

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CASCAS RESIDUAIS COMO
BIOSSORVENTES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
SIMULADOS TÊXTEIS**

TESE DE DOUTORADO

Jordana Georgin

**Santa Maria, RS, Brasil
2019**

Jordana Georjin

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CASCAS RESIDUAIS COMO
BIOSSORVENTES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
SIMULADOS TÊXTEIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Área de Concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Engenharia Civil**.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Allasia
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Santa Maria, RS, Brasil
2019

Georgin, Jordana
AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CASCAS RESIDUAIS COMO
BIOSSORVENTES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
SIMULADOS TÊXTEIS / Jordana Georgin.- 2019.
112 p.; 30 cm

Orientador: Daniel Allasia
Coorientador: Guilherme Luiz Dotto
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, RS, 2019

1. Adsorção 2. Corantes 3. Efluentes 4. Biossorventes
5. I. Allasia, Daniel II. Dotto, Guilherme Luiz III.
Título.

Jordana Georgin

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CASCAS RESIDUAIS COMO
BIOSSORVENTES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE SIMULADOS
TÊXTEIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Civil**.

Aprovado em agosto de 2019:

Daniel Allasia, Dr. (PPGEC/UFSM)
(Presidente/Orientador)

Guilherme Luiz Dotto, Dr. (PPGEQ/UFSM)
(Coorientador)

Willian Leonardo de Oliveira, Dr. (PPGNano/UFN)

Jivago Schumacher de Oliveira, Dr. (UFSM)

Evandro Stoffels Mallmann, Dr. (PPGEQ/UFSM)



Tito Roberto Sant'anna Cadaval, Dr. (FURG)

Santa Maria, RS
2019

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me iluminar nas escolhas dos melhores caminhos e pela proteção.

A minha família em especial meus pais, Marta e Ivo, e a minha irmã Mariana, pelo amor incondicional, pelo apoio e incentivo para que eu continuasse em busca de meus objetivos.

As amigas e colegas dos laboratórios de Engenharia Química e Civil, que sempre me fizeram companhia e estiveram ao meu lado em Santa Maria, amizades que ganhei com o doutorado e espero levar para sempre comigo.

As queridas e dedicadas alunas de iniciação científica, Paola Hernandez e Letícia Cabral que ajudaram nos testes de bancada no laboratório.

Ao colega Jonas Onis Pessoa pela parceria em enviar parte do material utilizado no estudo (casca da castanha do pará), diretamente do Norte para o Sul do país.

A secretária do PPGAmb/UFSM Rosa Maria, pela ajuda, pelo apoio, e principalmente pelos conselhos dados em momentos de dúvidas.

Ao Prof. Dr. Daniel Allasia pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho, pela orientação, confiança, pelas conversas e conselhos, e pela paciência nas inúmeras correções da tese e em responder a todos os meus e-mails.

Ao Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto pela coorientação, pela paciência e extrema dedicação, fornecendo todo o auxílio necessário para a elaboração desta tese.

À CEME – SUL/FURG, Centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande, pelas imagens de MEV.

À Química Mariana Moro Bassaco do DEQ/UFSM, pelo apoio na realização das análises.

Ao Programa de pós-graduação em Engenharia Civil da UFSM e aos demais professores e funcionários que contribuíram direta e indiretamente para minha pós-graduação.

À CNPq pelo incentivo financeiro.

“ O período de maior ganho em

conhecimento e experiência

é o período mais difícil da vida de alguém ! ”

Dalai Lama

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil
Universidade Federal de Santa Maria

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CASCAS RESIDUAIS COMO BIOSSORVENTES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE SIMULADOS TÊXTEIS

AUTORA: JORDANA GEORGIN
ORIENTADOR: DANIEL ALLASIA
COORIENTADOR: GUILHERME LUIZ DOTTO

Data e Local da Defesa: Santa Maria, agosto de 2019.

As atividades industriais são as principais agentes causadoras na contaminação de águas residuais por corantes, devido à grande quantidade de poluentes orgânicos liberados nos efluentes. Neste cenário, a adsorção tem sido apontada como uma técnica promissora na remoção de corantes. Associando este processo ao uso de adsorventes de baixo custo, como os resíduos das agroindústrias e outros materiais alternativos, tem-se uma técnica barata, eficiente e de fácil execução. Neste sentido, as cascas de Noz Pecã (*Carya illinoensis*), Castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*) e Abacate (*Persea americana*) geram uma elevada quantidade de resíduos, quando empregadas na fabricação de diversos produtos. Assim, este trabalho teve como objetivo, desenvolver materiais adsorventes a partir de resíduos de origem vegetal para a remoção de corantes industriais. Foram utilizadas as cascas de Noz Pecã, Castanha do Pará e Abacate como biossorventes, visando à remoção dos corantes Azul de metileno, Violeta cristal e Vermelho reativo (RR141) como sistema modelo de contaminante. Ambos os materiais foram caracterizados pelas técnicas de DRX, MEV e FT-IR, após isso foram realizados testes de pH, massa do adsorvente, estudos cinéticos, de equilíbrio, termodinâmicos e testada a capacidade de adsorção do material mediante a simulação de um efluente têxtil. O adsorvente formado a partir da casca de Noz pecã obteve melhores capacidades de adsorção em pH 2, sendo de 45 mg g⁻¹ para o violeta cristal e 8,5 mg g⁻¹ para o azul de metileno. O modelo de pseudo-primeira ordem foi o adequado para representar os dados cinéticos, já o equilíbrio foi melhor representado pelo modelo Sips. Os testes em efluente real revelaram um percentual de remoção de 65% dos corantes. Para a casca da castanha a melhor capacidade de adsorção para ambos os corantes foi melhor em pH ácido, o modelo pseudo-primeira ordem representou satisfatoriamente as curvas cinéticas, já o modelo de Freundlich foi o que melhor representou as curvas de equilíbrio. As capacidades máximas de biossorção foram 83,6 e 83,8 mg g⁻¹ para Violeta cristal e Azul de metileno, respectivamente. Na simulação do efluente têxtil a casca da castanha removeu 90 % da cor. Por fim a casca do abacate tratada com H₂SO₄ e HNO₃, obteve melhores capacidades de adsorção no pH 6,5, onde mais de 90 % do Vermelho procion foi removido da solução. O modelo de ordem geral foi o que melhor representou a cinética de adsorção, já o modelo de Sips foi adequado para representar os dados de isoterma, sendo as capacidades máximas de adsorção de 167,0 e 212,6 mg g⁻¹ para o material tratado com H₂SO₄ e HNO₃, respectivamente. Os processos de adsorção foram termodinamicamente espontâneos, favoráveis e exotérmicos. Na simulação do efluente têxtil a remoção foi de 82 e 75% para o

adsorvente tratado com H_2SO_4 e HNO_3 , respectivamente. Conclui-se que estes materiais possuem um grande potencial na remoção de corantes.

Palavras-chave: Adsorção. Efluentes têxteis. Resíduos vegetais.

ABSTRACT

Industrial activities are the main causal agents in the contamination of waste water by dyes, due to the large amount of organic pollutants released in the effluents. In this scenario, adsorption has been pointed out as a promising technique in dye removal. Associating this process with the use of low cost adsorbents, such as waste from agroindustries and other alternative materials, we have an inexpensive, efficient and easily executed technique. In this sense, the peels of Pecan nut (*Carya illinoensis*), Chestnut (Parakeet) (*Bertholletia excelsa*) and Avocado (*Persea americana*) generate a high amount of residues when used in the manufacture of various products. Thus, this work had as objective, to develop adsorbent materials from residues of vegetal origin for the removal of industrial dyes. Pecan, Parana nut and Abacate hulls were used as biosorbents for the removal of methylene blue, crystal violet and reactive red (RR141) dyes as a model contaminant system. Both materials were characterized by the DRX, MEV and FT-IR techniques, after which pH, adsorbent mass, kinetic, equilibrium, thermodynamic studies were carried out and the adsorption capacity of the material was tested by simulation of a textile effluent. The adsorbent formed from Nóz pecã bark obtained better adsorption capacity at pH 2, from 45 mg g⁻¹ for crystal violet and 8.5 mg g⁻¹ for methylene blue. The pseudo-first order model was adequate to represent the kinetic data, and the equilibrium was best represented by the Sips model. Actual effluent tests revealed a 65% removal percentage of the dyes. For the nut shell the best adsorption capacity for both dyes was better in acid pH, the pseudo-first order model represented satisfactorily the kinetic curves, whereas Freundlich's model represented the best equilibrium curves. Maximum biosorption capacities were 83.6 and 83.8 mg g⁻¹ for Viola crystal and Methylene blue, respectively. In the simulation of the textile effluent the nut shell removed 90% of the color. Finally, the bark of the avocado treated with H₂SO₄ and HNO₃, obtained better adsorption capacities at pH 6.5, where more than 90% of Red procion was removed from the solution. The general order model was the one that best represented the adsorption kinetics, since the Sips model was adequate to represent the isotherm data, with the maximum adsorption capacities of 167.0 and 212.6 mg g⁻¹ for the material treated with H₂SO₄ and HNO₃, respectively. The adsorption processes were thermodynamically spontaneous, favorable and exothermic. In the simulation of the textile effluent the removal was 82 and 75%, for the adsorbent treated with H₂SO₄ and HNO₃, respectively. It is concluded that these materials possess a great potential in the removal of dyes.

