al., 2009; GIRGIS; HENDAWY; NASSER, 2002). Esta perda de massa foi maior para a biomassa PM80, provavelmente devido a um teor residual de água proveniente do procedimento de tratamento térmico da mesma.

Entre aproximadamente 150 e 280°C houve uma pronunciada perda de massa para as biomassas PM e PM80, provavelmente devido à degradação da hemicelulose, que apresenta estrutura ramificada e amorfa, sendo menos resistente ao aquecimento (SILVA et al., 2012). Pode-se notar que nesta mesma faixa de temperaturas, a perda de massa do adsorvente PM130 foi menor que a das outras biomassas, sugerindo que possivelmente parte da hemicelulose foi degradada durante o procedimento de tratamento térmico desta biomassa, realizado a 130°C durante 24h. No gráfico de DTG é possível visualizar um pico na taxa de degradação para as biomassas PM e PM80, mas para o adsorvente PM130, há uma perda de massa em taxa crescente no intervalo.

Entre 280 e 430°C, aproximadamente, houveram perdas de massa pronunciadas para as três biomassas, estando provavelmente associadas à degradação da celulose (SILVA et al., 2012). A celulose é mais resistente termicamente que a hemicelulose, e pode-se observar a formação de um pico na taxa de degradação no gráfico de DTG para as três biomassas.

Entre 430 e 700°C houve uma perda de massa significativa para os três adsorventes, porém menos intensa que a registrada nos intervalos anteriores. A perda de massa nesta faixa de temperaturas pode estar associada à lignina, que geralmente apresenta picos largos de degradação neste tipo de análise (SRICHAROENCHAIKUL; ATONG, 2009). Ao final da análise a 700°C, ainda restavam 7% de massa de adsorvente PM80, 12% de PM e 18% de PM130.

O comportamento térmico da torta de pinhão manso não tratada (PM) aqui analisada está de acordo com os dados encontrados na literatura (SRICHAROENCHAIKUL; ATONG, 2009; TONGPOOTHORN et al., 2011). Não foram encontradas referências para comparar os resultados das análises para as tortas de pinhão manso tratadas (PM80 e PM130).

As análises de TGA/DTG sugerem que o tratamento realizado na biomassa PM130 pode ter alterado significativamente sua estrutura química, provavelmente tendo ocorrido degradação de parte da hemicelulose.

## **5.2 Análise por superfície de resposta**

Foram realizados experimentos de acordo com a matriz do Delineamento Composto Central (DCC), e os valores obtidos experimentalmente de  $Q_e$  para cada ponto estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Delineamento experimental e valores de  $Q_e$  médio, à temperatura de 25°C e tempo de contato de 24h, para adsorção de rosa de bengala em cada biomassa.

Ensaio	Massa de Adsorvente (g)	Concentração Inicial de Corante ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH	Adsorção de corante $Q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
				PM	PM80	PM130
1	0,1	0,1	6	19,56	19,9	17,71
2	0,1	0,1	11	16,89	18,4	12,04
3	0,1	0,3	6	59,54	58,93	42,73
4	0,1	0,3	11	34,96	50,3	36,51
5	0,3	0,1	6	6,61	6,66	6,34
6	0,3	0,1	11	6,12	6,42	6,4
7	0,3	0,3	6	19,97	19,83	19,89
8	0,3	0,3	11	17,96	14,57	17,3
9	0,0318	0,2	8,5	116,01	73,58	49,16
10	0,3682	0,2	8,5	10,83	10,83	10,4
11	0,2	0,0318	8,5	3,03	3,14	3,08
12	0,2	0,3682	8,5	35,59	35,05	34,59
13	0,2	0,2	4,3	19,79	19,97	18,65
14	0,2	0,2	12,7	16,11	6,08	16,26
15	0,2	0,2	8,5	19,64	19,87	18,51
16	0,2	0,2	8,5	19,76	19,85	18,75
17	0,2	0,2	8,5	19,72	19,86	18,59

Fonte: Do autor (2018).

### 5.2.1 Análise do efeito dos parâmetros

Um parâmetro causa efeito positivo sobre a variável resposta se o aumento no valor deste parâmetro causa um aumento no valor da variável resposta. Se, no entanto, o aumento de um parâmetro causa diminuição no valor da variável resposta, então o efeito é negativo. Isto também vale para o efeito da interação entre parâmetros. Neste trabalho foram estudados os efeitos que os parâmetros massa de adsorvente, concentração de corante e pH exercem sobre a quantidade em miligramas de corante removida por grama de adsorvente ( $Q_e$ ), sendo  $Q_e$  a variável resposta.

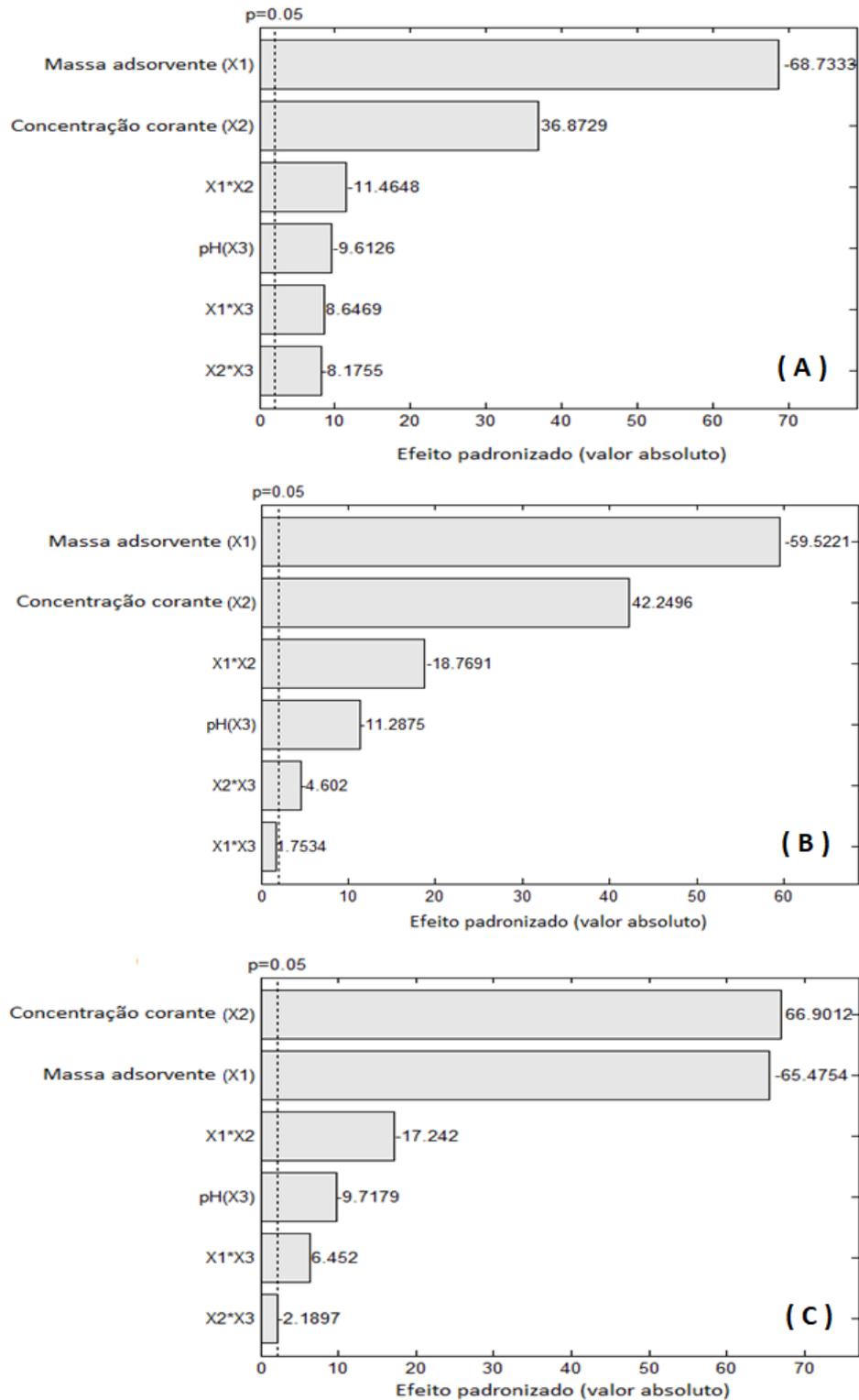
Na Figura 9 é possível observar o efeito dos parâmetros e da interação entre estes no valor de  $Q_e$ , representados em gráficos de Pareto. Os gráficos A, B e C mostram os efeitos dos parâmetros na adsorção de corante rosa de bengala em biomassa de pinhão manso natural (PM), em biomassa tratada a 80°C (PM80) e em biomassa tratada a 130°C (PM130), respectivamente. O parâmetro massa de adsorvente está representado por X1, a concentração

de corante por X2 e o pH por X3. E o efeito de interação entre os parâmetros massa de adsorvente e concentração de corante estão representados por  $X1 \cdot X3$ , por exemplo.

A massa de adsorvente foi o parâmetro que mais influenciou no valor de  $Q_e$  para as biomassas PM e PM80. Para a biomassa PM130, foi o segundo parâmetro que mais influenciou, tendo um efeito bem próximo à da concentração de corante. A massa de adsorvente possui um efeito negativo em relação ao  $Q_e$ , ou seja, aumentando a massa tem-se uma diminuição de  $Q_e$ . Isto pode ser explicado devido ao fato de que quanto maior a massa de adsorvente, maior a aglomeração de partículas deste, reduzindo a área superficial disponível para a adsorção, o que acarreta a redução da eficiência da adsorção. O parâmetro  $Q_e$  é importante para otimizar o uso de adsorvente em processos reais e de grande escala, no sentido de se encontrar condições onde uma menor quantidade de adsorvente seja capaz de remover uma maior quantidade de adsorvato. Analisando em termos de remoção de corante (%R), o aumento da massa de adsorvente tende a aumentar a %R, desde que não ocorra a aglomeração de partículas de adsorvente.

A concentração de corante foi o parâmetro com maior efeito no valor da variável resposta para a biomassa PM130, e foi o segundo parâmetro mais importante para as biomassas PM e PM80. Quanto maior a concentração de corante na solução, maior a quantidade de moléculas de adsorvato e maior a probabilidade de serem adsorvidas, aumentando o valor de  $Q_e$ . Por isso, pode-se notar que este parâmetro teve um efeito positivo para as três biomassas. No entanto, analisando em termos de remoção de corante (%R), o aumento da concentração de corante tende a diminuir a porcentagem de remoção, devido à saturação dos sítios do adsorvente.

Figura 15 - Gráfico de Pareto para adsorção de rosa de bengala por PM (A), PM80 (B) e PM130 (C).



Fonte: Do autor (2018).

O pH foi o parâmetro que menos influenciou no valor do  $Q_e$  para as três biomassas, mas ainda assim teve efeito significativo, considerando um nível de confiança de 95%. Isto

significa que este parâmetro também deve ser levado em consideração quando se deseja otimizar os processos aqui estudados. O valor negativo do efeito deste parâmetro significa que a diminuição do pH, na faixa estudada, favoreceu a adsorção e conseqüente remoção de corante da solução. Conforme já discutido, a diminuição do pH torna a superfície do adsorvente positivamente carregada, atraindo os íons negativos do corante e favorecendo a adsorção.

Em relação aos efeitos dos parâmetros combinados massa de adsorvente e concentração de corante (X1\*X2), e aos efeitos concentração de corante e pH (X2\*X3), todos foram significativos e negativos para as três biomassas. No caso dos efeitos massa de adsorvente versus pH (X1\*X3), eles foram positivos para os três adsorventes, mas significativos apenas para as biomassas PM e PM130.

De modo geral, pode-se observar que ambos os tratamentos térmicos modificaram significativamente a capacidade adsorptiva da torta de pinhão manso nas faixas de massa de adsorvente, concentração de corante e pH estudadas.

### 5.2.2 Otimização

Os experimentos executados permitiram o ajuste por modelos matemáticos, com o objetivo de calcular o ponto ótimo. Foram realizados ajustes de modelos lineares, quadráticos e de interação, sendo que os modelos quadráticos retornaram os melhores coeficientes de determinação ( $R^2$ ). Os valores destes coeficientes foram de 0,8227, 0,9723 e 0,9689 para os modelos das biomassas PM, PM80 e PM130, respectivamente. O modelo quadrático está representado pela Equação 16.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (16)$$

sendo  $y$  a resposta predita ( $Q_e$  calculado),  $\beta_0$  uma constante,  $\beta_i$  o coeficiente linear,  $\beta_{ii}$  o coeficiente quadrático,  $\beta_{ij}$  o coeficiente de interação,  $x$  os parâmetros, e  $\epsilon$  o erro associado ao ajuste do modelo (CHATTERJEE et al., 2012).

Na Tabela 5 é possível ver os coeficientes obtidos para os modelos quadráticos juntamente com os testes de significância.

Tabela 5 – Coeficientes dos modelos quadráticos e significância.

<b>Adsorvente</b>	<b>Termo</b>	<b>Coefficiente</b>	<b>Significativo?</b>
<b>PM</b>	1	34,9016	Sim
	X1	-725,8243	Sim
	X2	392,0554	Sim
	X3	7,5624	Sim
	X1.X2	-410,4125	Sim
	X1.X3	12,3815	Sim
	X2.X3	-11,7065	Sim
	X1 <sup>2</sup>	1,2859e+03	Sim
	X2 <sup>2</sup>	-273,6050	Sim
	X3 <sup>2</sup>	-0,5148	Sim
<b>PM80</b>	1	6,6950	Não
	X1	-356,0398	Sim
	X2	299,6368	Sim
	X3	6,6054	Sim
	X1.X2	-620,1875	Sim
	X1.X3	2,3175	Não
	X2.X3	-6,0825	Sim
	X1 <sup>2</sup>	774,6170	Sim
	X2 <sup>2</sup>	-42,6217	Não
	X3 <sup>2</sup>	-0,4114	Sim
<b>PM130</b>	1	16,7785	Sim
	X1	-205,0975	Sim
	X2	187,0549	Sim
	X3	1,3864	Sim
	X1.X2	-313,0000	Sim
	X1.X3	4,6850	Sim
	X2.X3	-1,5900	Sim
	X1 <sup>2</sup>	342,2599	Sim
	X2 <sup>2</sup>	-44,9695	Sim
	X3 <sup>2</sup>	-0,1497	Sim

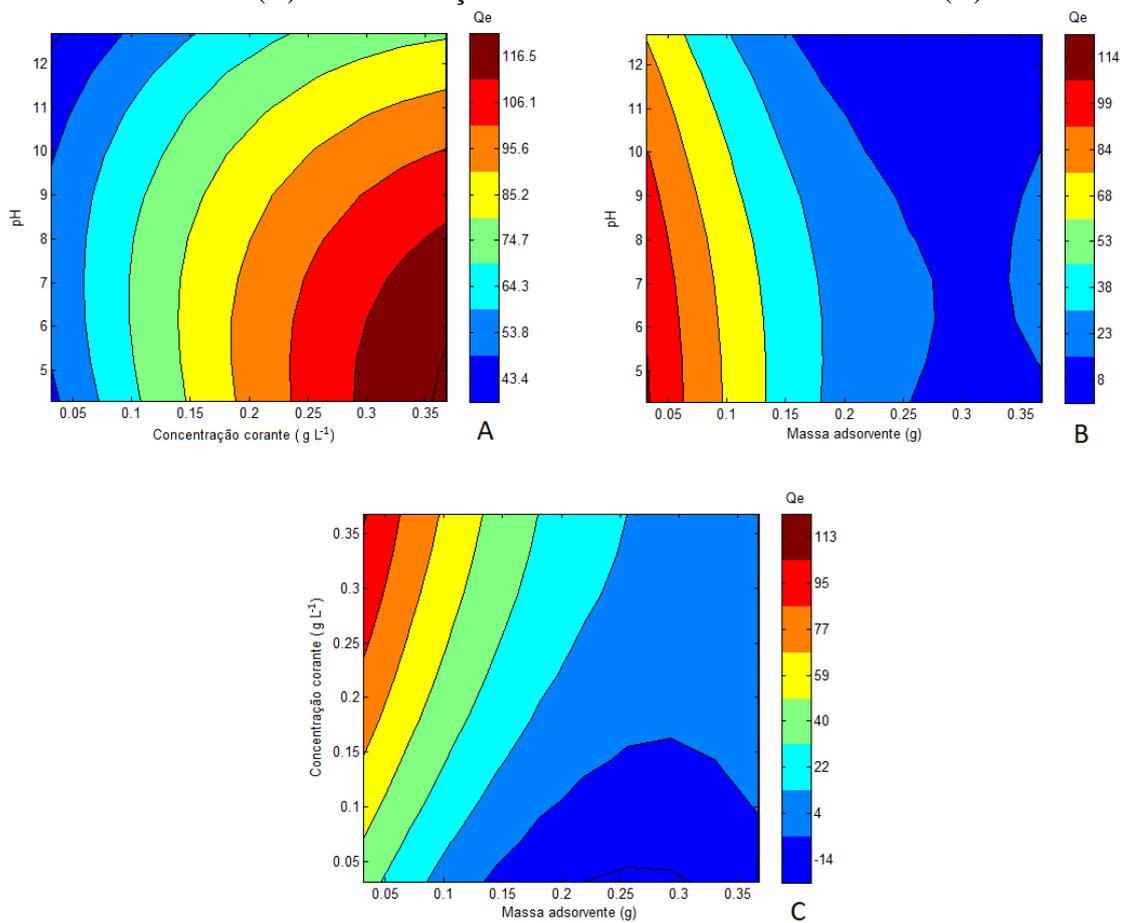
Fonte: Do autor (2018).

Conforme pode ser observado na Tabela 5, alguns termos do modelo quadrático ajustado para a biomassa PM80 não foram significativos, indicando que os mesmos poderiam ser eliminados da equação original, sem grande efeito no cálculo do  $Q_e$ .

Com base nos coeficientes obtidos para os modelos quadráticos, foi desenvolvida uma rotina computacional utilizando o software Scilab 6.0.1 para calcular o ponto ótimo (APÊNDICE A). A rotina computacional calcula o valor de  $Q_e$  para milhares de pontos distribuídos uniformemente no domínio tridimensional delimitado pelas faixas de massa de adsorvente, concentração de corante e pH estudadas e retorna um valor aproximado para o ponto ótimo. E então a rotina pode ser utilizada novamente para fazer novas buscas em uma faixa cada vez menor para os parâmetros, até que se consiga refinar o valor do ponto ótimo com qualquer nível de precisão que se deseje.

Além disso, foram feitos gráficos em duas dimensões para visualizar o comportamento dos modelos ajustados e para confirmar os valores do ponto ótimo obtidos pela rotina computacional. As Figuras 15, 16 e 17 mostram os gráficos traçados (cada um deles com um dos parâmetros fixado no ponto ótimo) para as biomassas PM, PM80 e PM130, respectivamente. Nestes gráficos, a cor vinho representa os maiores valores de  $Q_e$  e eficiência de remoção, e a cor azul representa os menores valores.

Figura 16 – Gráficos de superfície de resposta obtidos a 25°C e 24h para a biomassa PM em relação aos parâmetros pH e concentração de corante (A); pH e massa de adsorvente (B) e concentração de corante e massa de adsorvente (C).



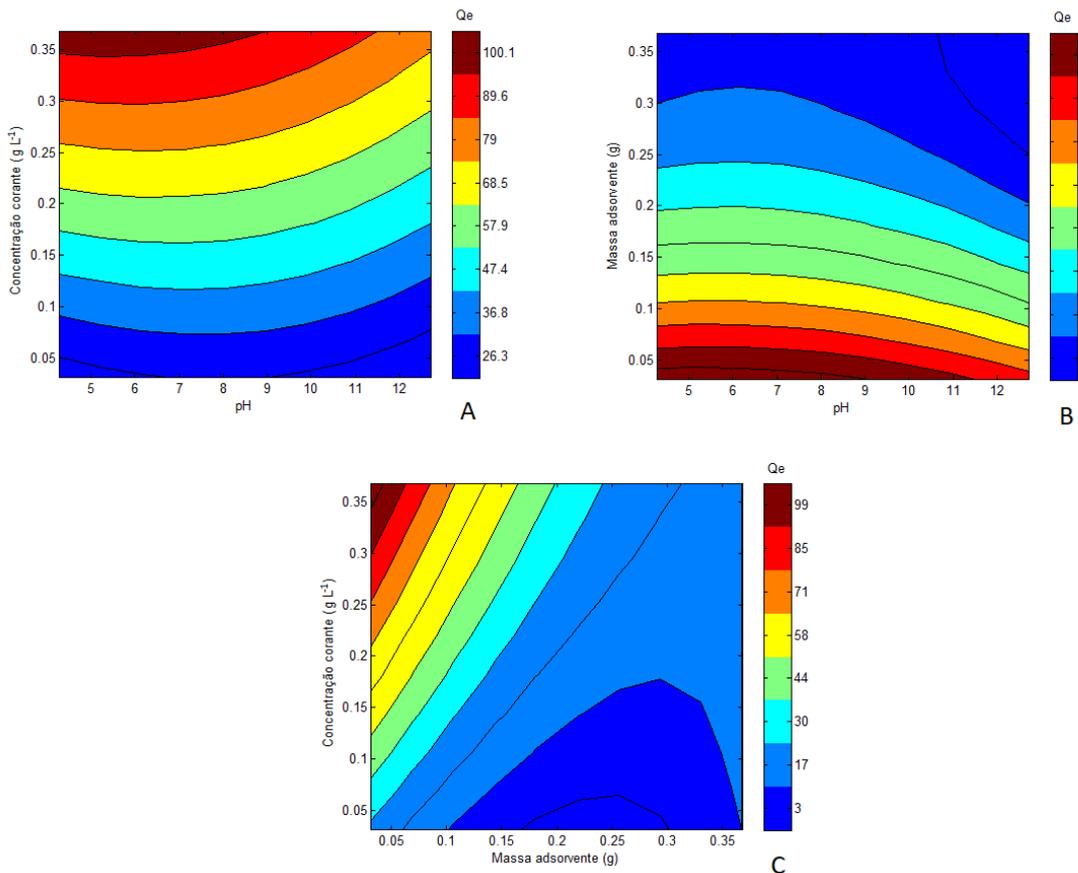
Fonte: Do autor (2018).

É possível observar no gráfico (A) da Figura 15, que fixando a massa de adsorvente no ponto ótimo, a maior eficiência de adsorção de corante rosa de bengala em torta de pinhão manso natural (PM) ocorre para altos valores de concentração de corante e para baixos valores de pH. De fato, utilizando a rotina computacional, foi calculado que o ponto ótimo encontra-se no limite inferior da faixa de pH estudado (pH 4,3) e no limite superior da faixa de concentração de corante estudado ( $0,3682 \text{ g L}^{-1}$ ). Este comportamento era esperado, uma

vez que quanto maior a concentração de corante na solução, maior a quantidade de moléculas disponíveis para adsorver. E como discutido anteriormente, em valores menores de pH, a superfície do adsorvente se torna positivamente carregada, atraindo os íons negativos do corante, favorecendo a adsorção.

Já no gráfico (B) da Figura 15 é possível ver que fixando o valor de concentração de corante no ponto ótimo, a adsorção foi mais eficiente para menores valores de massa de adsorvente, tendo coincidido com o limite inferior da faixa de estudo (0,0318g). Nestas condições, o valor máximo obtido para o  $Q_e$  foi de 121,74 mg L<sup>-1</sup>. Este comportamento também era esperado, uma vez que quanto menor a massa de adsorvente no sistema, menor a possibilidade de agregação entre partículas do mesmo, deixando uma área superficial específica maior disponível para a adsorção.

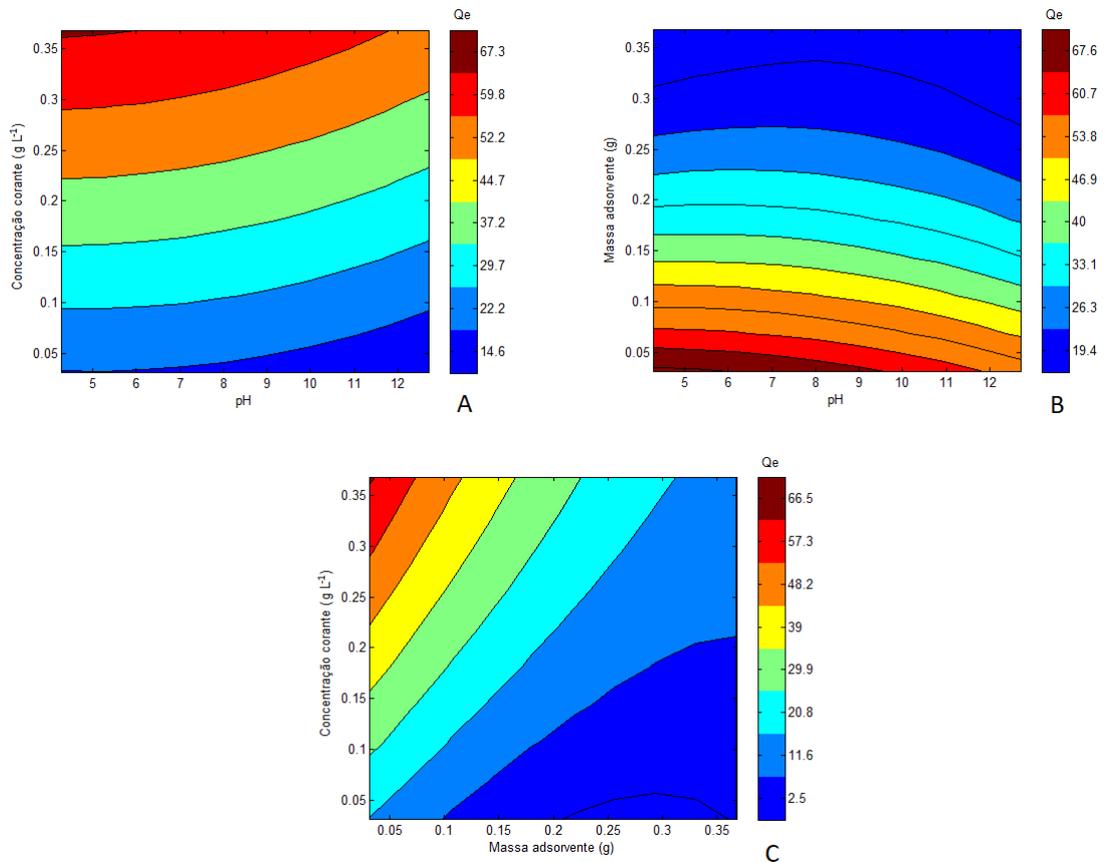
Figura 17 – Gráficos de superfície de resposta obtidos a 25°C e 24h para a biomassa PM80 em relação aos parâmetros concentração de corante e pH (A); massa de adsorvente e pH (B) e concentração de corante e massa de adsorvente (C).



Fonte: Do autor (2018).

O comportamento da função ajustada para os dados de adsorção de corante pela biomassa PM80 pode ser analisado pelos gráficos de superfície de resposta da Figura 16. No gráfico (A) pode ser notado que fixando o valor de massa de adsorvente no ponto ótimo, a adsorção tende a ficar mais eficiente para altas concentrações de rosa de bengala, coincidindo com o extremo superior do intervalo de estudo ( $0,3682 \text{ g L}^{-1}$ ). O valor ótimo para o pH foi calculado de forma precisa utilizando a rotina computacional anteriormente mencionada, com o valor correspondendo a pH 5,4. E no gráfico (B), fixando o valor ótimo para a concentração de corante, consegue-se notar que a adsorção fica mais eficiente para baixos valores de massa de adsorvente, coincidindo novamente com o extremo inferior do intervalo de estudo ( $0,0318 \text{ g}$ ). O valor calculado para  $Q_e$  foi de  $105,41 \text{ mg g}^{-1}$ , sendo inferior ao obtido pela biomassa sem tratamento (PM) e indicando que o tratamento térmico aplicado nesta biomassa não ampliou sua capacidade de remoção de corante.

Figura 18 – Gráficos de superfície de resposta obtidos a  $25^\circ\text{C}$  e 24h para a biomassa PM130 em relação aos parâmetros concentração de corante e pH (A); massa de adsorvente e pH (B) e concentração de corante e massa de adsorvente (C).



Fonte: Do autor (2018).