Keywords: Adsorption. Textile effluents. Vegetable waste.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 1– As quatro etapas do fenômeno de adsorção.....	11
Figura 2 – Castanha do pará (<i>bertholletia excelsa</i>), semente envolta pela casca dentro do fruto do castanheiro (A), e as sementes já coletadas envoltas pela casca (B).....	19
Figura 3 – Nogueira pecã (<i>Carya illinoensis</i>), fruto contendo as sementes (A), e as sementes já coletadas sem a presença da casca (B).....	22
Figura 4 – Abacate (<i>Persea americana</i>), fruto envolto pela casca (A), e o fruto com corte transversal ilustrando a polpa e a semente (B).....	24
Figura 5 – Fórmulas do azul de metileno: A-estrutural e B-espacial (sem Cl-).....	27
Figura 6 – Estrutura molecular do corante violeta cristal.....	28
Figura 7 – Estrutura química tridimensional do corante RR141 (obtida pelo programa ChemBio 3D Ultra versão 11.0).....	29
Figura 8 – Estrutura química dos grupos cromóforos mais importantes.....	30

CAPÍTULO 3

ARTIGO I

Figura 1: DRX da casca de Noz pecã.....	48
Figura 2: Espectro FTIR das amostras de casca de nozes.....	49
Figura 3: MEV da noz pecã.....	49
Figura 4: Efeito dosagem de adsorvente. Condições experimentais: concentração inicial do corante = 100 mg L ⁻¹ ; temperatura = 25 °C, volume de solução = 100 mL.....	50
Figura 5: Efeito do pH na adsorção dos corantes violeta cristal e azul de metileno. Condições experimentais: concentração inicial do corante = 100 mg L ⁻¹ ; temperatura = 25°C; dosagem de adsorvente = 0,5 g L ⁻¹ (VC) e 2 g L ⁻¹ (AM); volume de solução = 100 mL.....	51
Figura 6: Adsorvente decantando em meio ácido (A), e diluindo-se em meio básico (B).....	52
Figura 7: Curvas cinéticas para a adsorção do corante azul de metileno. Condições experimentais: pH = 2,0; temperatura = 25 °C; dosagem de adsorvente = 2 g L ⁻¹ ; volume = 100 mL; concentração inicial do corante = 100, 200 e 300 mg L ⁻¹	52
Figura 8: Curvas cinéticas para a adsorção do corante violeta cristal. Condições experimentais: pH = 2,0; temperatura = 25 °C; dosagem de adsorvente = 0,5 g L ⁻¹ ; volume = 100 mL; concentração inicial do corante = 100, 200 e 300 mg L ⁻¹	53
Figura 9: Curvas de equilíbrio para a adsorção do corante azul de metileno. Condições experimentais: pH = 2,0; temperaturas = 25, 35, 45 e 55 °C; dosagem de adsorvente = 2 g L ⁻¹ ; volume de solução = 100 mL.....	56
Figura 10: Curvas de equilíbrio para a adsorção do corante violeta cristal. Condições experimentais: pH = 2,0; temperaturas = 25, 35, 45 e 55°C; dosagem de adsorvente = 0,5 g L ⁻¹ ; volume de solução = 100 mL.....	56

Figura 11: Espectros UV-Vis do efluente simulado antes e após o tratamento com o adsorvente, nas seguintes condições: 2 g de casca de noz pecã, temperatura ambiente (25 °C) e agitação por 1 h..... 58

ARTIGO II

Figure 1 XRD pattern of the PCH biosorbent.....	66
Figure 2 FT-IR spectrum of PCH biosorbent.	67
Figure 3 SEM images of the PCH biosorbent	67
Figure 4 Effect of biosorbent dosage on the biosorption of CV and MB dyes by PCH ($C_o=100 \text{ mg L}^{-1}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=4 \text{ h}$, $V=100 \text{ mL}$, $\text{pH}=6.5$ and stirring rate=200 rpm).	68
Figure 5 Effect of initial pH on the biosorption of CV and MB dyes by PCH ($C_o=100 \text{ mg L}^{-1}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=1 \text{ h}$, $V=100 \text{ mL}$, biosorbent dosage= 0.5 g L^{-1} and stirring rate=200 rpm.	69
Figure 6 Biosorption kinetic curves of CV and MB on PCH biosorbent.....	70
Figure 7 Biosorption equilibrium curves of CV and MB on PCH biosorbent.	72
Figure 8 Visible spectra of textile effluents before and after the biosorption with PCH.	75

ARTIGO III

Fig. 1 Three-dimensional chemical structure of Procion Red dye obtained by ChemBio 3D Ultra version 11.0.....	82
Fig. 2 H ₂ SO ₄ -treated avocado shells (AS-H ₂ SO ₄) (a) and HNO ₃ -treated avocado shells (AS-HNO ₃) (b)	83
Fig. 3 FT-IR spectra of raw avocado shells, AS-H ₂ SO ₄ and AS-HNO ₃	88
Fig. 4 XRD patterns of raw avocado shells, AS-H ₂ SO ₄ and AS-HNO ₃	89
Fig. 5 SEM images of raw avocado shells (a, b), AS-H ₂ SO ₄ (c, d), and AS-HNO ₃ (e, f).....	90
Fig. 6 EDS spectra of raw avocado shells (a), AS-H ₂ SO ₄ (b), and AS-HNO ₃ (c).....	91
Fig. 7 Adsorbent dosage effect on the adsorption capacity and dye removal percentage. a, b AS-H ₂ SO ₄ . c, d AS-HNO ₃ . ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 100, 200, \text{ and } 300 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 6.5$).....	93
Fig. 8 pH effect on the PR adsorption by AS-H ₂ SO ₄ and AS-HNO ₃ ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, adsorbent dosage = 0.3 g L^{-1} , and $T = 298 \text{ K}$).....	94
Fig. 9 Kinetic curves for the PR adsorption onto a AS-H ₂ SO ₄ and b AS-HNO ₃ ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0=100, 200, \text{ and } 300 \text{ mg L}^{-1}$, adsorbent dosage = 0.3 g L^{-1} , $\text{pH} = 6.5$, and $T = 298 \text{ K}$)	95
Fig. 10 Isotherm curves for the PR adsorption onto a AS-H ₂ SO ₄ and b AS-HNO ₃ ($V = 100 \text{ mL}$, adsorbent dosage = 0.3 g L^{-1} and $\text{pH} = 6.5$)	98
Fig. 11 Visible spectra of untreated and treated dye house effluent. a AS- H ₂ SO ₄ . b AS- HNO ₃	102

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1 Composição fitoquímica da amêndoa e da casca da Castanha do Pará.....	18
Tabela 2 Composição fitoquímica da amêndoa, e da casca de Nóz pecã.	21
Tabela 3 Resultado do teor de nutrientes da casca e polpa do abacate.....	25

CAPÍTULO 3

3.1 ARTIGO I

Tabela 1: Composição química do efluente sintético.	47
Tabela 2: Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno.....	54
Tabela 3: Parâmetros cinéticos da adsorção do violeta cristal	55
Tabela 4: Parâmetros de equilíbrio para a adsorção do azul de metileno na casca de noz pecã.	57
Tabela 5: Parâmetros de equilíbrio para a adsorção do violeta cristal na casca de noz pecã.	57

3.2 ARTIGO II

Table 1 Chemical composition of the simulated textile effluent from the dyeing step. 65	
Table 2 Kinetic parameters for the biosorption of CV on PCH.....	71
Table 3 Kinetic parameters for the biosorption of MB on PCH.	71
Table 4 Isotherm parameters for CV biosorption onto PCH.	73
Table 5 Isotherm parameters for MB biosorption onto PCH.	74
Table 6 Comparison between the maximum biosorption capacities (q_{max}) of several materials used to remove CV and MB dyes from aqueous solutions.	74

3.3 ARTIGO III

Table 1 Composition of the simulated dye house effluent	87
Table 2 Kinetic parameters for the Procion Red adsorption onto AS– H ₂ SO ₄	96
Table 3 Kinetic parameters for the Procion Red adsorption onto AS– HNO ₃	97
Table 4 Isotherm parameters for Procion Red adsorption onto AS–H ₂ SO ₄ adsorbent ..	99
Table 5 Isotherm parameters for Procion Red adsorption onto AS– HNO ₃ adsorbent	100
Table 6 Thermodynamic parameters for Procion Red adsorption onto AS–H ₂ SO ₄ and AS HNO ₃	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