A função ajustada para os dados de adsorção de corante pela biomassa PM130 teve comportamento semelhante à da biomassa PM, conforme pode ser visto na Figura 17, com os mesmos valores ótimos para os parâmetros: massa de adsorvente (0,0318g), concentração de corante (0,3682 g L<sup>-1</sup>) e pH (4,3). No entanto, o valor de Q<sub>e</sub> calculado pela rotina computacional foi bastante inferior (71,03 mg g<sup>-1</sup>) ao da biomassa PM, indicando que o tratamento térmico não foi efetivo para incrementar a capacidade de adsorção. A Tabela 6 mostra os valores das condições ótimas de adsorção para as três biomassas e os respectivos valores calculados de Q<sub>e</sub>.

Tabela 6 – Condições ótimas obtidas a 25°C e 24h para as três biomassas.

	<b>PM</b>	<b>PM80</b>	<b>PM130</b>
<b>Massa de adsorvente (g)</b>	0,0318	0,0318	0,0318
<b>Concentração de corante (g L<sup>-1</sup>)</b>	0,3682	0,3682	0,3682
<b>pH</b>	4,3	5,4	4,3

Fonte: Do autor (2018).

### 5.3 Estudos cinéticos

Experimentos foram conduzidos com os valores de massa de adsorvente, concentração de corante e pH ótimos determinados pela Metodologia de Superfície de Resposta, para determinar o tempo em que ocorre o equilíbrio no processo adsorptivo.

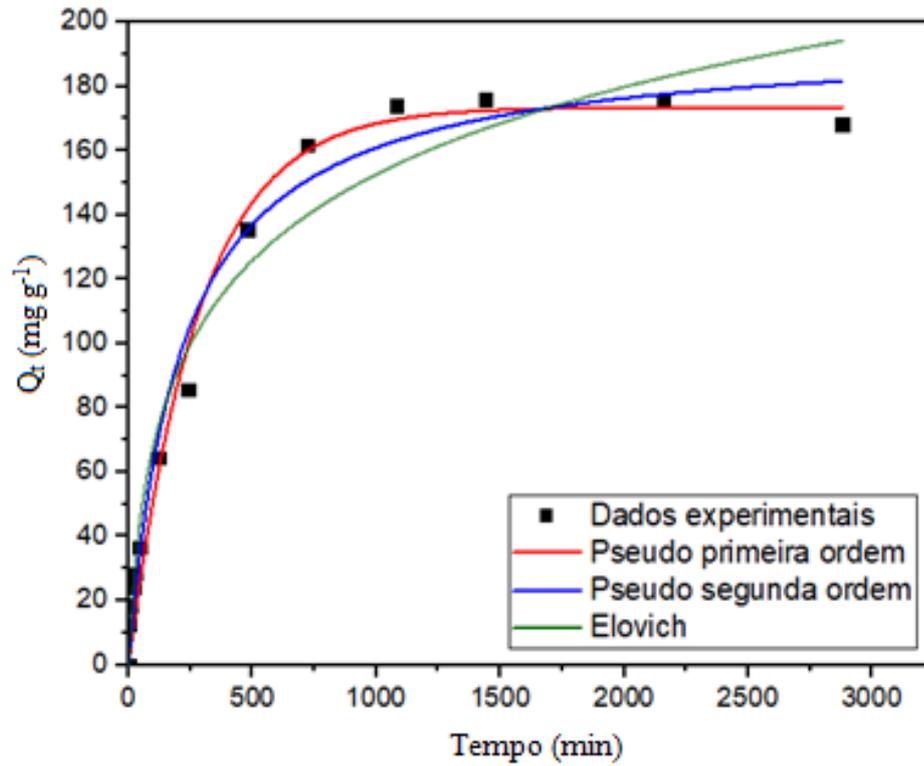
As Figuras 18, 19 e 20 mostram as curvas cinéticas obtidas para as biomassas PM, PM80 e PM130, respectivamente. Nestas figuras também é possível ver os ajustes utilizando os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e de Elovich.

Pode-se observar que o processo adsorptivo entrou em equilíbrio em 1440 min (24h) para as biomassas PM e PM80. Para a biomassa PM130, o equilíbrio foi atingido em 2160 min (36h). Estes valores mostram que os processos adsorptivos foram relativamente lentos. O maior valor de Q<sub>e</sub> obtido foi para a biomassa PM (por volta de 175 mg g<sup>-1</sup>), seguido por PM130 (98 mg g<sup>-1</sup>) e por PM80 (87 mg g<sup>-1</sup>). Em termos de porcentagem de remoção de corante (%R), os valores foram: PM (75,98%), PM80 (37,65%) e PM130 (42,4%).

Isto mostra que os tratamentos térmicos propostos não foram efetivos para incrementar a capacidade adsorptiva da torta de pinhão manso. No caso da biomassa PM80, o tratamento térmico pode ter removido substâncias solúveis em água quente contendo grupos funcionais polares importantes para a adsorção (VIEIRA et al., 2012; MAGRIOTIS et al., 2014b). E no caso da biomassa PM130, foi observado pela análise de TG/DTG e pelo espectro de infravermelho, que o tratamento térmico pode ter degradado parcialmente a hemicelulose ou ter eliminado substâncias voláteis (extrativos) contendo carbonilas (–C=O), uma vez que este

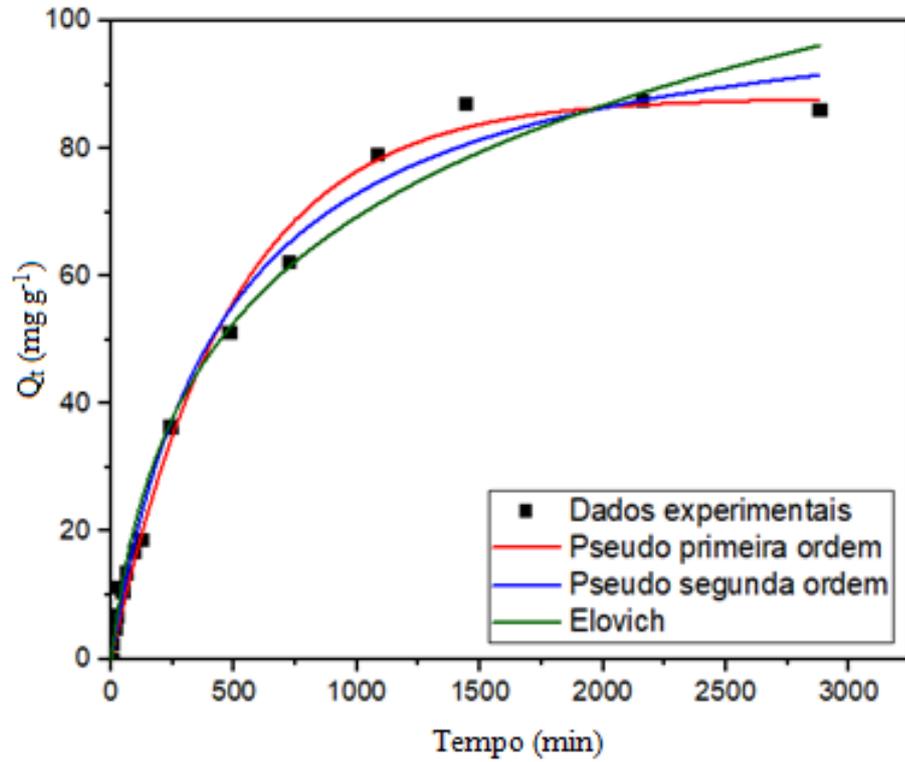
pico diminuiu para esta biomassa. Conforme discutido anteriormente sobre o mecanismo de adsorção em materiais lignocelulósicos, a carbonila pode ter uma importância significativa no processo de adsorção de corantes aniônicos.

Figura 19 – Cinética de adsorção de rosa de bengala em PM a 25°C.



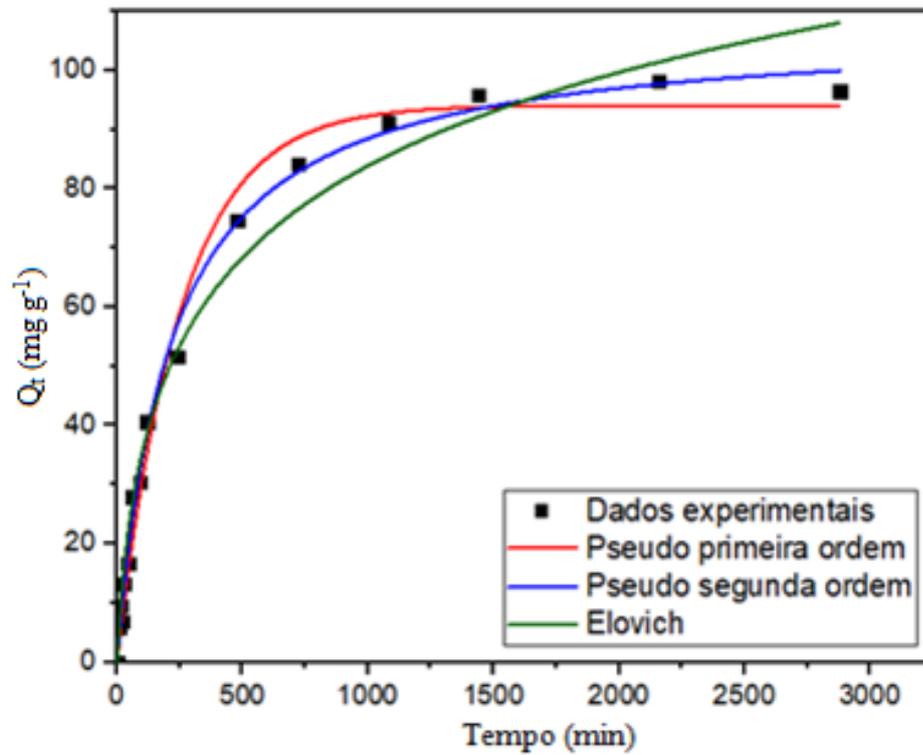
Fonte: Do autor (2018).

Figura 20 – Cinética de adsorção de rosa de bengala em PM80 a 25°C.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 21 – Cinética de adsorção de rosa de bengala em PM130 a 25°C.



Fonte: Do autor (2018).

A Tabela 7 mostra os parâmetros ajustados dos modelos cinéticos. O modelo cinético que melhor ajustou os dados experimentais para a biomassa PM130 foi o modelo de pseudo segunda ordem, evidenciado pelo maior valor obtido para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e pelo menor valor do EMR. No caso das biomassas PM e PM80 os valores de  $R^2$  dos modelos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem ficaram próximos entre si. Mas o modelo de pseudo segunda ordem retornou menores valores para o EMR em comparação com o modelo de pseudo primeira ordem. Embora o modelo de Elovich tenha apresentado os menores valores para EMR, os valores de  $R^2$  ficaram mais distantes do valor unitário para ambas as biomassas. Desta forma pode-se concluir que o modelo de pseudo segunda ordem ajustou melhor as três curvas cinéticas.

Encontra-se na literatura um estudo sobre a adsorção do corante aniônico Vermelho Reativo 120 em cascas de fruto de pinhão manso naturais e tratadas termicamente. No caso da biomassa natural, o modelo cinético de pseudo segunda ordem ajustou melhor os dados em comparação com o modelo de pseudo primeira ordem (PROLA et al., 2013).

Em outro trabalho foi utilizada a torta de extração de óleo de mamona para remover o corante aniônico tropaeolina. Foram utilizadas tanto a biomassa natural quanto a biomassa tratada termicamente. Em ambos os casos, os dados experimentais foram melhor ajustados pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem (MAGRIOTIS et al., 2014b).

Farooq et al. (2011) afirmam que o modelo cinético de pseudo primeira ordem não ajusta bem a maioria dos sistemas envolvendo biossorção. E segundo Salleh et al. (2011), a maior parte das adsorções envolvendo resíduos agroindustriais e corantes aniônicos e catiônicos segue o modelo de pseudo segunda ordem. Isto mostra que os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com a literatura.

Devido ao fato do modelo cinético de pseudo segunda ordem ter sido o que melhor ajustou os dados experimentais, há indícios de que tenha ocorrido quimissorção no processo, mas outros critérios precisam ser levados em consideração nesta análise (MOHAMMAD; YAAKOB; ABDULLAH, 2013; MUTHUSAMY et al., 2014).

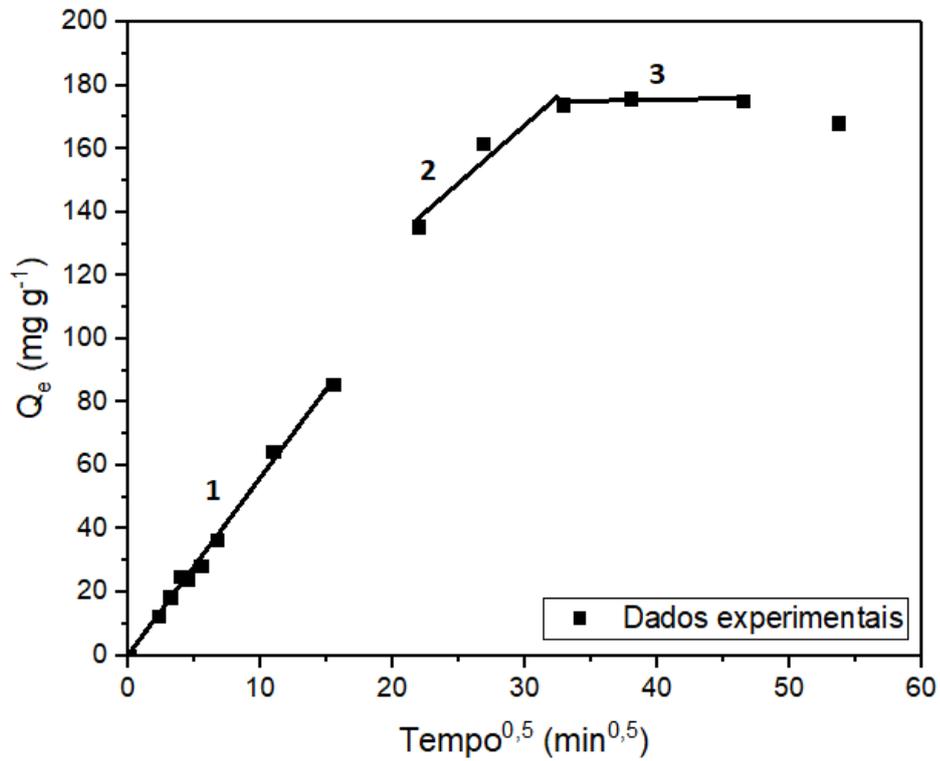
Tabela 7 – Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordens, e do modelo de Elovich obtidos do ajuste dos dados experimentais.