P	Número de parâmetros
N	Número de pontos
n_f	Intensidade de adsorção
M	Massa do adsorvente (g)
E	Energia livre de adsorção (kJ mol^{-1})
C_0	Concentração inicial de corante (mg L^{-1})
C_e	Concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1})
B	Taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
a_R	Constante de Redlich-Peterson (L mg^{-1}) ^{β}
k_n	Coefficiente cinético de ordem n (min^{-1})
q_m	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir (mg g^{-1})
k_S	Coefficiente cinético de Sips (min^{-1})
k_2	Coefficiente cinético de Pseudo-segunda ordem (min^{-1})
k_1	Coefficiente cinético de Pseudo-primeira ordem (min^{-1})
q_1	Capacidade de adsorção do modelo de Pseudo-primeira ordem (mg g^{-1})
q_2	Capacidade de adsorção do modelo de Pseudo-segunda ordem (mg g^{-1})
b	Taxa inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
a	Extensão da cobertura da superfície do adsorvente (g mg^{-1})
n_{AV}	Intensidade de adsorção obtida pelo modelo de Avrami
k_{AV}	Constante de Avrami
q_{AV}	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo de Avrami (mg g^{-1})
m_S	Taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
q_n	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo de ordem n (mg g^{-1})
$q_{e \text{ obs}}$	Valor observado da capacidade de adsorção (mg g^{-1})
q_2	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo (mg g^{-1})
q_e	Capacidade de adsorção (mg g^{-1})
t	Tempo (min)
T	Temperatura (K)
V	Volume de solução (L)
ε	Potencial de adsorção
β	Expoente do modelo de Redlich-Peterson
α	Coefficiente de partição sólido líquido
k_{R-P}	Constante de Redlich-Peterson
R^2	Coefficiente de determinação
R^2_{adj}	Coefficiente de determinação ajustado
q_{mS}	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo de Sips (mg g^{-1})
k_D	Constante de equilíbrio termodinâmico (L mg^{-1})
k_L	Constante de Langmuir (L mg^{-1})
k_F	Constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)
ΔS^0	Entropia de adsorção ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
ΔG^0	Energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH^0	Entalpia de adsorção (kJ mol^{-1})
DRX	Difração de raios-X (XRD)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica por varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	JUSTIFICATIVA	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2.2.1	Estrutura da Tese	4
3	REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1	TEORIA DE ADSORÇÃO	5
3.2	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	6
3.3	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	8
3.4	INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO ADSORVENTE.....	9
3.5	INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO ADSORBATO.....	10
3.6	INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS E DOS PARÂMETROS DA SOLUÇÃO.....	10
3.7	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	11
3.7.1	Mecanismos de adsorção	14
3.8	REAPROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DOS RESÍDUOS DE ORIGEM VEGETAL 15	
3.8.1	Castanha do pará	16
3.8.2	Noz pecã	19
3.8.3	Abacate	23
3.9	CORANTES.....	25
4	REFERÊNCIAS	31
5	RESULTADOS	41
5.1	ARTIGO I: VALORIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DA NOZ PECÃ (CARYA ILLINOENSIS) COMO ADSORVENTE DOS CORANTES AZUL DE METILENO E VIOLETA CRISTAL.....	43
5.2	ARTIGO II: BIOSORPTION OF CATIONIC DYES BY PARÁ CHESTNUT HUSK (BERTHOLLETIA EXCELSA).....	61
5.3	ARTIGO III: REMOVAL OF PROCION RED DYE FROM COLORED EFFLUENTS USING H ₂ SO ₄ /HNO ₃ TREATED AVOCADO SHELLS (PERSEA AMERICANA) AS ADSORBENT.....	79
6	CONCLUSÕES	111

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Diversos setores agroindustriais e de alimentos produzem grandes quantidades de resíduos sólidos, que, por sua vez, podem constituir sérios problemas de disposição final e possuir potencial poluente. Esses resíduos são provenientes do beneficiamento do produto de culturas como: cana de açúcar, arroz, moringa, pinus, pinhão, castanha de caju, castanha do para, açaí, muitas dessas já consolidadas no mercado e outras ainda em expansão (PINTO et al., 2006).

Os sistemas agroindustriais sustentáveis têm procurado diferentes destinos para estes resíduos, tais como alimentação animal e geração de energia e, mais recentemente, diversos trabalhos apresentam resultados promissores quanto ao seu uso na descontaminação de ambientes aquáticos como, por exemplo, casca de arroz (TARLEY e ARRUDA, 2004), palha de trigo (DANG et al., 2009), biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) (GONÇALVES Jr. et al., 2009), bagaço de cana (DOS SANTOS et al., 2010), casca de amendoim (GEORGIN et al., 2016), torta de Moringa oleifera L. (GONÇALVES Jr. et al., 2013; MENHEGEL et al., 2013), torta de Crambe abyssinica H. (RUBIO et al., 2013a; RUBIO et al., 2013b) casca de *Pinus elliottii* (GONÇALVES Jr. et al., 2012; STREY et al., 2013), resíduos da indústria da mandioca (SCHWANTES et al., 2013) e biomassa de Pinhão manso (*Jatropha curcas*) (NACKE et al., 2013).

Outro problema preocupante é a contaminação em ambientes aquáticos devido à abundância e persistências de corantes ou agrotóxicos, e subsequente acumulação em habitats aquáticos, microorganismos, na flora e fauna aquática, que, por sua vez, podem entrar na cadeia alimentar e provocar efeitos significativos sobre a saúde humana no longo prazo (CABUKDHARA e NEMA, 2012).

De acordo com Ahmaruzzaman, (2011) a remoção de contaminantes de águas residuais de forma eficiente tornou-se uma questão importante hoje. Alguns métodos como precipitação, seguido de coagulação, ou filtração por membrana, tem sido utilizado para a remoção de corantes de água. No entanto, o uso de tratamentos mais específicos na remoção de corantes torna-se uma alternativa viável e econômica. Dentre os diversos métodos, o processo de

adsorção é um dos métodos eficazes e de fácil aplicação, bastante utilizado na remoção de corantes industriais.

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Trata-se de um fenômeno complexo que é dependente da superfície e natureza do adsorvente, adsorbato, suas interações e condições da solução (SUZUKI, 1990).

Em geral, para um adsorvente poder ser caracterizado como "de baixo custo", requer que seja de natureza abundante e fácil obtenção, ou seja, um subproduto/resíduo de uma indústria, necessitando de pouco processo para ser utilizado. Normalmente para se obter uma grande capacidade de adsorção os adsorventes precisam passar por processos químicos ou físicos o que encarece o seu valor. Materiais naturais ou determinados resíduos de operação industrial ou agrícola são algumas fontes de adsorventes de baixo custo, geralmente, estes materiais são localmente e facilmente disponíveis em grandes quantidades (MOHAN e PITTMAN Jr., 2007).

Nesse sentido, a proposta do presente trabalho foi utilizar cascas de Castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*), Noz pecã (*Carya illinoensis*) e Abacate (*Persea americana*), esta tratada quimicamente, visando verificar a eficiência desses biossorventes na remoção dos corantes azul de metileno, violeta cristal e vermelho reativo (RR141). As amostras foram caracterizadas por meio de técnicas diferentes e testadas na remoção dos poluentes. Para isto foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a técnica de infravermelho com transformação de Fourier (FTIR), e a técnica de difração de raios X (DRX). Modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem, Elovich, Ordem n e Avrami foram utilizados para estudos de cinética de adsorção. O equilíbrio de adsorção foi avaliado por meio de modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson e Sips, e a análise dos parâmetros termodinâmicos com o biossorvente formado a partir da casca do abacate. Finalizando, com a simulação de resíduos industriais têxteis, visando testar a capacidade dos biossorventes mediante os efluentes reais.

2 JUSTIFICATIVA

Uma grande preocupação das indústrias é à disposição de resíduos líquidos e sólidos provenientes do processamento das matérias primas. Muitas indústrias utilizam uma grande quantidade de corantes em seus produtos e, em consequência disso, seus efluentes possuem estes compostos, que mesmo em pequenas quantidades, podem ser altamente tóxicos a saúde e prejudiciais ao ambiente.

Neste contexto, a adsorção é um processo alternativo para a remoção de corantes de efluentes, cujas pesquisas são bastante difundidas no mundo todo. Entretanto, até a presente data, não existem na literatura consultada, estudos que abordem de forma mais detalhada o uso de cascas de Noz pecã, Castanha do pará e Abacate como biossorventes para a remoção de corantes, o que mostra a importância deste estudo.

Outro fator que tem incentivado pesquisas de novos materiais biossorventes a partir de resíduos da agroindústria é o grande volume gerado nesses processamentos, e conseqüentemente o seu baixo custo. Com isso tem se evidenciado um grande número de trabalhos com biossorventes, em função do seu grande potencial em reter íons metálicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência dos biossorventes obtidos a partir de cascas de Castanha do pará (*Bertholletia excelsa*), Noz pecã (*Carya illinoensis*) e Abacate (*Persea americana*), ambos oriundos de resíduos da agroindústria, visando à remoção de corantes orgânicos em meio aquoso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar biossorventes obtidos a partir de cascas de Noz pecã, Castanha do pará e Abacate por meio das técnicas de FTIR, MEV e DRX;
- Comparar a eficiência de adsorção dos biossorventes, utilizando os corantes Azul de Metileno, Violeta Cristal e Vermelho Reativo 141, variando os seguintes parâmetros: massa, pH, temperatura e concentração;
- Determinar os parâmetros cinéticos por meio dos seguintes modelos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Ordem n e Avrami;

- Determinar o equilíbrio de adsorção por meio dos seguintes modelos de isothermas: Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson e Sips;
- Avaliar os parâmetros termodinâmicos do biossorvente formado a partir da casca do abacate;
- Testar a capacidade dos biossorventes mediante a simulação de efluentes têxteis reais;
- Contribuir com novas informações sobre as características e aplicações de novos materiais produzidos a partir de resíduos agroindustriais.