<b>Modelo Cinético</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>PM</b>	<b>PM80</b>	<b>PM130</b>
Pseudoprimera ordem	$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	173,4	87,92	94,07
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,003540	0,002040	0,003950
	$R^2$	0,9826	0,9909	0,9872
	EMR	3,648	3,783	2,756
Pseudosegunda ordem	$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	194,9	105,8	107,3
	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$2,429 \cdot 10^{-5}$	$2,096 \cdot 10^{-5}$	$4,380 \cdot 10^{-5}$
	$R^2$	0,9827	0,9906	0,9942
	EMR	2,733	2,9	2,082
Elovich	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	1,809	0,3344	0,8348
	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	0,02515	0,03762	0,04303
	$R^2$	0,9691	0,9832	0,9814
	EMR	2,072	2,289	2,929

Fonte: Do autor (2018).

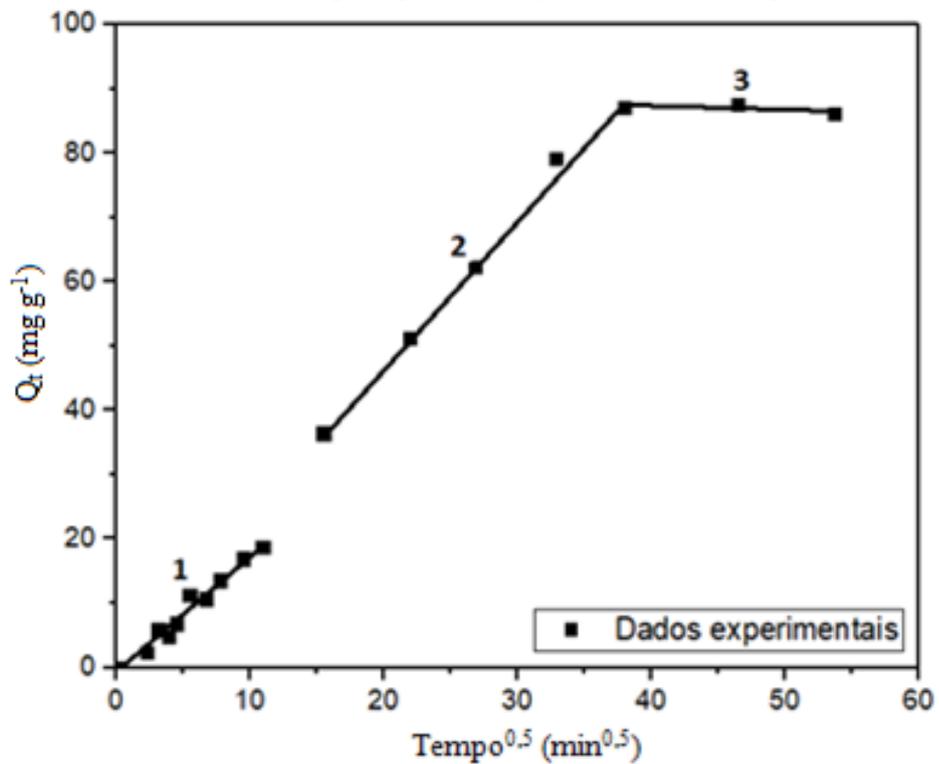
Para avaliar quais etapas da adsorção tem participação importante no processo global, os dados cinéticos foram plotados em gráficos de  $Q_e$  versus  $t^{0,5}$ . Segundo vários pesquisadores, gráficos deste tipo costumam apresentar diferentes regiões lineares. A primeira região linear corresponde à etapa de difusão externa do soluto, migrando da solução para a superfície externa do adsorvente. A segunda região linear mostra a etapa de difusão intrapartícula. E a última região corresponde à etapa de sorção do adsorvato no interior dos poros (MAGRIOTIS et al., 2014b; VADIVELAN; KUMAR, 2005). As Figuras 21, 22 e 23 mostram estes gráficos para as biomassas PM, PM80 e PM130, respectivamente.

Figura 22 – Gráfico  $Q_e$  versus  $\text{tempo}^{0,5}$  para adsorção de rosa de bengala em PM a 25°C.



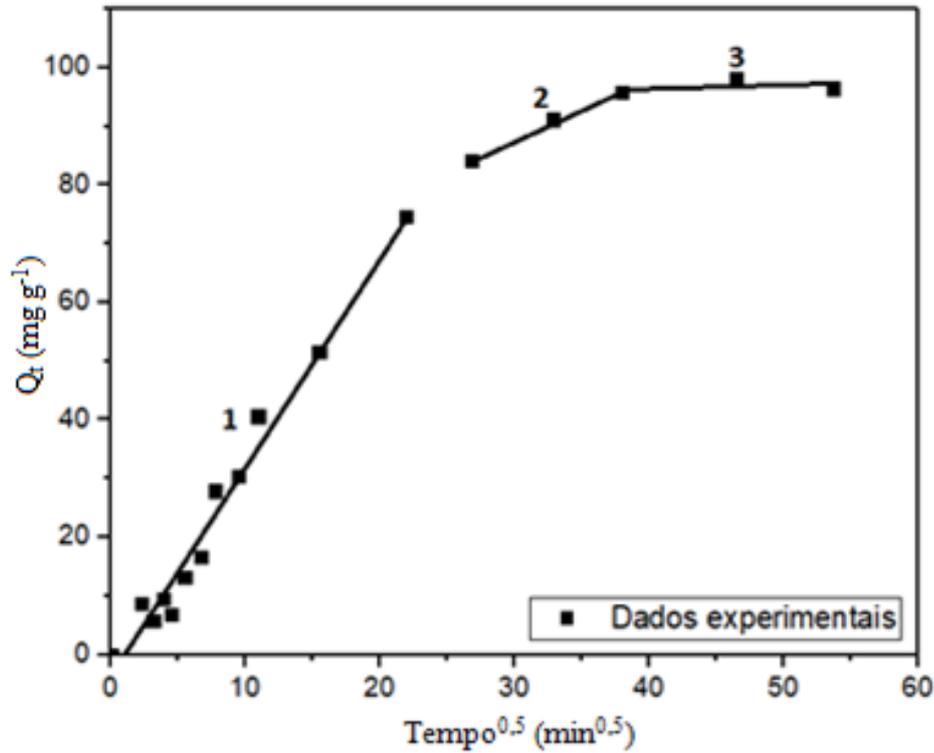
Fonte: Do autor (2018).

Figura 23 – Gráfico  $Q_t$  versus  $\text{tempo}^{0,5}$  para adsorção de rosa de bengala em PM80 a 25°C.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 24 – Gráfico  $Q_e$  versus tempo<sup>0,5</sup> para adsorção de rosa de bengala em PM130 a 25°C.



Fonte: Do autor (2018).

É possível notar nitidamente as três regiões lineares nos gráficos dos três adsorventes, mostrando que as três etapas são importantes nos processos de adsorção aqui estudados. No trabalho desenvolvido por Prola et al. (2013), onde foram utilizadas cascas de fruto de pinhão manso natural e tratadas termicamente, também foram obtidas estas três regiões. Os parâmetros do modelo de difusão intrapartícula foram determinados com base na segunda região linear de cada gráfico, e os valores estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula ajustados para as três biomassas.

Parâmetro	PM	PM80	PM130
$K_{id}$	3,462	2,318	1,052
$C$	62,91	0,646	56,13
$R^2$	0,93	0,995	0,995

Fonte: Do autor (2018).

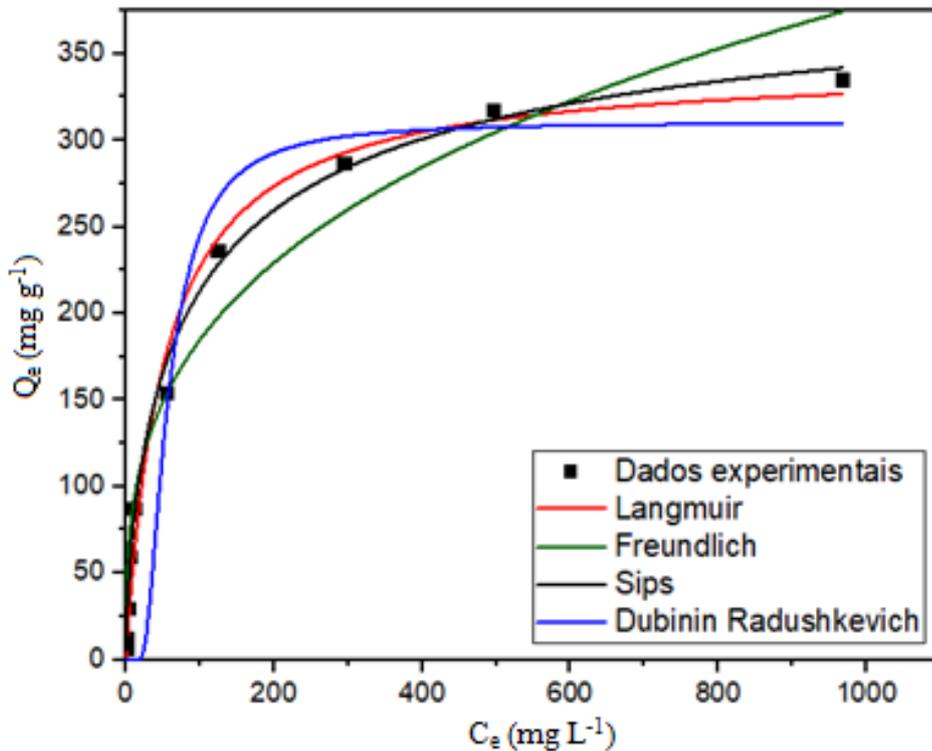
O parâmetro  $C$  está relacionado com a espessura da camada limite, e quanto maior for o parâmetro  $C$ , maior o efeito da camada limite (WEBER; MORRIS; SANIT, 1963). Quando  $C$  é igual a zero, significa que a etapa limitante do processo adsorptivo é a difusão intrapartícula, e quando é diferente de zero, outros processos devem atuar simultaneamente na adsorção (ROCHA et al., 2012). Como este parâmetro foi diferente de zero para as três

biomassas, outros processos além da difusão intrapartícula podem estar influenciando a adsorção.

#### 5.4 Construção das isotermas

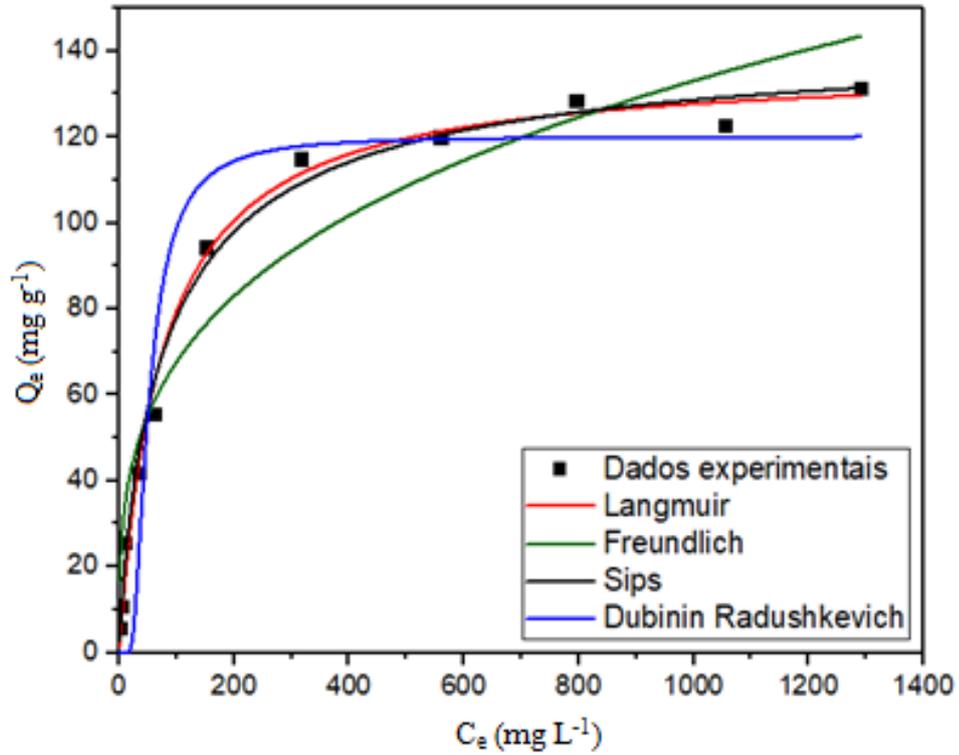
Foram construídas isotermas para estudar a relação concentração de corante em equilíbrio na solução/massa de corante adsorvida. Estes experimentos foram conduzidos a 25°C, nas condições otimizadas pela Metodologia de Superfície de Resposta e com duração de 1440 min (24h) para as biomassas PM e PM80, e 2160 min (36h) para a biomassa PM130. As Figuras 25, 26 e 27 mostram as isotermas obtidas e os modelos ajustados para as biomassas PM, PM80 e PM130, respectivamente.

Figura 25 – Isoterma a 25°C e modelos ajustados para a biomassa PM.



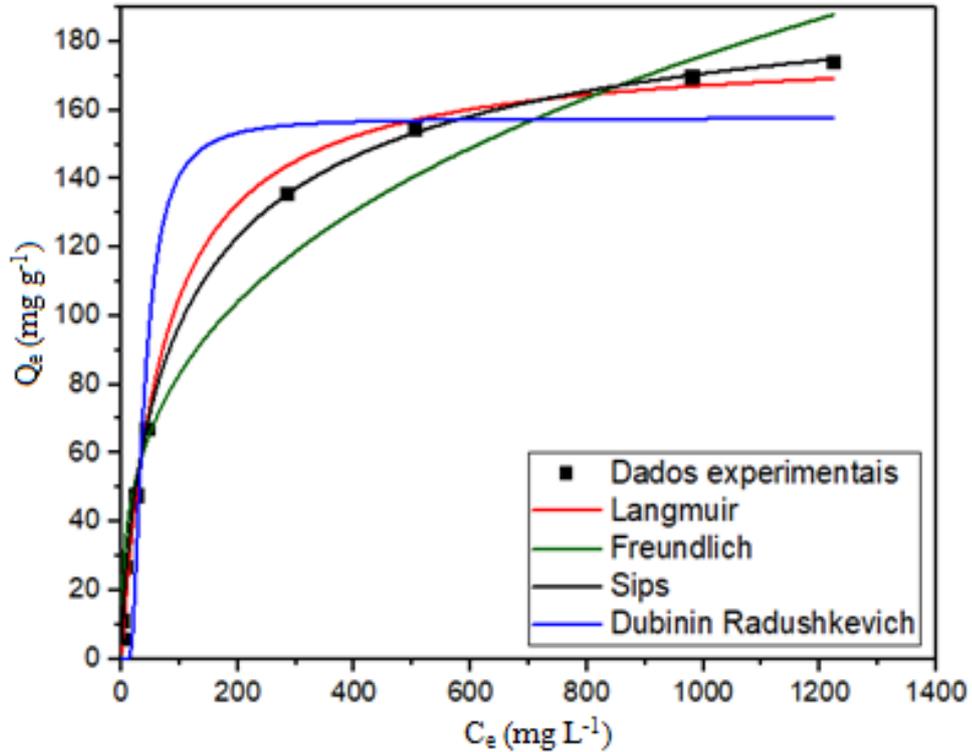
Fonte: Do autor (2018).