2.2.1 Estrutura da Tese

Esta Tese apresenta-se dividida em quatro capítulos. O primeiro capítulo descreve a relevância do assunto que foi tratado na tese, os objetivos gerais e específicos e ainda a estrutura em que se apresenta. O segundo capítulo contém a revisão bibliográfica onde está descrito a teoria e o mecanismo da adsorção, as isothermas e cinéticas de adsorção, a termodinâmica de adsorção, a influência da natureza do adsorvente e do adsorbato, a influência das condições operacionais e dos parâmetros da solução dos biossorventes, bem como as propriedades estruturais e químicas dos mesmos. O terceiro capítulo contém a metodologia utilizada e os resultados obtidos, apresentados na forma de três artigos já publicados. Por fim, o último capítulo no qual refere-se às conclusões gerais obtidas no trabalho.

CAPÍTULO 2

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo foram abordados temas pertinentes para uma boa compreensão e entendimento do texto como um todo. São vistos também assuntos como a teoria e as demais características da adsorção, além dos bioadsorventes estudados, as cascas de noz pecã, castanha do Pará e abacate, e os poluentes orgânicos, no caso os corantes industriais. Conceitos estes, necessários para o embasamento teórico das atividades que serão desenvolvidas ao longo do projeto.

3.1 TEORIA DE ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorbatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorbato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996). A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o meio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

Classificam-se os fenômenos adsorptivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque, neste processo, ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente

baixas e atingem rapidamente o equilíbrio (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990; RUTHVEN, 1997). A entalpia de adsorção para os processos que envolvem quimissorção estão na ordem de -40 a -800 kJ mol⁻¹, enquanto que para a adsorção física estes valores são na grandeza de unidades (CRINI e BADOT, 2008).

Em relação à remoção de corantes, a adsorção figura como um método alternativo, devido a sua facilidade de operação e eficiência em relação aos métodos convencionais, que são de alto custo ou tecnicamente complexos (DEMIRBAS, 2009). Além disso, é um método versátil que possui ampla faixa de aplicação e rentabilidade, principalmente quando são utilizados adsorventes de baixo custo. Geralmente, os processos de adsorção em sistemas descontínuos são estudados no que diz respeito a suas condições de equilíbrio, cinética, termodinâmica e mecanismos envolvidos, além da verificação dos fatores que afetam o processo (CRINI e BADOT, 2008).

Para o correto dimensionamento e compreensão de um sistema de adsorção, estudos devem ser realizados a fim de determinar os fatores que afetam o processo, os parâmetros de capacidade, velocidade, natureza e mecanismos da adsorção (KAVITHA e NAMASIVAYAN, 2007). Neste contexto, autores vêm desenvolvendo trabalhos para a adsorção de corantes específicos através de planejamentos experimentais fatoriais (DOTTO e PINTO, 2010), modelos de isotermas (PICCIN et al., 2009), modelos cinéticos (UZUN, 2006), modelos termodinâmicos (CESTARI et al., 2004) e mecanísticos (McKAY, 1986), buscando explicações mais detalhadas sobre o processo adsorptivo.

3.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção descrevem como os poluentes interagem com o material adsorvente e, portanto, são críticos para aperfeiçoar o uso de adsorventes. Além disso, através do estudo das isotermas de equilíbrio, é possível determinar a quantidade máxima de poluente que um determinado adsorvente pode remover em uma condição específica. A fim de melhorar o projeto de um sistema de adsorção para remover corantes de soluções, é importante estabelecer a correlação mais adequada para a curva de equilíbrio. Existem vários modelos disponíveis de isotermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, incluindo, Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, SIPs, Frumkin, Harkins-Jura, Liu, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich. Estas equações de

isotermas de equilíbrio são usadas para descrever dados experimentais de adsorção (CRINI e BADOT, 2008).

O modelo de isoterma de Langmuir foi proposto em 1918 para a adsorção de gases em superfícies metálicas. Este modelo assume que um adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção, e prevê o recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com $C_e \rightarrow \infty$) pode ser representada pela Equação 1 (ZHANG et al., 2010).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1)$$

onde q_m é a máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}), k_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), e q_e e C_e são a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}), respectivamente.

Outra característica essencial do modelo de isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L) de acordo com Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

Valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $R_L = 1$ indicam uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indicam que o processo é favorável e, R_L tendendo a 0 indica que o processo é irreversível (ANNADURAI et al., 2008).

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, onde a heterogeneidade é caracterizada pelo fator $1/n$ (Equação 3) (ZHANG et al., 2010).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde k_F é a constante de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] e $1/n$ o fator de heterogeneidade.

O modelo de isoterma de Sips combina com os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich (Equação 2 e 3), aqui apresentado pela equação 4:

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_s C_e^{1/n_s}}{1 + K_s C_e^{1/n_s}} \quad (4)$$

na qual K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips (mg L^{-1})^{-1/n_s} e Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), e n_s é o expoente de Sips (adimensional). Em baixas concentrações de adsorbato esse modelo assume a forma de Freundlich, enquanto que em altas concentrações assume a forma de adsorção de Langmuir em monocamadas (VAGHETTI, 2009).

O modelo Redlich-Peterson (Equação 5) incorpora três parâmetros em uma isoterma empírica. Este modelo combina elementos do modelo de Langmuir e de Freundlich, e o mecanismo de adsorção é um híbrido e não segue adsorção de monocamada ideal (CHEUNG et al., 2009).

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (5)$$

onde k_R e a_R são as constantes de Redlich-Peterson, (L mg^{-1}) e (L mg^{-1})^β, respectivamente) e β é o coeficiente de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1.

3.3 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A termodinâmica de adsorção é determinada usando os coeficientes de equilíbrio termodinâmicos, obtidos em diferentes temperaturas e concentrações, com o objetivo de verificar possíveis mecanismos de adsorção. As características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia de adsorção (ΔH) e entropia de adsorção (ΔS). Estes valores indicam se o processo é espontâneo e endotérmico ou exotérmico e oferecem informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (ELWAKEEL, 2009). De acordo com a termodinâmica, ΔG pode ser calculado através de Equação 6:

$$\Delta G = -RT \ln k_D \quad (6)$$

onde k_D é a constante de equilíbrio termodinâmico ($L\ mg^{-1}$), que pode ser obtida plotando C_e/q_e versus C_e e extrapolando C_e para zero.

De acordo com a termodinâmica, a Energia Livre de Gibbs corresponde à diferença entre a entalpia de adsorção (ΔH) e a entropia de adsorção (ΔS), a uma temperatura constante. Desta maneira, aplicando este conceito à Equação 6, os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS podem ser determinados através do gráfico de Van't Hoff's, ajustando os dados à Equação 7 e obtendo-se um coeficiente angular $\Delta H/RT$ e uma intercepção $\Delta S/R$ (ELWAKEEL, 2009):

$$\ln k_D = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

onde R é a constante universal dos gases ($8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

3.4 INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO ADSORVENTE

A natureza química e física do adsorvente, bem como o modo de preparação (caso tenham sido utilizados métodos de ativação química ou física), pode afetar de forma significativa estrutura química do material adsorvente e o processo de adsorção (CRUZ JUNIOR, 2010). Adsorventes distintos podem apresentar diferentes grupos funcionais em sua superfície e a forma de ativação pode auxiliar na formação de outros novos grupos na superfície do adsorvente, estes grupos funcionais e seu caráter ácido/básico tem papel relevante na interação entre as moléculas presentes na superfície sólida e o adsorbato. O tamanho dos poros na superfície também é modificado após o processo de ativação, física ou química, aumentando a área superficial e facilitando a dispersão do adsorbato sobre a superfície do adsorvente auxiliando a adsorção (SCHNEIDER, 2008).

Ruthven (1984) afirma que existem diferenças entre os adsorventes tradicionais como sílica gel, carvão e alumina ativados e os de tecnologia moderna, como zeólitas e alumínio silicatos cristalizados. Nos adsorventes tradicionais existe uma distribuição no tamanho do poro, este controlado pelo processo de fabricação, enquanto nas zeólitas o tamanho do poro é definido pela estrutura cristalina, portanto de tamanho único. Essa diferença produz propriedades distintas no processo de adsorção.

Para um sólido adsorvente, as taxas de adsorção e dessorção em seus poros são geralmente controladas pelo transporte de massa para dentro do poro. Visto que existe quase nenhum fluxo de massa dentro do poro, é conveniente considerar que o transporte dessa

partícula é feito de maneira difusiva e a correlação entre os dados cinéticos em termos da difusividade pode ser definido de acordo com a equação de Fick (RUTHVEN, 1984).

3.5 INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO ADSORBATO

O tamanho e a massa molecular, polaridade e hidrofobicidade, solubilidade do adsorbato no solvente utilizado, além da acidez ou basicidade, que é determinado pelo grupo funcional da molécula, podem afetar a capacidade de adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente (LÁSZLÓ et al., 2005).

Nuray Yiuldiuz et al., (2001), estudaram a adsorção de hidroquinona e ácido benzóico sobre bentonita e verificaram que o ácido benzóico é mais adsorvido que a hidroquinona. Os autores atribuíram este fato à menor solubilidade do ácido benzóico em água. Além disso, a hidroquinona se oxida para 1,4 benzoquinona, e esse fato pode diminuir ou mascarar sua adsorção (SOLOMONS et al., 2001).

3.6 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS E DOS PARÂMETROS DA SOLUÇÃO

Os principais fatores que podem influenciar na adsorção são: a temperatura, polaridade do solvente, velocidade da agitação, relação sólido/líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorbato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente (HAGHSERESHT et al., 2002).

Dursun e Kalayci (2005), estudaram o efeito do pH da solução na adsorção de fenol sobre onto chin e observaram que a adsorção é favorecida em meios ácidos ($\text{pH} < 7$), pois a superfície deste adsorvente é básica e, em altos valores de pH's, ocorre a dissociação do fenol ($\text{pH} < 8$), logo a adsorção é prejudicada.

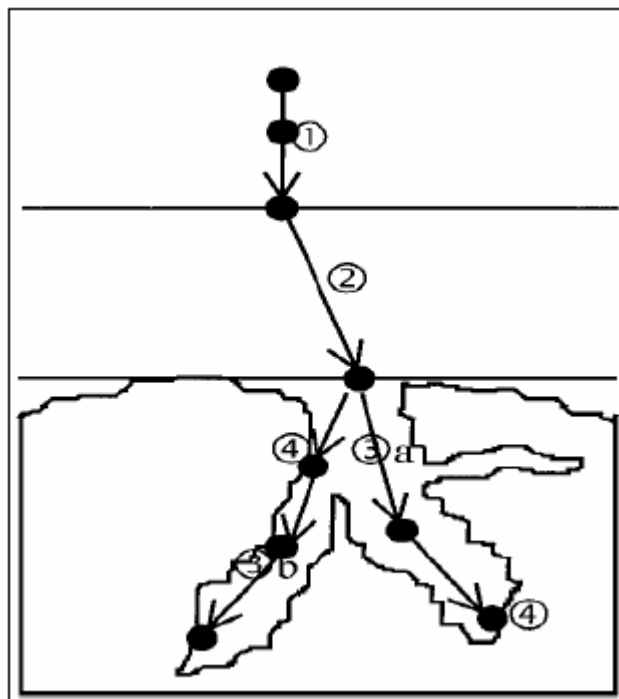
Roostaei e Tezel (2003) estudaram a adsorção de fenol em diferentes tamanhos de partículas de adsorvente (Hisiv 1000) e em diferentes temperaturas da solução (25, 40 e 55°C), verificando que diminuindo o tamanho das partículas a adsorção é favorecida, devido à facilitação à difusão das moléculas de fenol e o aumento da área de contato. Em relação às diferentes temperaturas da solução, os autores observaram que aumentando a temperatura, a quantidade de fenol adsorvido diminui, o que indica que a adsorção de fenol sobre HiSiv 1000 é um processo exotérmico.

Há uma multiplicidade de estudos realizados buscando padrões de adsorção com maior eficiência, buscando condições térmicas e cinéticas que viabilize um alto rendimento no processo de adsorção (SCHNEIDER, 2008).

3.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética do fenômeno de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas, (Figura 1): Transporte no meio da solução envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorbato) através do meio aquoso para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente; Transporte por difusão através da camada limite corresponde ao transporte do adsorbato por difusão através da camada limite (Potencial Zeta), até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa); Transporte através dos poros envolve o transporte do adsorbato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna); Adsorção, ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação (GUPTA, 2006). A dessorção ocorre no sentido inverso destas quatro etapas.

Figura 1– As quatro etapas do fenômeno de adsorção



Fonte: Weber e Smith (1987).

A cinética da adsorção é importante já que controla a eficiência do processo. Segundo Gupta (2006) existem diferentes modelos nos quais se pode ajustar a dados do processo de adsorção com relação ao tempo. Entre os principais e mais usados temos modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

Atualmente, o modelo de pseudo-primeira ordem, Equação (8), tem sido amplamente utilizado para sistemas de adsorção, pois permite a representação dos dados experimentais para grande parte dos sistemas adsorvente/adsorbato (VALDIVELAN e KUMAR, 2005).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (8)$$

onde, k_1 é a constante que representava a capacidade de adsorção (min^{-1}), q é a quantidade de corante adsorvido (mg/g^{-1}) variando com o tempo t e q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg/g^{-1}). Resolvendo a equação 8 por variáveis separáveis com os limites $0 < t < t$ e $0 < q < q_e$, temos a equação 9:

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (9)$$

Os dados cinéticos para o processo de adsorção podem ser representados pela equação que descreve o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, Equação (10), embora este modelo não tenha um significado físico, se ajusta a vários sistemas. A equação que descreve o modelo segue (VALDIVELAN e KUMAR, 2005; GÓMES et al., 2007).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (10)$$

onde, k_2 representa a constante da taxa de adsorção (g/mg min), q é a quantidade de corante adsorvido (mg/g) em um tempo t e q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg/g).

Integrando a Equação (10) e aplicando as condições de contorno $t=0$ e $q=0$, $t=t$ e $q=q_e$, tem-se a Equação (11):

$$q = \frac{(q_e)^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (11)$$

A constante k_2 é utilizada para calcular a taxa inicial de adsorção (h), onde h é expresso em (mg/g.min), em tempo tendendo a zero (FERNANDEZ et al., 1995):

$$h = k_2(q_e)^2 \quad (12)$$

Uma alternativa aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem é o modelo de ordem n (LIU, 2008; CARDOSO et al., 2012). Para este modelo, o processo de adsorção na superfície do adsorvente é dependente da taxa de velocidade (LIU, 2008). O modelo de ordem n pode ser descrito Pela Eq. (13) (FARKAS et al., 2012):

$$q_t = q_n - \frac{q_n}{\left[k_n (q_n)^{n-1} t^{(n-1)+1} \right]^{1/(n-1)}} \quad (13)$$

sendo, q_n a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹), k_n a constante de velocidade (min⁻¹(g mg⁻¹)ⁿ⁻¹) e n é a reação de adsorção a fim de determinar a concentração efetiva da adsorção nos locais disponíveis na superfície do adsorvente.

Quando os processos de biossorção envolvem quimiossorção em superfície sólida e a taxa de biossorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, o modelo de Elovich (ELOVICH, 1957) é um dos mais usados. O modelo de Elovich é apresentado na Equação (14) (WU et al., 2009):

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1+abt) \quad (14)$$

onde, a é a taxa inicial devido (dq/dt)= a , quando $q_t=0$ (mg g⁻¹ min⁻¹) e b é a constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg⁻¹) que indica e extensão da cobertura da superfície (WU et al., 2009).

Alguns modelos semi-empíricos, como por exemplo, o modelo de Avrami (AVRAMI, 1939) também são bastante utilizados a fim de elucidar o processo de biossorção (LOPES et al., 2003; CESTARI et al., 2004; MANE et al., 2007; CARDOSO et al., 2011b; DOTTO et al., 2012c; TANG et al., 2012). O modelo cinético de ordem fracionária foi proposto por Avrami

em 1939, baseado em uma cinética de decomposição térmica (LOPES *et al.*, 2003). Este modelo é uma alternativa aos modelos de reação e, pode ser representado pela Equação 15:

$$q_t = q_{AV} (1 - \exp(-k_{AV} t)^{n_{AV}}) \quad (15)$$

onde, k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}), q_{AV} é a capacidade teórica de bioadsorção de Avrami (mg g^{-1}) e n é o expoente fracionário que pode ser relacionado com o mecanismo de bioadsorção (LOPES *et al.*, 2003).

3.7.1 Mecanismos de adsorção

A partir de uma perspectiva para interpretar os dados experimentais, a previsão da etapa limitante é fator importante a ser considerado no processo de adsorção (SARKAR *et al.*, 2003). Embora estudos de cinética e equilíbrio ajudem a identificar o processo de adsorção, é necessário prever os mecanismos de adsorção.

Geralmente, usa-se modelos cinéticos diferenciais, como pseudo-primeira e segunda ordem para prever o mecanismo que envolve o processo de adsorção, embora diversos modelos cinéticos possam ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente (SARKAR *et al.*, 2003).