Figura 26 – Isoterma a 25°C e modelos ajustados para a biomassa PM80.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 27 – Isoterma a 25°C e modelos ajustados para a biomassa PM130.



Fonte: Do autor (2018).

Novamente foi possível observar que a biomassa natural (PM) teve maior capacidade adsorptiva do que as biomassas tratadas termicamente (PM80 e PM130). Com relação à capacidade máxima de adsorção de cada biomassa, cada modelo de isoterma retornou um valor significativamente diferente, mas todos apontando para a maior capacidade adsorptiva da biomassa natural. Os valores estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de isotermas obtidos a 25°C para as três biomassas.

<b>Modelo de isoterma</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>PM</b>	<b>PM80</b>	<b>PM130</b>
<b>Langmuir</b>	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	344,0	137,0	178,8
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,01937	0,01384	0,01443
	$R^2$	0,9835	0,9890	0,9937
	EMR	3,083	1,979	1,764
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> g <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> )	44,13	17,51	18,54
	$n_F$	3,215	3,406	3,070
	$R^2$	0,9617	0,9397	0,9708
	EMR	6,382	4,251	3,658
<b>Sips</b>	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	410,7	144,2	207,2
	$n_s$	1,488	1,182	1,386
	$K_S$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,01120	0,01210	0,008480
	$R^2$	0,9960	0,9906	0,9996
	EMR	0,87	1,438	0,38
<b>Dubinin Radushkevich</b>	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	310,5	120,2	157,7
	$b_{DR}$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	388,4	321,3	183,4
	$R^2$	0,9077	0,9214	0,9338
	EMR	5,362	4,156	4,096

Fonte: Do autor (2018).

Comparando estes dados com trabalhos presentes na literatura (TABELA 10), onde os autores utilizaram outros adsorventes para remover o corante rosa de bengala de soluções aquosas, é possível concluir que a biomassa PM apresentou boa capacidade adsorptiva, o que torna promissora sua aplicação como adsorvente.

Tabela 10 – Capacidades adsorptivas obtidas para a remoção de rosa de bengala de soluções aquosas.

Adsorvente	Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Hidrogel de dextrana	1700	Stanciu, Nichifor (2018)
Esponja de quitosana	649,4	Wang et al. (2017)
PM	344,0	O autor (2018)
PM130	178,8	O autor (2018)
PM80	137,0	O autor (2018)
Nanopartículas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA/PEI	133,3	Wang et al. (2015)
Nanocompósito de quitosana-TiO <sub>2</sub>	79,37	Ahmed, Abdelbar e Mohamed (2018)
Carvão ativado de casca de fruto de <i>Terminalia catappa</i> Lin	66,67	Nandhakumar et al. (2015)
Cinza de forno de termoelétrica	47,61	Gupta et al. (2012)
Quitosana-PVA	44,39	Anitha (2018)
Quitosana-PAN	42,4	Anitha (2018)
Hidrogel SiO <sub>1,5</sub> -hPEA211-AS-Gel	36,03	Deng et al. (2012)
Carvão ativado de <i>Aloe Barbadensis</i>	7,69	Arivoli, Sundaravadivelu e Elango (2008)

Os valores de R<sup>2</sup> para a isoterma de Dubinin Radushkevich foram distantes de 1, o que mostra que este modelo não ajustou bem os dados experimentais. Como esta isoterma é utilizada para o cálculo das energias de adsorção (E<sub>ads</sub>), este cálculo fica impreciso devido ao mal ajuste. De fato, os valores calculados para as energias de adsorção foram de apenas 0,036, 0,039 e 0,052 kJ mol<sup>-1</sup> para as biomassas PM, PM80 e PM130, respectivamente. De acordo com Tahir e Rauf (2006) e Helfferich (1962), os três processos de adsorção aqui estudados estariam classificados como fisissorção, mas devido à falta de ajuste do modelo de isoterma de Dubinin Radushkevich, não é possível tirar conclusões com base no cálculo de E<sub>ads</sub>.

O modelo que melhor ajustou os dados foi a isoterma de Sips, retornando os maiores valores de R<sup>2</sup> e os menores de EMR. Como os valores obtidos para o expoente n<sub>s</sub> do modelo de Sips se aproximam de 1, e também devido ao fato da isoterma de Langmuir ter retornado um ajuste satisfatório, há indícios de que tenha ocorrido adsorção em sítios homogêneos nos três adsorventes, concordando com as hipóteses deste último modelo.

O estudo da adsorção do corante aniônico tropaeolina em torta de mamona *in natura* e tratada, realizado por Magriotis et al. (2014b) apontou que os dados experimentais foram melhor ajustados pela isoterma de Sips, com a isoterma de Langmuir também retornando bom ajuste.

### 5.5 Análise termodinâmica

Para avaliar a termodinâmica dos processos de adsorção, foram calculados os parâmetros  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$ . Para isto, foram feitas novas curvas isotérmicas seguindo os mesmos procedimentos do item anterior, porém em temperaturas diferentes. Desta forma, os estudos termodinâmicos foram avaliados tendo como base isotermas construídas a 25, 35 e 45°C. Os resultados estão disponíveis na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros termodinâmicos obtidos a 25, 35 e 45°C para a adsorção de rosa de bengala em PM, PM80 e PM130.

Adsorvente	T(K)	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
PM	298	-24,40	15,98	135,4
	308	-25,72		
	318	-27,11		
PM80	298	-23,57	10,12	113,1
	308	-24,77		
	318	-25,83		
PM130	298	-23,67	15,58	131,7
	308	-25,06		
	318	-26,31		

Fonte: Do autor (2018).

Os valores obtidos para a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foram negativos para todos os processos adsorptivos, indicando que são espontâneos nas temperaturas avaliadas. Além disso foi observado um aumento na magnitude do valor de  $\Delta G$  com o acréscimo da temperatura, indicando que os processos são mais favoráveis em temperaturas mais elevadas.

Com o objetivo de determinar se a adsorção é endotérmica (absorve energia no processo) ou se é exotérmica (libera energia), foram calculadas as variações da entalpia ( $\Delta H$ ). A Tabela 11 mostra que todos os valores obtidos foram positivos, indicando que os processos são endotérmicos. Segundo Jain, Malik e Yadav (2016), os processos de biossorção podem ser endotérmicos ou exotérmicos.

Alguns autores utilizam a magnitude do valor de  $\Delta H$  para classificar o tipo de adsorção em fisissorção ou quimissorção. Segundo Gundogdu et al. (2009), valores de  $\Delta H$  menores que  $4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  são típicos de fisissorção, e valores superiores a  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$  caracterizam quimissorção. Por outro lado, Sun e Wang (2010) citam que fisissorção envolvendo interações de hidrogênio usualmente são menores do que  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Zhou, Zhang e Cheng (2015) e Yagub et al. (2014) afirmam que a maioria dos processos de biossorção ocorre por meio de fisissorção. Desta forma, há indícios de que tenham ocorridos estes tipos de processos nas três biomassas, uma vez que todos os valores obtidos para  $\Delta H$  estão abaixo de  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

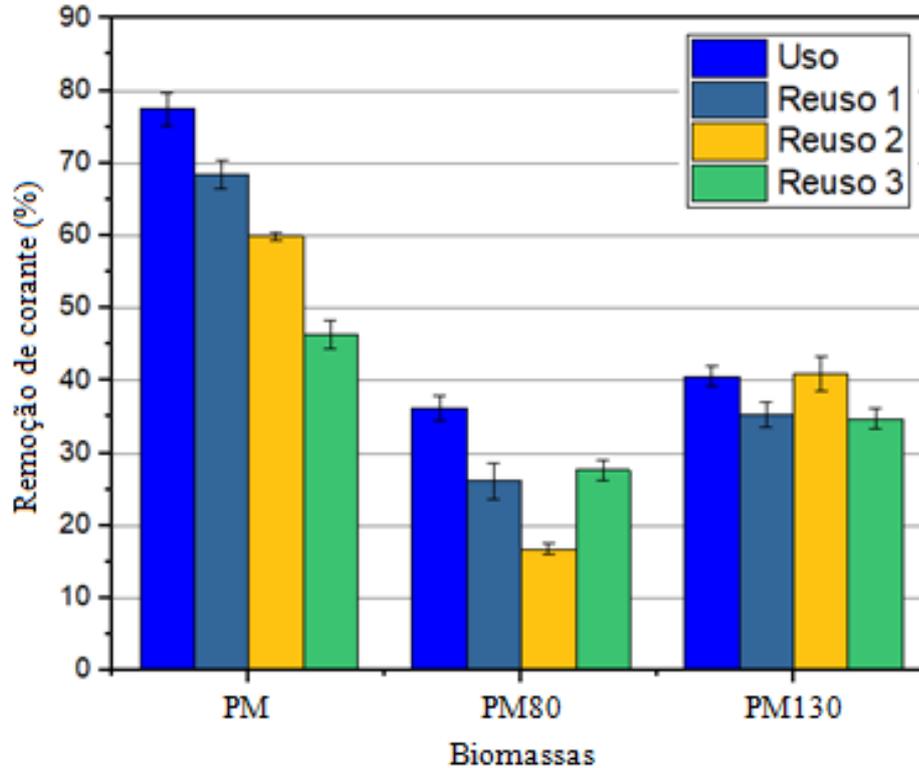
E por fim, o valor de  $\Delta S$  (variação de entropia) mede a variação do grau de desordem durante a adsorção. Os valores obtidos para as três biomassas foram positivos. Conforme afirmado por Asouhidou et al. (2009), valores positivos de  $\Delta S$  indicam alta afinidade entre o corante e os adsorventes e ainda sugere a possibilidade de modificações estruturais ou rearranjos no complexo adsorbato-adsorvente.

Os valores obtidos para os parâmetros estão de acordo com os obtidos por outros pesquisadores. No trabalho de Magriotis et al. (2014b), os valores de  $\Delta H$  obtidos para a adsorção de tropaeolina em tortas de mamona natural e tratada foram de  $17,11$  e  $60,63 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente, tratando-se de processos endotérmicos. Os valores obtidos para  $\Delta G$  situaram-se na faixa de  $-14$  a  $-25 \text{ kJ mol}^{-1}$ . E os valores de  $\Delta S$  foram de  $107,33$  a  $259,54 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , respectivamente, sendo também valores positivos. No trabalho de Prola et al. (2013), os valores de  $\Delta H$  obtidos para a adsorção de corante aniônico Vermelho Reativo 120 em casca de fruto de pinhão manso natural foram de  $20,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Já os valores de  $\Delta G$  situaram-se entre  $-26,58$  e  $-30,50 \text{ kJ mol}^{-1}$  e os valores de  $\Delta S$  foram de  $157,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

## 5.6 Testes de reuso

Foram realizados experimentos em duplicata para avaliar a viabilidade do uso dos adsorventes em repetidos ciclos de adsorção e dessorção. A Figura 27 mostra um gráfico de barras com os valores médios de porcentagem de remoção de corante obtidos utilizando as biomassas inicialmente puras (Uso), e posteriormente as biomassas regeneradas (Reuso 1, Reuso 2 e Reuso 3).

Figura 28 – Gráfico de porcentagens de remoção de rosa de bengala para os testes de uso e de reuso dos três adsorventes.



Fonte: Do autor (2018).

Pode ser observado que a biomassa PM novamente apresentou maior capacidade de remoção de corante em comparação com as outras biomassas (em torno de 77%). No entanto essa capacidade foi diminuindo ao longo dos testes de reuso, até que no terceiro reuso (Reuso 3), esta biomassa conseguiu remover apenas 47% do corante na solução, aproximadamente.

A biomassa PM80 removeu 36% do corante no primeiro teste, mas caiu para apenas 17% no segundo reuso e voltando para 28% no último teste. Mais testes seriam necessários para se ter uma melhor definição do comportamento da biomassa PM80 ao longo dos ciclos de adsorção e dessorção.

Já a biomassa PM130 removeu em torno de 41% do corante no primeiro teste, e 35% no último teste de reuso, sofrendo algumas oscilações na capacidade adsorptiva ao longo dos ciclos.

No caso de PM e PM80, observa-se que as capacidades de remoção de corante pelas biomassas reutilizadas foram inferiores às das biomassas novas. Talvez isto tenha ocorrido devido à saturação destas biomassas pelo corante por meio de interações do tipo empilhamento entre os anéis aromáticos presentes na estrutura do rosa de bengala e da

lignina. Estes tipos de interação podem ser difíceis de serem quebradas utilizando apenas água pura aquecida (PROLA et al., 2013; VILLAESCUSA et al., 2011).

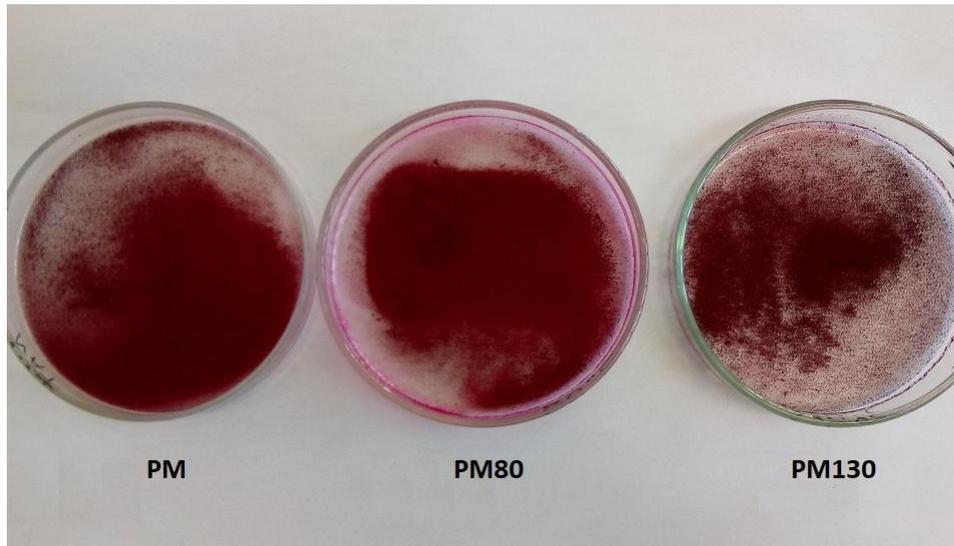
Além disso, o processo de dessorção utilizando água quente pode ser capaz de remover compostos fenólicos contendo oxigênio das estruturas dos adsorventes, assim como pode ter ocorrido no caso do tratamento térmico aplicado sobre a biomassa PM80 (VIEIRA et al. 2012; MAGRIOTIS et al., 2014b). Estes compostos podem ter um papel importante na adsorção, atraindo os ânions do corante por meio forças eletrostáticas, e sua remoção das biomassas PM e PM80 pode talvez explicar a redução na eficiência das mesmas ao longo dos ciclos.

Embora ambas as biomassas tenham apresentado eficiência de remoção decrescente ao longo dos ciclos, observa-se que uma fração significativa do corante adsorvido foi removida na primeira dessorção, indicando que a maior parte da adsorção possa ocorrer pelo mecanismo de atração eletrostática, ao invés do mecanismo de empilhamento de anéis aromáticos. E isto indica também que o processo de adsorção possa ter ocorrido majoritariamente por meio de fisissorção.

No caso da biomassa PM130, observa-se que embora ela tenha apresentado uma eficiência de remoção de corante bem inferior à biomassa natural (PM), ela não apresentou uma redução na sua capacidade de remoção ao longo dos ciclos. No entanto, foi possível observar uma maior perda de massa do adsorvente PM130 no decorrer dos experimentos, em comparação com as biomassas PM e PM80. Esta perda de massa foi, possivelmente, por solubilização da mesma nas soluções durante os processos de adsorção e de dessorção. De alguma forma o tratamento térmico aplicado na biomassa PM130 pode ter tornado ela mais solúvel em água. Esta rápida perda de massa por solubilização não é interessante quando se deseja reutilizar o adsorvente, havendo a necessidade de maior reposição em processos reais.

A Figura 28 mostra as biomassas PM, PM80 e PM130 após o primeiro procedimento de dessorção. Nota-se pela intensidade da coloração vermelha, que uma parte significativa de corante não foi removida pelo procedimento aqui adotado.

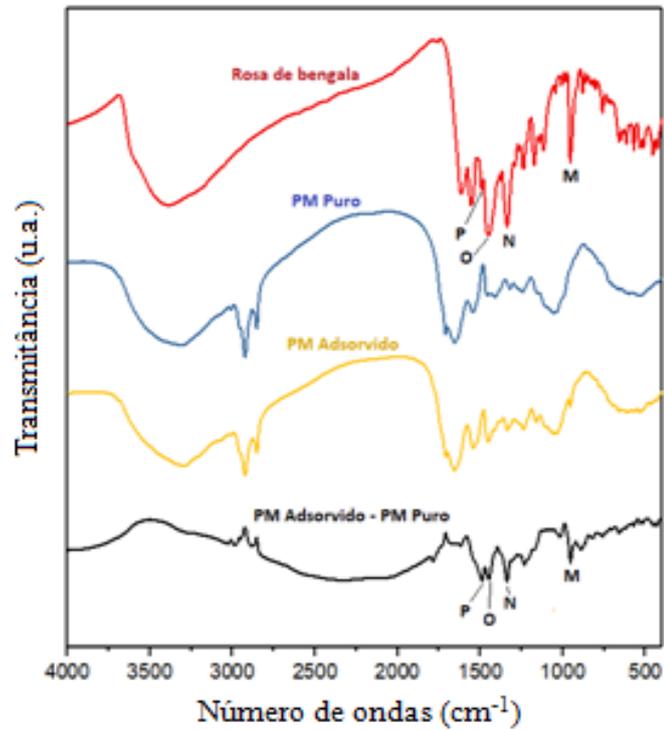
Figura 29 – Biomassas PM, PM80 e PM130 após a primeira dessorção.



Fonte: Do autor (2018).

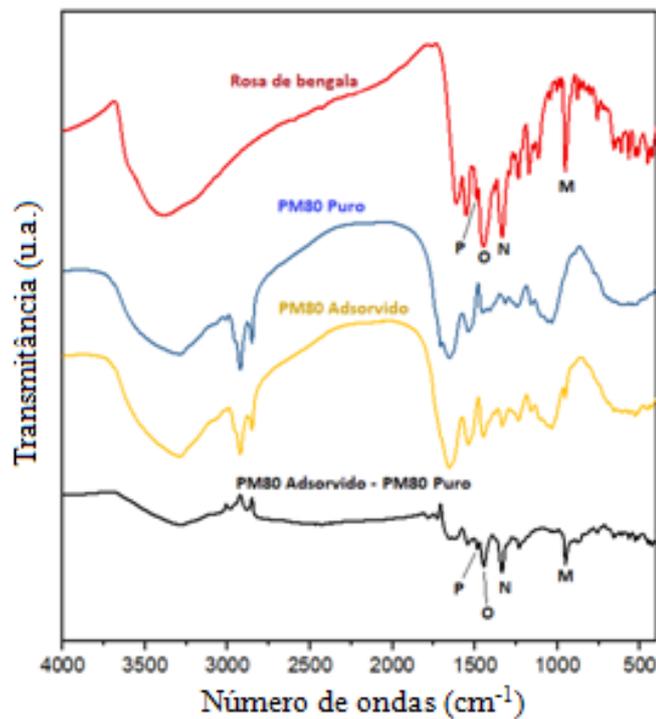
Com o objetivo de encontrar bandas características do corante rosa de bengala nas biomassas, foram realizadas análises de infravermelho (FTIR), conforme mostrado nas Figuras 29, 30 e 31. Nestas figuras é possível ver os espectros de infravermelho do corante puro, das biomassas puras e das biomassas após a primeira adsorção. Estas figuras também mostram a subtração entre os sinais das biomassas antes e após a primeira adsorção.

Figura 30 – Espectros de infravermelho do corante rosa de bengala puro, PM puro, PM após a primeira adsorção e a subtração entre os espectros de PM antes e após a primeira adsorção.



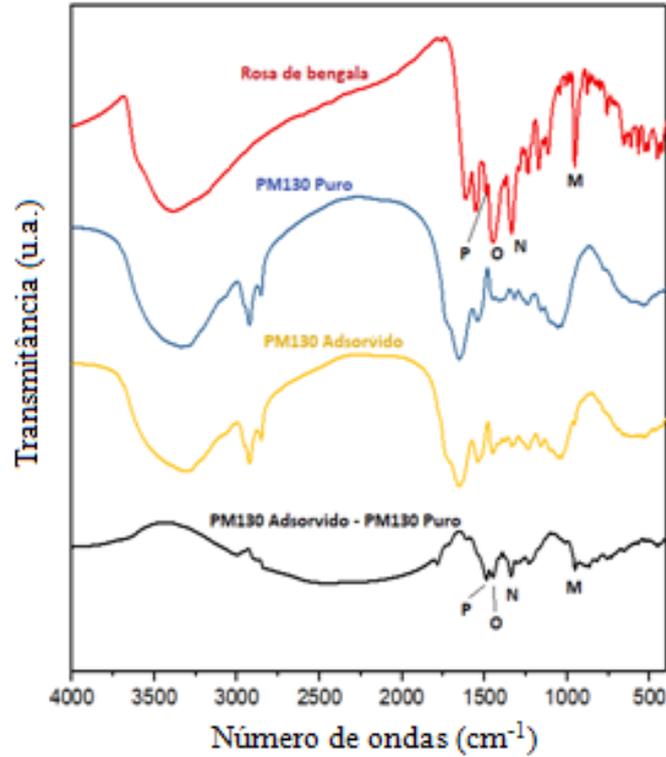
Fonte: Do autor (2018).

Figura 31 – Espectros de infravermelho do corante rosa de bengala puro, PM80 puro, PM80 após a primeira adsorção e a subtração entre os espectros de PM80 antes e após a primeira adsorção.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 32 – Espectros de infravermelho do corante rosa de bengala puro, PM130 puro, PM130 após a primeira adsorção e a subtração entre os espectros de PM130 antes e após a primeira adsorção.

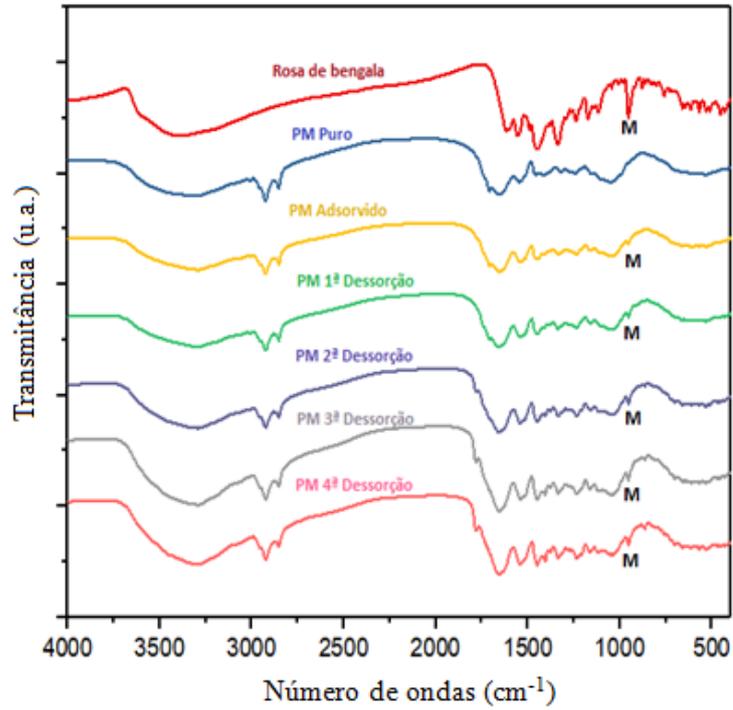


Fonte: Do autor (2018).

O espectro do corante rosa de bengala possui várias bandas, dentre elas as bandas M ( $958\text{ cm}^{-1}$ ), N ( $1337\text{ cm}^{-1}$ ), O ( $1453\text{ cm}^{-1}$ ) e P ( $1492\text{ cm}^{-1}$ ). Segundo Zeyada et al. (2017), estas bandas são devido a vibrações de ligações C-C da estrutura do corante. Observa-se que estas bandas estão ausentes nas três biomassas puras, mas aparecem na subtração entre os espectros das biomassas antes e após a adsorção, indicando a presença do corante adsorvido.

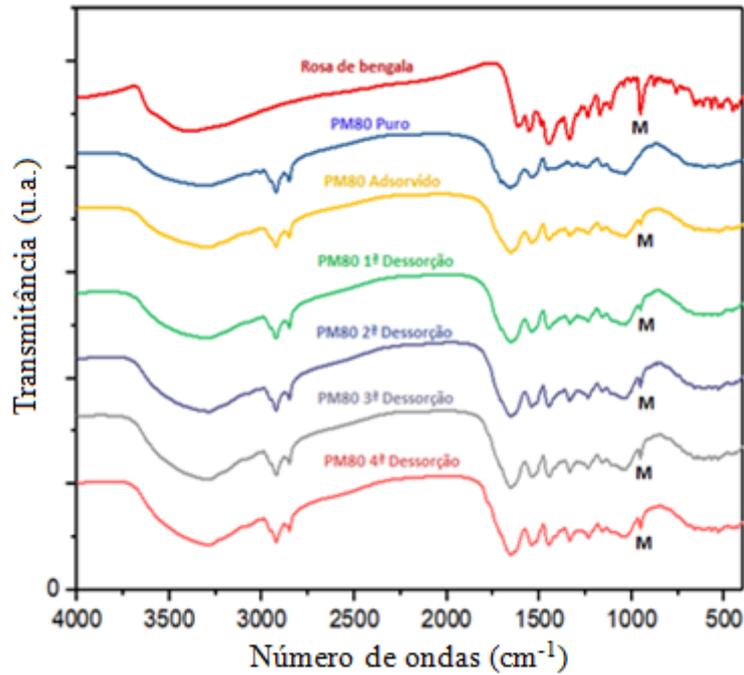
Com o objetivo de avaliar a saturação dos adsorventes com o corante rosa de bengala ao longo dos ciclos de adsorção e dessorção, foram realizadas análises de infravermelho das biomassas puras, após a primeira adsorção e após cada dessorção. As Figuras 32, 33 e 34 mostram os espectros citados para as biomassas PM, PM80 e PM130, respectivamente.

Figura 33 – Espectro de infravermelho para o corante rosa de bengala, PM puro, PM após a primeira adsorção e PM após cada dessorção.



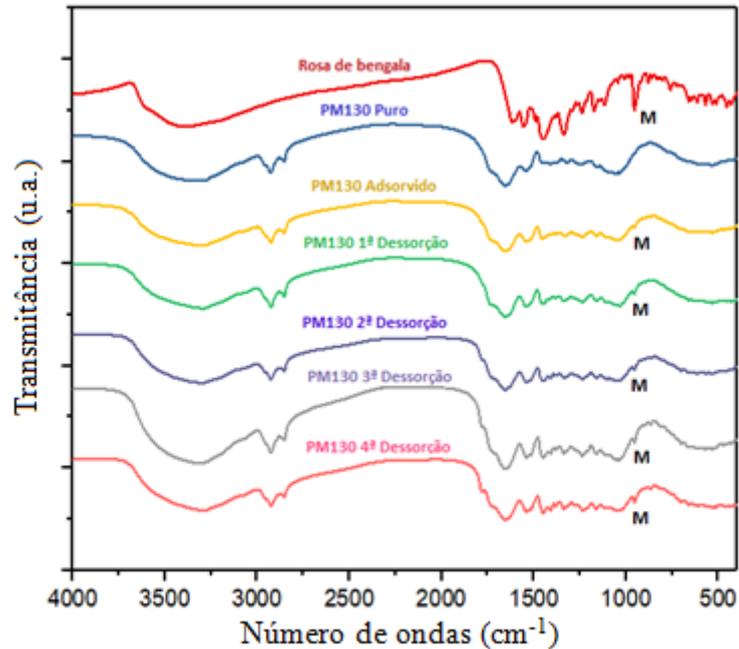
Fonte: Do autor (2018).