Para um processo de adsorção sólido-líquido, a transferência de soluto é normalmente caracterizada por uma transferência de massa externa (difusão na camada limite) ou difusão intrapartícula ou ambos. A dinâmica de adsorção pode ser descrita por três etapas consecutivas, que são as seguintes (CHOONG *et al.*, 2006): transporte de soluto da solução através do filme líquido para a superfície externa do adsorvente, difusão do soluto no poro do adsorvente e adsorção de soluto sobre a superfície no interior dos poros do adsorvente.

A velocidade com que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente depende das características físico-químicas do adsorbato (natureza, peso molecular, solubilidade), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). Quanto maior for a molécula do adsorbato, menores serão a velocidade e a taxa de difusão, reduzindo a capacidade de adsorção. Porém, quanto menor o tamanho da partícula adsorvente, maior será a taxa de adsorção no sistema, devido ao aumento da área de superfície. Assim, a partir da análise cinética, a velocidade de adsorção do corante, a qual determina o

tempo necessário para a conclusão da reação de adsorção, pode ser estabelecida (DOTTO; COSTA; PINTO, 2013).

O processo de adsorção pode ocorrer de forma endotérmica através da absorção da energia disponível no meio, ou exotérmica, havendo a liberação de energia durante a aderência à superfície do adsorvente. O aumento da temperatura no sistema faz com que a agitação da reação das espécies presentes aumente, dificultando a fixação dessas no substrato (BONIOLO, 2008).

3.8 REAPROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DOS RESÍDUOS DE ORIGEM VEGETAL

O Brasil apresenta grande potencial agrícola, o que implica na geração de um volume de resíduos que, na maioria das vezes, é simplesmente descartado, fato que também pode justificar um desequilíbrio ambiental. Os resíduos agroindustriais são gerados no processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, produção de açúcar e álcool, dentre outros, nos quais a produção, geralmente, é condicionada pela maturidade da cultura ou oferta da matéria-prima. Nos últimos anos, inúmeras investigações foram reportadas utilizando resíduos industriais ou agrícolas como adsorventes e os dados mostram que os mesmos apresentam capacidade de adsorção bastante relevante (CHOWDHURY et al., 2011).

Desse modo, a utilização desses resíduos de origem vegetal como materiais adsorventes permite agregar valor aos resíduos gerados. Dentre eles, pode-se destacar a utilização de casca de laranja, casca de banana, sementes de ameixa, bagaço da maçã, palha de trigo, serragem, fibra de coco, cana de açúcar e pó de bambu, dentre outros (RAFATULLAH et al., 2010).

Tais materiais são constituídos, principalmente, por macromoléculas, como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas e pectina, constituídas por grupos funcionais tais como: tiol (SH); sulfato (OSO_3H); carbonila ($\text{C}=\text{O}$); carboxil (COOH); amina (NH_2); amida (CONH_2); hidroxil (OH) e fosfato (OPO_3H_2), entre outros que são definidos como os principais sítios ativos para adsorção (DEMIRBAS, 2008).

Neste contexto, a necessidade de reduzir custos com adsorventes comerciais empregando-se resíduos de origem vegetal como biossorventes para a remoção de corantes dos efluentes industriais constitui uma decisão bastante vantajosa em busca do desenvolvimento sustentável (ROSA, 2011). Dentre os materiais que podem ser empregados na remoção de corantes, as cascas de Noz pecã, Castanha do pará e Abacate podem ser interessantes, pois

ambas têm importância notável no setor econômico, além de ocasionar elevada quantidade de resíduos, gerados no processamento da retirada das sementes e da polpa no caso do abacate.

3.8.1 Castanha do pará

A Castanheira do Brasil (*Bertholletia excelsa*) ou Castanha do pará, é originária da região Amazônica (SOUZA; MENEZES, 2004), sendo uma espécie arbórea de grande porte, da família das lecitidáceas, cujo caule, de casca escura, é liso e desprovido de ramos até a fronde. As flores são grandes e alvas, os frutos são esféricos, com 12 a 25 sementes e a planta pode chegar a 50 metros de altura (SOUZA, 2006).

A castanheira e suas partes possuem várias aplicações. Os frutos são usados como combustível ou na confecção de objetos (artesanato). A amêndoa é o principal produto, alimento rico em proteínas, lipídios e vitaminas, consumida in natura (sem ser processada), ou usada para extração de óleo. A Castanha do pará também desponta como fonte de energia renovável. Cada fruto pesa entre 0,5 kg e 1,5 kg e possui uma casca grossa, que serve como proteção às sementes. O ouriço é utilizado como lenha, em usinas térmicas e caldeiras, em forma de briquete. Ele também é utilizado para fabricar "aço verde" nas indústrias siderúrgicas, chamado assim porque, para a queima, se utiliza apenas combustível de biomassa. Apesar de apresentar um grande potencial energético, o uso desta matéria-prima é incipiente no Brasil, segundo o Cenbio, devido à pulverização da produção (SOUZA, 2006).

Do resíduo da extração do óleo obtém-se torta ou farelo, usado como misturas em farinhas ou rações. O "leite" de castanha possui grande valor na culinária regional. A madeira possui boas propriedades, sendo indicada para reflorestamento e empregada tanto na construção civil como naval (SEBRAE, 2016).

O beneficiamento das castanhas pode ou não ser feito. As castanhas com casca podem ser vendidas desidratadas, semidesidratadas ou a granel (sem beneficiamento). As castanhas sem casca (amêndoas) são obtidas quebrando-se manualmente e podem ser vendidas com ou sem película. Devido ao formato irregular, há uma grande porcentagem de quebra, de aproximadamente 10 %. Geralmente, apenas 60 % das castanhas são perfeitas e a utilização dessa quantidade, bem como parte da produção na forma de subprodutos, é alternativa para o aproveitamento dessa matéria-prima de alto valor agroindustrial. Sua madeira é moderadamente pesada, macia ao corte, textura média, superfície sem brilho e lisa ao tato. Pode também ser considerada como boa fonte de celulose (SEBRAE, 2016).

A exploração de exemplares nativos é proibida por lei, mas o que não impede seu plantio com a finalidade de reflorestamento tanto em plantios puros (solteiro) quanto em sistemas consorciados. O óleo obtido da castanha tem uma composição muito parecida com a do óleo de gergelim e possui amplas aplicações na indústria de cosméticos. Além de aumentar a hidratação da pele, é usado em repositores faciais, pós-barba e produtos anti-idade. Utilizado, também, na fabricação de produtos para tratamento capilar como cremes, loções, xampus, condicionadores, sabonetes, entre outros. A torta, resíduo resultante do esmagamento e extração do óleo, apresenta inúmeras possibilidades de aplicação, visando o enriquecimento de uma grande variedade de grupos de alimentos, tais como: produtos para panificação, bebidas, embutidos, farinhas, leites, cereais, snacks, salgados, doces, sorvetes, chocolates, biscoitos, bombons e muitos outros (SEBRAE, 2016).

A Castanha do pará é um alimento pouco presente no dia a dia da grande maioria da população, principalmente a presente no Sul do país, mas seu potencial preventivo faz verdadeiros milagres, como o retardamento do envelhecimento, a prevenção de doenças cardiovasculares, e a prevenção na ocorrência de células cancerígenas. Os especialistas indicam o consumo de uma unidade por dia, suficiente para suprir a necessidade de selênio que o corpo humano precisa. O excesso pode causar intoxicação e provocar problemas digestivos. O selênio é um mineral responsável por combater os radicais livres, estimular a glândula tireóide na produção de hormônios além de melhorar o sistema imunológico. Poucos alimentos são ricos nessa substância, por isso a Castanha do pará é um rico alimento quando se pensa em selênio (RYAN et. al., 2006).

A Tabela 1 apresenta a porcentagem de cada composto presente na amêndoa e na casca da Castanha do pará.

Tabela 1 Composição fitoquímica da amêndoa e da casca da Castanha do pará.

Composição Fitoquímica	Amêndoa	Composição Fitoquímica	Casca
Lipídios	67,3 %	Fibras	55,2 %
Proteínas	14,26 %	Carboidratos	31,8 %
Carboidratos	3,42 %	Umidade	15,7 %
Fibras totais	8,02 %	Proteínas	2,7 %
Umidade	3,13 %	Minerais	1,63 %
Cinzas	3,84 %	Cinzas	1,5 %
Selênio	204 mg/kg	Valor calórico	415 Kcal/100g

Fonte: Modificado de BONELLI et al., 2001; SOUZA et al., 2004.

O consumo desta amêndoa no mercado interno é muito pequeno, estimando-se que seja apenas 1 % da sua produção. A maior parte é exportada in natura, para os países da Europa (Alemanha e Inglaterra) e América do Norte (Estados Unidos) (SOUZA e MENEZES, 2004). A produção anual nas últimas décadas na floresta Amazônica foi de 30.000 toneladas, gerando uma quantidade enorme de cascas como resíduos. Assim, buscando encontrar alternativas para a utilização deste resíduo tem sido estudado o seu aproveitamento na fabricação de tijolos (BRITO et al., 2015).