Figura 34 – Espectro de infravermelho para o corante rosa de bengala, PM80 puro, PM80 após a primeira adsorção e PM80 após cada dessorção.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 35 – Espectro de infravermelho para o corante rosa de bengala, PM130 puro, PM130 após a primeira adsorção e PM130 após cada dessorção.



Fonte: Do autor (2018).

Pode-se observar que mesmo após as etapas de dessorção, a banda M (a mais intensa do corante) persistiu nos adsorventes mostrando que a dessorção não foi totalmente eficiente. Além disso, foi possível notar que a intensidade desta banda foi ampliando ao longo dos ciclos, tendo ocorrido um efeito cumulativo, demonstrando que uma parte deste corante se adsorve de forma irreversível em relação aos procedimentos de regeneração aplicados.

Gonzalez et al. (2006) estudaram a dessorção dos corantes alaranjado de metila (MO), azul básico (BB41) e preto remazol B (RB5) em resíduos de milho. Foi também utilizada água pura aquecida no procedimento e as eficiências máximas de dessorção foram de 40%.

Prola et al. (2013) utilizaram soluções aquosas contendo NaCl e acetona para quebrar ambos os tipos de interações (eletrostáticas e de empilhamento entre os anéis aromáticos) existentes entre o corante aniônico vermelho ácido RR-120 e as cascas de fruto de pinhão manso. Com isso, foi obtida uma eficiência de dessorção de 90,38%. Isto indica que o uso de outras substâncias pode tornar o processo de dessorção mais eficiente. No entanto, foi testado o uso de água pura no presente trabalho visando um processo mais limpo em termos ambientais, e também visando à redução de custos em processos de grande escala.

Embora os ensaios de dessorção utilizando água pura e aquecida tenham mostrado eficiência decrescente para as biomassas PM e PM80 e perda excessiva de massa do adsorvente PM130, os valores de capacidade máxima de adsorção obtidos pela torta de pinhão

manso natural (PM) são bastante interessantes quando comparados com os resultados obtidos com outros tipos de biomassa, conforme pode ser visto no artigo de revisão realizado por Crini (2006). Devido ao fato desta biomassa ser um resíduo agroindustrial com poucas aplicações alternativas, o uso dela como adsorvente *in natura* mostra-se bastante promissor.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A torta de pinhão manso natural apresentou boa capacidade de remoção do corante rosa de bengala de soluções aquosas. Os tratamentos térmicos propostos não incrementaram a capacidade de remoção da biomassa original, mas talvez outros processos de tratamento podem ser efetivos neste sentido. Como proposição para futuros trabalhos, alguns pontos poderiam ser trabalhados:

- a) realizar análises de potencial zeta e de superfície específica (BET) nas amostras tratadas e in natura para obter mais informações sobre as mesmas;
- b) realizar análises de carbono total para avaliar se as biomassas liberam uma quantidade significativa de substâncias na água, e em caso afirmativo, identificar estas substâncias;
- c) realizar uma maior quantidade de ciclos de adsorção e dessorção utilizando a torta natural do pinhão manso, para investigar se sua capacidade adsorptiva se estabiliza em algum valor ainda satisfatório;
- d) realizar experimentos de adsorção de um corante de cada classe utilizando a torta de pinhão manso;
- e) testar outras metodologias de tratamento térmico ou químico para a biomassa aqui estudada;
- f) usar a torta de pinhão manso para tratar amostras de efluentes coletados de indústrias que processam corantes;
- g) estudar a viabilidade técnica e econômica para emprego da biomassa de pinhão manso para tratar efluentes em processos industriais reais;
- h) realizar simulações computacionais para entender melhor quais mecanismos de adsorção podem estar envolvidos na adsorção do corante rosa de bengala pela torta de pinhão manso;
- i) estudar o aproveitamento da torta de pinhão manso após o processo de adsorção em cerâmicas e tijolos, por exemplo.

## 7 CONCLUSÕES

As análises elementares mostraram redução nos teores de oxigênio da biomassa PM80 em relação às outras biomassas. Esta alteração pode ser devido à solubilização de substâncias contendo oxigênio na água quente durante a etapa de tratamento térmico. As análises de TG/DTG mostraram semelhanças entre as três biomassas, com exceção do adsorvente PM130 que não apresentou o pico característico de degradação da hemicelulose, pois provavelmente esta foi degradada na etapa de tratamento térmico a seco a 130°C.

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostraram grande semelhança entre as três biomassas, com a única diferença que o adsorvente PM130 aparentemente apresentou uma redução na intensidade da banda referente à vibração de ligações do tipo  $-C=O$ . O tratamento térmico aplicado nesta biomassa pode ter volatilizado substâncias contendo este grupo em suas composições químicas, ou pode ter havido degradação de componentes da hemicelulose com esta mesma característica estrutural. As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a biomassa PM80 adquiriu uma morfologia mais irregular após o tratamento térmico, ocorrendo também uma possível aglomeração de partículas.

A massa ótima de adsorvente para os processos adsorptivos envolvendo as três biomassas foi de 0,0318g, e a concentração ótima de corante foi de 0,3682 g L<sup>-1</sup>. O pH ótimo para as biomassas PM e PM130 foi de 4,3 e para a biomassa PM80 foi de 5,4. Nestas condições, as capacidades máximas de remoção de corante obtidas das curvas cinéticas foram: PM (175 mg g<sup>-1</sup>), PM80 (87 mg g<sup>-1</sup>) e PM130 (98 mg g<sup>-1</sup>). As porcentagens de remoção de corante foram: PM (75,98%), PM80 (37,65%) e PM130 (42,4%). Os tempos de equilíbrio foram de 24h para as biomassas PM e PM80, e de 36h para a biomassa PM130.

O modelo cinético que melhor ajustou os dados foi o modelo de pseudo segunda ordem, e o melhor ajuste para as isotermas foi obtido com o modelo de Sips.

Os estudos termodinâmicos demonstraram que todos os processos adsorptivos foram favoráveis nas temperaturas de 25, 35 e 45°C. Os processos foram endotérmicos e houve aumento de entropia após a adsorção.

Em relação aos testes de reuso, foi observado que o procedimento utilizando apenas água aquecida teve uma eficiência razoável e decrescente ao longo dos ciclos para as biomassas PM e PM80. Em relação à biomassa PM130, o processo de dessorção parece ter sido mais eficiente, porém ocorreram maiores perdas de massa deste adsorvente ao longo dos testes, provavelmente devido à solubilização em água.

Embora os tratamentos térmicos propostos não tenham incrementado a capacidade adsorptiva da torta de pinhão manso, pode-se concluir que esta biomassa na forma natural já possui uma boa capacidade para remover o corante rosa de bengala de soluções aquosas.

Os tratamentos térmicos podem ter removido compostos solúveis em água quente para o caso da biomassa PM80, e podem ter removido compostos voláteis no caso da biomassa PM130. Estes compostos podem conter oxigênio e  $-C=O$  em suas composições, levando a uma perda na capacidade de remoção das biomassas por meio de interações eletrostáticas.

A torta de pinhão manso natural apresenta boa capacidade de remoção do corante aniônico rosa de bengala, e por se tratar de um adsorvente de baixo custo, pode ser uma alternativa interessante para uso em grande escala.

## REFERÊNCIAS

- ABDOLALI, A. et al. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 57-66, 2014.
- ABIDIN, Z. Z. et al. Biosorption of Zn(II) from aqueous solution by jatropha curcas press cake. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 73, p. 191-194, 2014.
- ABREU, F.: **Alternative by-products from Jatropha**. Disponível em: <<https://slideplayer.com/slide/4537217/>>. Acesso em: 07 out. 2018.
- ACHTEN, W. M. J. et al. Jatropha biodiesel production and use. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 10, p. 1063-1084, 2008.
- ACHTEN, W. M. J. et al. Towards domestication of Jatropha curcas. **Biofuels**, v. 1, p. 91–107, 2010.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of Surfaces**. 6ª ed. New York: J. Wiley, 1997. 808 p.
- AHMED, M. A.; ABDELBAR, N. M.; MOHAMED, A. A. Molecular imprinted chitosan-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for the selective removal of Rose Bengal from wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1046-1053, 2018.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in abatch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, n. 3, p. 285–294, 2001.
- ALVES, R. W. **Extração de corantes de Urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e Colloidal Gas Aphrons**. 2005. 173 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- AMBROZEK, B.; ZWARYCZ-MAKLES, K. Theoretical and experimental studies of the recovery of volatile organic compounds from waste air streams in the thermal swing adsorption system with closed-loop regeneration of adsorbent. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 85, p. 646-654, 2014.
- ANITHA, T. Novel chitosan blended polymers for the removal of rose bengal dye: adsorption isotherms, kinetics and mechanism. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 22, 2018.
- ARAMI-NIYA, A. et al. Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 90, p. 776-784, 2012.
- ARIVOLI, S.; SUNDARAVADIVELU, M.; ELANGO, K. P. Removal of basic and acidic dyes from aqueous solution by adsorption on a low cost activated carbon: Kinetic and thermodynamic study. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 15, p. 130-139, 2008.

ARRUDA, F. P. et al. O cultivo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, v. 8, n. 1, p. 789-799, 2004.

ASOUHIDOU, D. D. et al. Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 117, p. 257–267, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO – ABIT. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>>. Acesso em 27 set. 2018.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 488p.

BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Res.**, v. 33, p. 2469–2479, 1999.

BABARINDE, A. N. A.; OYEBAMIJI, B.; KEHINDE, A. A. Kinetic, isotherm and Thermodynamic studies of the Biosorption of cadmium (II) by snail *lymnaea rufescens* shell. **J. of appl. Sci. research**, v. 4, n. 11, p. 1420-1427, 2008.

BARRETTO, L. C. O. et al. Prospecção tecnológica sobre *Jatropha curcas* L. **Cadernos de Prospecção**, v. 7, n. 2, p. 208, 2014.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001. 89 p. Dissertação (Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUTER, J. S. **Statistics for experimenters**. New York: **J. Wiley**, 1978. 664 p.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the experimental attainment of optimum conditions. **J. Roy. Statist. Soc. Ser. Metho.**, v. 13, p. 1-45, 1951.

BUSTO, R.; DIETRICH, W. D.; GINSBER, M. D. Effect of the serotonin antagonist ketanserin on the hemodynamic and morphological consequences of thrombotic infarction. **Journal of Cerebral Blood Flow and Metabolism**, v. 9, p. 812-820, 1989.

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

CAI, F. **Photostability of Surface Bound Dyes**. North Carolina State University, Raleigh, 2011. 95 p.

CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001. 527 p.

CASTELLANELLI, C. A. **Desenvolvimento sustentável**: aproveitamento de resíduos de oleaginosas alternativas para a produção de biocombustíveis. Disponível em: <

<http://www.eumed.net/cursecon/ecolat/br/16/biocombustiveis.html>>. Acesso em: 07 out. 2018.

CHATTERJEE, S. et al. Application of response surface methodology for methylene blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 181/182, p. 289-299, 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 053, 2005. p. 58-63.

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

COUTO, S. R.; HERRERA, J. L. T. Industrial and biotechnological applications of laccases: a review. **Biotechnology Advances**, v. 24, p. 500–513, 2006.

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.

DENG et al. Hybrid hydrogels of hyperbranched poly (ether amine)s (hPEAs) for selective adsorption of guest molecules and separation of dyes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 10055-10061, 2012.

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

DINÇER, A. R. et al. Comparison of activated carbon and bottom ash for removal of reactive dye from aqueous solution. **J. Biores. Technol.**, v. 98, p. 834–839, 2007.

EIJCK, V. J. et al. Global experience with *jatropha* cultivation for bioenergy: an assessment of socio-economic and environmental aspects. **Renew Sustain Energy**, v. 32, p. 869–89, 2014.

ELOVICH, S. Y.; ZHABROVA, G. M. Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. Kinetics of the process. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 13, p. 1761-1764, 1939.

EOM, I. Y. et al. Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 3, p. 3437-3444, 2011.

EVANGELISTA, A. W. P. et al. Produtividade e rendimento de sementes de pinhão-manso submetido à irrigação e adubação com OMM-Tech. **Engenharia Agrícola**, v. 31, n. 2, p. 315-323, 2011.

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

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

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

FERRY, N.; GATEHOUSE, A. M. R. **Environmental impact of genetically modified crops**. London: CAB International, 2009. 424 p.

FONSECA, M. G. et al. Obtenção de materiais de alta tecnologia a partir de sementes de oleaginosas. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 13157-13163, 2015.

FREITAS, R. G. D. **Avaliação e seleção de genótipos de *Jatropha curcas* L.** 2015. 56 p. Tese (Doutorado em Genética e Melhoramento)—Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Physical Chemistry Society**, v. 40, p. 1361-1368, 1906.

GARG, U. K. et al. Removal of Nickel (II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 5, p. 1325-1341, 2008.

GIRGIS, B. S.; HENDAWY, E.; NASSER, A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 52, p. 105-117, 2002.

GLOBO RURAL. Biodiesel, o petróleo verde. 45 p., 2006.

GONZALEZ, M. P. E. et al. Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes. **Colloid Surf.**, v. 278, p. 89-97, 2006.

GOULART, M. D. C.; CALLISTO, M. Bioindicadores de qualidade de água como ferramenta em estudos de impacto ambiental. **Revista da FAPAM**, n. 1, 2003.

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

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

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

GUPTA, V. K. et al. Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottom ash as adsorbent. **The Royal Society of Chemistry**, v. 2, p. 8381-8389, 2012.

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

HEITZ, J. R. **Xanthene dyes as pesticides. In insecticide mode of action J. P. Coats.** New York: Academic Press, 1982. 470 p.

HELFFERICH, F. G. **Ion-Exchange.** New York: McGraw Hill, 1962. 166 p.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second-order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

ISLAM, M. S. et al. Preparation and characterization of activated carbon from bio-diesel by-products (Jatropha seedcake) by steam activation. **Bangladesh J. Sci. Ind. Res.**, v. 47, n. 3, p. 257-264, 2012.

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

JAIN, N. et al. Biosorption of Cd (II) on jatropha fruit coat and seed coat. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, n. 7, p. 1-12, 2015.

JAIN, N. et al. Biosorption of copper from wastewater using jatropha seed coat. **J. of Sci. & Ind. Resear.**, v. 67, p. 154-160, 2008.

JAIN, R.; SHRIVASTAVA, M. Adsorptive studies of hazardous dye Tropaeoline from an aqueous phase on to coconut-husk. **J. Hazard Mater**, v. 158, p. 549-556, 2008.

JIN, S. et al. Characterizing and controlling the inflammatory network during influenza A virus infection. **Sci. Rep.**, 2014.

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

KADIRVELU, K. et al. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. **J. Biores. Technol.**, v. 87, p. 129-132, 2003.

KARTHICK, K.; DINESH, C.; NAMASIVAYAM, C. Utilization of ZnCl<sub>2</sub> activated Jatropha husk carbon for the removal of reactive and basic dyes: Adsorption equilibrium and kinetic studies. **Sustain. Environ. Res.**, v. 24, n. 2, p. 139-148, 2014.

KHATER, H. F.; HENDAWY, N. I. Phototoxicity of Rose Bengal against the Camel Tick, *Hyalomma dromedarii*. **International Journal of Veterinary Science**, 2014.

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

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

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

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

LIMA, C. A. **Pinhão manso como alternativa viável a produção de biodiesel**. 2014. 33 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química)-Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics: review. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 2, p. 229-242, 2008.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite. **Applied Clay Science**, v. 91-92, p. 55-62. 2014a.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. Castor bean (*Ricinus communis* L.) presscake from biodiesel production: An efficient low cost adsorbent for removal of textile dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1731-1740, 2014b.

MAHAJAN, G. et al. Utilization properties of Jatropha de-oiled cake for removal of Nickel (II) from aqueous solutions. **Bioresources**, v. 8, n. 4, 2013.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecol. e Desenvol. Rur. Sustent.**, Porto Alegre, v. 3, n. 4, 2002.

MOHAMMAD, M.; YAAKOB, Z.; ABDULLAH, S. R. S. Carbon derived from jatropha seed hull as a potential green adsorbent for cadmium (II) removal from wastewater. **Materials**, v. 6, n. 10, p. 4462-4478, 2013.

MONCADA, J.; HALWAGI, E. M. M.; CARDONA, C. A. Techno-economic analysis for a sugarcane biorefinery: colombian case. **Bioresour Technol**, v. 135, p. 533–543, 2013.

MUTHUSAMY, S. et al. Biosorption of Cr(VI) and Zn(II) ions from aqueous solution onto the solid biodiesel waste residue: mechanistic, kinetic and thermodynamic studies. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 21, p. 593–608, 2014.

NACKE, H. et al. Removal of Cd(II) from water using the waste of jatropha fruit (*Jatropha curcas* L.). **Appl. Water Sci**, 2016.

NACKE, H. **Remoção de íons metálicos de soluções aquosas utilizando adsorventes obtidos da biomassa de pinhão manso**. 2014. 196 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.

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

NANDHAKUMAR, V. et al. Adsorption of Rose Bengal dye from aqueous solution onto Zinc Chloride Activated Carbon. **SOJ Materials Science & Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1-9, 2015.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 401 p.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 3935-3948, 2008.

NJOKU, V. O. et al. Adsorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solutions onto a nigerian natural clay. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 5, n. 5, p. 346-353, 2011.

NUNES, C. A. et al. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, n. 11, p. 2003-2010, 2012.

NUNES, C. F. **Caracterização de frutos, sementes e plântulas e cultivo de embriões de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)**. 2007. 78 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

NUNES, C. F. **Organogênese e características morfoanatômicas de pinhão-manso**. 2010. 113 p. Tese (Doutorado em Agronomia/Fitotecnia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

OKEOLA, O. F et al. Remediation of Aqueous Solution of Cypermethrin and Chlorpyrifos Using Derived Adsorbent from *Jatropha Curcas*. **J. Appl. Sci. Environ. Manage**, v. 21, p. 40-46, 2017.

OKEOLA, O. F.; ODEBUNMI, E. O.; AMEEN, O. M. Comparison of sorption capacity and surface area of activated carbon prepared from *Jatropha Curcas* fruit pericarp and seed coat. **Bull. Chem. Soc. Ethiop.**, v. 26, n. 2, p. 171-180, 2012.

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

OLIVEIRA, L. S. et al. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 507-512, 2008.

OZER, C. et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks. **Toxicol. Environ. Chem.**, v. 94, n. 7, p. 1283–1293, 2012.

PARK, D. et al. Kinetic analysis and mathematical modeling of Cr (VI) removal in a differential reactor packed with ecklonia biomass. **J. Microbiol. Biotechnol.**, v. 16, p. 1720–1727, 2006.

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

PEREIRA, S. A.; MENDONÇA, M. S. D.; BARBALHO, C. R. S. Avaliação prospectiva do gênero *Jatropha* (Euphorbiaceae) com foco em biotecnologia. **GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 4, n. 5, p. 1424-1434, 2014.

PIMPRIKAR, G. D. et al. Toxicity of xanthene dyes to larvae of *Culex pipiens L.* and *Aedes Triseriatus S.* and predatory fish, *Gambusia affinis*. **The Southwestern Entomologist**, v. 9, n. 2, 1984.

PINEDA, F. S. N. et al. Advances on the processing of *Jatropha curcas* towards a whole-crop biorefinery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 247-269, 2016.

PROLA, L. D. T. et al. Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 328-340, 2013.

QUAGLIANO, J. V.; VALLARINO, L. M. **Química**. São Paulo: Guanabara Koogan, 1979. 855 p.

RAMAKRISHNAN, K.; NAMASIVAYAM, C. Development and characteristics of activated carbons from *Jatropha* husk, an agro industrial solid waste, by chemical activation methods. **Journal Environment Engineering Management**, v. 19, p. 173-178, 2009.

RANGABHASHIYAM, S. et al. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 398–414, 2014.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 629-641, 2013.

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

ROCHA, F. A. et al. Variáveis de qualidade de água influenciadas pelo tipo e época de amostragem, no rio Catolé - BA. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 6, n. 11, 2010.

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

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

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1-13, 2011.

SANTORI, G. et al. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. **Appl. Energy**, v. 92, p. 109–132, 2012.

SANTURAKI, A. H.; MUAZU, A. A. Accessing the potential of *Lonchocarpus laxiflorus* roots (LLR) plant biomass to remove Cadmium (II) ions from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 105-112, 2015.

SATHISHKUMAR, P.; ARULKUMAR, M.; PALVANNAN, T. Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR). **Journal of Cleaner Production**, v. 22, p. 67-75, 2012.

SATURNINO, H. M et al. Cultura do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). **Informe Agropecuário**, v. 26, p. 44-78, 2005.

SEVERINO, L. S. et al. **Viagem à Índia para prospecção de tecnologias sobre mamona e pinhão-manso**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2006. 56 p.

SHEN, D. et al. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. **J. Hazard. Mater.**, v. 172, p. 99–107, 2009.

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

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

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

SREEKALA, C. S. N. O. A et al. Functionalized multi-walled carbon nanotubes for enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells. **Journal of Nanostructure in Chemistry**. 2013. Disponível em: < [https://www.researchgate.net/publication/254255911\\_Functionalized\\_multi-walled\\_carbon\\_nanotubes\\_for\\_enhanced\\_photocurrent\\_in\\_dye-sensitized\\_solar\\_cells](https://www.researchgate.net/publication/254255911_Functionalized_multi-walled_carbon_nanotubes_for_enhanced_photocurrent_in_dye-sensitized_solar_cells)>. Acesso em: 14 out. 2018.

- SRICHAROENCHAIKUL, V. et al. Preparation and Characterization of Activated Carbon from the Pyrolysis of Physic Nut (*Jatropha curcas* L.) Waste. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 31-37, 2008.
- SRICHAROENCHAIKUL, V.; ATONG, D. Thermal decomposition study on *Jatropha curcas* L. waste using TGA and fixed bed reactor. **Jornal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 155-162, 2009.
- STANCIU, M. C.; NICHIFOR, M. Influence of dextran hydrogel characteristics on adsorption capacity for anionic dyes. **Carbohydrate Polymers.**, v. 199, p. 75-83, 2018.
- SUBRAMANYAM, B. Adsorption of Crystal Violet by deoiled-residue of *Jatropha*: Kinetics and isotherm studies Crystal Violet *Jatropha* Adsorption studies. **Der Pharma Chemica**, v. 8, n. 19, p. 131-138, 2016.
- SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6017-6027, 2008.
- SUDHAKAR, J. T.; ESWARAN, N.; SUJATHA, M. Molecular approaches to improvement of *Jatropha curcas* Linn. as a sustainable energy crop. **Plant Cell. Rep.**, v. 30, p. 1573–1591, 2011.
- SULLIVAN, A. L.; BALL, R. Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 47, p. 133-141, 2012.
- SUN, C. L.; WANG, C. S. Estimation on the intramolecular hydrogen-bonding energies in proteins and peptides by the analytic potential energy function. **J. Mol. Struct.**, v. 956, p. 38–43, 2010.
- SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**, v. 37, p. 1535–1544, 2003.
- TABERY, H. M. Toxic effect of rose bengal dye on the living human corneal epithelium. **Acta Ophthalmol Scand**, v. 76, p. 142-145, 1998.
- TAHIR, M.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, Oxford, v. 63, n. 11, p. 1842-1848, 2006.
- TAVARES, C. R. G. et al. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa fúngica morta. In: IV ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO- EBA, 4., 2003, Rio de Janeiro. Anais. 2003. p. 24-31.
- TOMINAGA, N.; KAKIDA, J.; YASUDA, E. K. **Cultivo de pinhão manso para produção de biodiesel**. Viçosa: CPT, 2007. 220 p.
- TONGPOOTHORN, W. et al. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 335–340, 2011.

TRAN, V. S. et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 353-363, 2015.

TSENG, R.; WU, C. F.; JUANG, S. R. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. **Carbon**, v. 41, n. 3, p. 487-495, 2003.

UMMARTYOTIN, S.; PECHYEN, C. Strategies for development and implementation of bio-based materials as effective renewable resources of energy: A comprehensive review on adsorbent technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 654-664, 2016.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 90-100, 2005.

VIEIRA, S. S. et al. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: an efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 183, p. 152-161, 2012.

VILLAESCUSA, I. et al. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, v. 270, p. 135-142, 2011.

VINODA, B. M.; MANJANNA, J. Dissolution of iron in salicylic acid and cation exchange between Fe(II)-salicylate and Na-montmorillonite to form Fe(II)-montmorillonite. **Appl. Clay Sci.**, v. 97, p. 78-83, 2014.

VINUTH, M. et al. Rapid removal of hazardous Rose Bengal dye using Fe(III) – montmorillonite as an effective adsorbent in aqueous solution. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, p. 6-2, 2016.

VLYSIDIS, A. et al. A techno-economic analysis of biodiesel biorefineries: assessment of integrated designs for the co-production of fuels and chemicals. **Energy**, v. 36, p. 4671-4683, 2011.

VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals. **Florida: CRC Press**, 1990, 396 p.

XI, Z.; CHEN, B. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by raw and modified plant residue materials as biosorbents. **J. Environ. Sci.**, China, v. 26, p. 737-748, 2014.

XIN-HUI, D. et al. Preparation of activated carbon from *Jatropha* hull with microwave heating: optimization using response surface methodology. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 394-400, 2011.

WANG, M. et al. Hierarchical porous chitosan sponges as robust and recyclable adsorbents for anionic dye adsorption. **Scientific Reports**, 2017.

WANG, Z. Highly regenerable alkali-resistant magnetic nanoparticles inspired by mussels for rapid selective dye removal offer high-efficiency environmental remediation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 19960-19968, 2015.

WANI, S. P. et al. Improved livelihoods and environmental protection through biodiesel plantations in Asia. **Asian Biotechnol. Dev. Ver.**, v. 8, p. 11–29, 2006.

WEBER, W. J. **Physicochemical processes for water quality control**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1972. 640 p.

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

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 126-134, 2011.

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

YANG, D. et al. Studies on the structural characterization of lignin, hemicelluloses and cellulose fractionated by ionic liquid followed by alkaline extraction from bamboo. **Industrial Crops and Products**, London, v. 43, p. 141-149, 2013.

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

YUE, G. H.; SUN, F.; LIU, P. Status of molecular breeding for improving *Jatropha curcas* and biodiesel. **Renew Sustain Energy Rev.**, v. 26, p. 332–343, 2013.

ZEYADA, H. M. et al. Spectral, structural, optical and dielectrical studies of UV irradiated Rose Bengal thin films prepared by spin coating technique. **Physica B**, v. 506, p. 75-82, 2017.

ZHANG, T. C. et al. **Membrane Technology and Environmental Applications**. American Society of Civil Engineers (ASCE), USA, 2012. 742 p.

ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739-762, 2015.

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

## APÊNDICE A – Rotina computacional desenvolvida no software Scilab para o cálculo do ponto ótimo das equações ajustadas para a Metodologia de Superfície de Resposta

```

clc
clear
mode(-1)
lines(0)

pontos=30;
Ma=linspace(0.0318,0.3682,pontos); //intervalo de estudo para a massa de adsorvente
Ma=Ma';
Cc=linspace(0.0318,0.3682,pontos); //intervalo de estudo para a concentração de corante
Cc=Cc';
pH=linspace(4.2955,12.7045,pontos); //intervalo de estudo para o pH
pH=pH';
I=length(Ma); J=I; K=I; QeInicial=-100000;
for i=1:I
    for j=1:J
        for k=1:K
            Qe(i,j,k)=34.9016-725.8243*Ma(i)+392.0554*Cc(j)+7.5624*pH(k)-410.4125*Ma(i)*Cc(j)+12.3815*Ma(i)*pH(k)-11.7065*Cc(j)*pH(k)+1285.9*Ma(i)*Ma(i)-273.605*Cc(j)*Cc(j)-0.5148*pH(k)*pH(k);
            if max(Qe)>QeInicial then;
                ii=i; jj=j; kk=k; QeInicial=Qe(i,j,k);
            end
        end
    end
end

disp('max(Qe)')
disp(max(Qe))
disp('massa de adsorvente:')
disp(Ma(ii))
disp('concentração de corante:')
disp(Cc(jj))
disp('pH:')
disp(pH(kk))

```