A exploração extrativista da Castanha do pará é uma das principais atividades econômicas da região Amazônica. Em 2012, a extração dessa amêndoa foi de 38.805 toneladas. Os principais estados produtores foram o Acre (14.088 ton), o Amazonas (10.478 ton) e o Pará (10.449 ton). Essa atividade representou 96 % do extrativismo vegetal não madeireiro no norte do país, destinado principalmente a exportação in natura, com valor de produção de R\$ 68,4 milhões (IBGE, 2012).

De acordo com Homma (1996), todos os produtos extrativistas tendem a seguir o mesmo ciclo econômico, que consiste nas fases de expansão, estabilização, declínio e domesticação. Além disso, o autor diz que a Castanha do pará está atingindo a fase de estabilização, que é caracterizada pelo equilíbrio entre oferta e demanda em um ponto próximo à capacidade máxima possível de extração. Além disso, ele explica que os incentivos para uma extração mais eficiente do produto, ou medidas para proteger o processo de extração pode ser adaptada neste momento, a fim de retardar a fase de declínio.

Embora não seja um dos principais produtos exportados pelo Brasil, ou mesmo pela região norte do país, a Castanha do pará tem um grande impacto sobre a renda das comunidades que contam com sua extração como uma de suas principais atividades econômicas (SANTOS, SENA e ROCHA, 2010). Algumas medidas que podem melhorar a qualidade de vida e renda dessas populações são o emprego de políticas públicas adequadas, a organização dessas comunidades em associações cooperativas, formação e a sensibilização sobre o mercado, e fazer investimentos apropriados de recursos públicos na sua atividade econômica (NEWING e HARROP, 2000; STOIAN, 2004; SILVERTOWN, 2004).

Aliada a bem sucedida produção da Castanha do pará está associada a grande geração de resíduos sólidos em forma de cascas. Dessa forma, alternativas tem sido estudada para o reaproveitamento desse resíduo como fabricação de tijolos e remoção de corantes de efluente de indústria têxtil. Outra possibilidade pode ser a utilização dessa biomassa na adsorção de metais pesados em efluentes. As atividades agrícolas e industriais têm introduzido cargas significativas de metais tóxicos nos recursos hídricos por meio da lixiviação e lançamentos de efluentes com padrões inadequados que acarretam em impactos ambientais (BRITO et al., 2010).

Figura 2 – Castanha do pará (*bertholletia excelsa*), semente envolta pela casca dentro do fruto do castanheiro (A), e as sementes já coletadas envoltas pela casca (B).



Fonte: Tudo sobre plantas; Portal Amazônia (2013).

3.8.2 Noz pecã

A Nogueira pecã (*Carya illinoensis*) pertence à família Juglandaceae, trata-se um uma árvore de folhas caducas, que pode atingir grande porte, superando os 40 metros de altura, 40 metros de diâmetro de copa e 20 centímetros de circunferência de tronco. A longevidade pode superar os 200 anos, havendo quem diga que existem nogueiras nativas milenares. No Brasil, a

Nogueira pecã foi introduzida por volta de 1910 em algumas regiões distintas do país, pois apesar de ser originária de região temperada (sul dos Estados Unidos), adaptasse relativamente bem a outros solos, desde que não sejam rasos, excessivamente secos e sujeitos a longos períodos de alagamento, como é o caso das regiões subtropicais com solos profundos e férteis, como os latossolos vermelhos existentes principalmente no sul do Brasil. A parte aproveitável do fruto representa algo em torno de 40 e 60 %, sendo assim, é necessário em torno de 60 a 160 nozes para atingir o peso de 1 kg. As amêndoas normalmente são consumidas na forma in natura, em bolos, tortas, entre outros. A casca da Noz pecã é um subproduto de cor avermelhada intensa e de difícil degradação. Dessa forma, torna-se necessário encontrar uma utilidade para esse subproduto, que nesse trabalho vem a ser explorado como biossorvente (DIVINUT, 2008).

A Noz pecã, apresenta cerca de 45 % de sua massa como escudo, o qual é um resíduo do processamento industrial. Trata-se de um subproduto da agroindústria rico em fenóis, estes polifenóis possuem alta concentração de ácido gálico, ácido clorogênico, ácido p-hidroxibenzóico, epigallocatequina e epicatequina galato (PRADO et al., 2014). Devido à elevada concentração de polifenóis, o consumo da sua infusão está associado com a atividade antioxidante, diminuindo danos no fígado, redução do colesterol total e ação como agentes ansiolíticos naturais (MALIK et al., 2009; PRADO et al., 2014; RECKZIEGEL et al., 2011, MÜLLER et al., 2013). Além dos benefícios para a saúde humana, Prado et al., (2014) verificaram que a casca de noz pecã apresenta atividade antibacteriana contra bactérias Gram-positivas tais como, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Vibrio parahaemolyticus*. Por outro lado, os autores não observaram inibição quando a casca de noz pecã foi testada contra bactérias Gram-negativas tais como, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enterica*, e fungos tais como, *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Fusarium sp.* *Rhizopus sp.*, *Penicillium roquefortii* (PRADO et al., 2014).

As nozes são utilizadas em uma grande variedade de produtos alimentícios como saladas, sobremesas e como *snack*, podendo ser consumida crua, tostada, salgada ou ser revestida com açúcar ou mel. O fruto é comumente empregado em produtos de padaria, confeitaria, na decoração de *cookies*, bolos, tortas, e possui seu uso difundido nas indústrias lácteas adicionadas em sorvetes. A boa aceitação da Noz pecã no mercado consumidor se deve ao seu sabor e aroma agradável e a sua crocância. Além disso, refeições ricas em Noz pecã substituem parcialmente a farinha de trigo, além de aprimorar e finalizar produtos industrializados (SWINK, 1996).

O óleo da amêndoa da Noz pecã é combustível nutricional, e apesar do consumo pouco difundido, possui um mercado consumidor promissor, principalmente na Europa, devido as

suas qualidades nutricionais e características sensoriais de óleo gourmet. A obtenção do óleo resulta na produção da torta, que pode ser aproveitada na panificação e confeitaria e constitui uma fonte de nutrientes como lipídios e proteínas. A torta é comumente comercializada em potes de polipropileno ou a vácuo, em filmes de nylon polietileno com capacidades variadas (PRADO, 2008; ORO, 2007).

Além de ser amplamente usada na forma in natura e possuir um mercado promissor para o óleo e a torta, o processamento da Noz pecã resulta na obtenção de um volume relativamente grande de casca (40 a 50 % do volume total de nozes inteiras que chega até as indústrias) (WORLEY, 1994). Após a quebra da noz, essas cascas são diminuídas de tamanho, colocadas em embalagens plásticas de 100 gramas e comercializadas na forma de chá. Este produto é bastante comercializado pela população do sul do Brasil que atribui ao mesmo propriedades benéficas para a saúde, relacionadas provavelmente, a atividade antioxidante já avaliada em estudos anteriores (PRADO et al., 2009a; PRADO, 2008).

As nozes verdadeiras e as sementes comestíveis, como o amendoim e a amêndoa de baru, contêm teores elevados de lipídeos (cerca de 40 % a 60 %) e de proteínas (8 % a 20 %). Em relação à qualidade proteica, esses alimentos apresentam, de forma geral, um perfil de aminoácidos essenciais que atende a maior parte das necessidades de escolares e de adultos, com exceção dos aminoácidos lisina e dos sulfurados (metionina e cisteína) (VENKATACHALAM et al., 2006; TOGASHI et al., 1994; MÍGUELEZ et al., 2003). A Tabela a seguir ilustra os principais constituintes da casca, e da amêndoa deste fruto.

Tabela 2 Composição fitoquímica da amêndoa, e da casca de Nóz pecã.

Composição Fitoquímica	Amêndoa	Composição Fitoquímica	Casca
Lipídios	65-75 %	Fibras	48,6 %
Proteínas	9,9 %	Carboidratos	29,6 %
Carboidratos	7,8 %	Umidade	16,8 %
Fibras totais	7,8 %	Proteínas	2,2 %
Água	3,7 %	Minerais	1,44 %
Cinzas	1,4 %	Cinzas	0,05 %
Valor calórico	726,7 Kcal/100g	Valor calórico	331 Kcal/100g

Fonte: Modificado de ORO et al., 2008; PRADO et al., 2009a.

A amêndoa deste fruto é um produto de grande atratividade, logo, toda a produção tem um grande mercado consumidor. Segundo a Emater, 99 % da noz pecã consumida no Brasil é importada, o que reforça a necessidade de ampliar a área plantada. No Rio Grande do Sul, a área plantada praticamente dobrou em três anos, passando de 1,77 mil hectares em 2011 para 3,4 mil hectares em 2014, segundo dados mais recentes (EMATER, 2015). A média é de 700 novos hectares ao ano. Estes números consideram apenas produção comercial, diferentemente do IBGE que quantifica o cultivo total. Os preços da noz em casca também estão em alta, podendo custar até 8,00 reais o quilo.

A menor quantidade colhida no Rio Grande do Sul impacta diretamente no volume total do país, já que o Estado é responsável por 49 % da produção brasileira de noz pecã, ou seja, a metade, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). O cultivo concentrado é explicado pelo clima, já que a variedade precisa de frio para pleno desenvolvimento. Dependendo do tipo, necessita entre 300 a 500 horas por ano com temperaturas abaixo de 8°C e 7,2°C (EMBRAPA, 2012). Também há plantações em Santa Catarina, Paraná e em regiões serranas de São Paulo. A Figura 3 mostra o fruto contendo a semente, e a semente já sem a casca.

Figura 3 – Nogueira pecã (*Carya illinoensis*), fruto contendo as sementes (A), e as sementes já coletadas sem a presença da casca (B).



Paralelo 30; Excelência em Noz pecã (2016).

Fonte:

3.8.3 Abacate

O abacateiro (*Persea americana*) é uma árvore frutífera originária do continente americano, no Brasil foi introduzido em 1809, vindo da Guiana Francesa. Atualmente possui plantios comerciais em um grande número de países, com uma produção mundial de, aproximadamente, 3,3 milhões de toneladas, ocupando uma área de 407 mil ha. O maior produtor é o México, o Brasil ocupa o sexto lugar, com produção de 139 mil toneladas em área de 8,5 mil. A produção brasileira está distribuída principalmente pelas regiões Sudeste, Sul e Nordeste, sendo o estado de São Paulo o maior produtor, com 50,0 % do total nacional, seguido por Minas Gerais, que apresenta participação em torno de 20 %, Paraná (11,0 %), Rio Grande do Sul (5,0 %) e Ceará com 3,0 % (AGRIANUAL, 2012). Estudos econômicos têm mostrado a crescente exploração do cultivo do abacateiro em todo o mundo; a cultura é considerada a de menor risco comercial, devido à grande demanda tanto no mercado externo como no interno, explicada pelo maior consumo, advindo do menor custo do abacate e da divulgação dos benefícios do fruto para a saúde (VILELA et al., 2006).

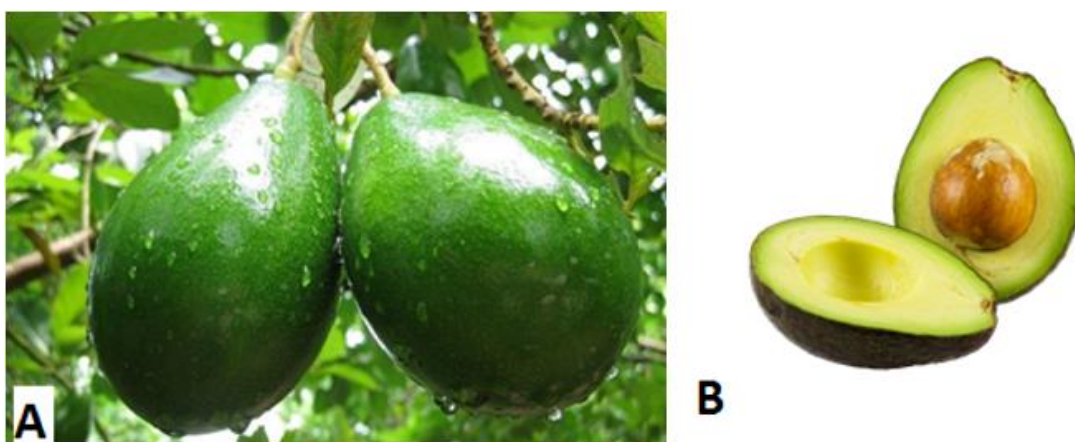
O abacate é o fruto do abacateiro, frutífera de grande porte, que pode alcançar cerca 20 metros de altura. Seu tronco é pouco reto, atingindo 1 metro de diâmetro aos 30 anos. A cascado caule e ramos é acinzentada, espessa, suberosa e recortada. Suas folhas são lustrosas, coriáceas, elípticas a lanceoladas e de cor verde-escura, com a página superior glabra e a inferior pubescente. O fruto é uma drupa piriforme ou ovoide, de casca de cor verde a marrom, e polpa cremosa, adocicada, de cor verde-oliva a creme. Os frutos são bastante grandes, chegando a pesar até um quilo, e contêm uma única semente, esférica e grande. Os frutos devem ser colhidos verdes, no pé e amadurecem lentamente (TÉLIZ, 2000).

A variedade de abacate Hass, destaca-se dentre as variedades de maior comercialização no mercado brasileiro, sendo de menor diâmetro, casca mais grossa, maior teor de lipídios, menor teor de água e, portanto, apresentando uma polpa mais consistente. Porém ainda a maior parte da sua produção é destinada ao mercado externo (DAIUTO et al., 2012).

O valor comercial e nutricional do abacate tem sido demonstrado por vários estudos na área de pós-colheita e processamento, tendo por objetivo a comercialização do fruto com suas qualidades preservadas, agregação de valor e novas formas de consumo. Os produtos de maior interesse comercial derivam da polpa de abacate, tais como óleo, polpas, guacamole, pastas, sopas e saladas. A polpa pode ser consumida crua, cozida ou em conservas. Ela geralmente é preparada em pratos salgados, mas também pode ser consumida esmagada ou batida com açúcar e leite, como sobremesa ou vitamina. O óleo de abacate possui alto valor comercial e é usado

principalmente pela indústria farmacêutica e de cosméticos. O aumento da produção mundial poderia permitir o seu refino e utilização para fins comestíveis, visto que na sua composição predomina o ácido oleico (TANGO; ANTUNES e FIGUIREDO citados por TANGO e TURATTI, 2008). A proporção de casca, polpa e semente presentes no Abacate é de, respectivamente, 28,13; 58,71 e 13,16 % (DAIUTO et al., 2012). A Figura 4 mostra o fruto envolto pela casca, e o fruto com um corte transversal, contendo a polpa e a semente.

Figura 4 – Abacate (*Persea americana*), fruto envolto pela casca (A), e o fruto com corte transversal ilustrando a polpa e a semente (B).



Fonte:

DAIUTO et al., 2012.

A casca do abacate pode ser considerada uma boa fonte de lipídeos, pois fornece 14 % da ingestão diária recomendada (IDR). Cascas de outras frutíferas, como por exemplo, abacaxi, tangerina e laranja são pobres em relação a esse nutriente, podendo ser utilizadas em dietas de redução de peso. Em relação às fibras, podemos considerar as cascas de abacate, tangerina, maracujá e abacaxi como boas fontes, regularizando as funções intestinais (GONDIM et al., 2005).

Comparando a casca com a polpa, podemos verificar que a casca analisada apresenta maior quantidade de nutrientes se for comparado com a sua parte comestível. O teor de lipídeos concentra-se maior parte na polpa da fruta se comparado o a porcentagem existente na casca, logo a parte comestível apresenta maior poder calorífico e teor de umidade (GONDIM et al., 2005). A Tabela 3 é possível observar a composição dos principais nutrientes presentes na casca e polpa do abacate.

Tabela 3 Resultado do teor de nutrientes da casca e polpa do abacate.

Parâmetro Casca	% IDR em relação a 100 g de amostra <i>in natura</i> da casca	Parâmetro Polpa	100 g de amostra <i>in natura</i> das partes comestíveis (polpa)
Umidade (g)	76,95	Umidade (g)	84
Cinzas (g)	0,75	Cinzas (g)	0,5
Lipídios (g)	11,04	Lipídios (g)	8
Proteínas (g)	1,51	Proteínas (g)	1
Fibras (g)	6,85	Fibras (g)	6,3
Carboidratos (g)	2,90	Carboidratos (g)	6
Calorias (kcal)	117,02	Calorias (kcal)	96
Cálcio (mg)	123,94	Cálcio (mg)	8
Ferro (mg)	2,18	Ferro (mg)	0,2
Sódio (mg)	76,75	Sódio (mg)	<0,4
Magnésio (mg)	26,24	Magnésio (mg)	15
Zinco (mg)	1,24	Zinco (mg)	0,2
Cobre (mg)	0,18	Cobre (mg)	0,15
Potássio (mg)	236,70	Potássio (mg)	206

Fonte: Guilherme Franco - Tabela de Composição Química dos Alimentos - Editora Atheneu

3.9 CORANTES

Todas as moléculas são capazes de absorver radiação eletromagnética, mas algumas delas têm a capacidade de absorver luz no espectro visível (400-800 nm) e, como resultados, surgem os corantes (ZILLE, 2005).

Diferentes tipos de corantes são usados em muitas indústrias, tais como, têxteis, curtumes, de tintas, alimentícias, plásticas, de cosméticos, etc. Certa quantidade é perdida durante o processo de fabricação e com frequência causam problemas ambientais (TANAKA et al., 2000). Na indústria de couro, os corantes são usados para melhorar o aspecto da pele e para aumentar o valor comercial (CASSANO et al., 2001).

A quantidade exata de corantes produzidos e de corantes despejados no meio ambiente é desconhecida, mas estima-se uma produção mundial de 10.000 ton/ano, enquanto as perdas são de 1–2 % na produção e de 1–10 % na aplicação (FORGACS et al., 2004). Uma pequena quantidade de corante (10-50 mg/L) é altamente visível e afeta a estética, transparência e a solubilidade de gases em corpos aquáticos (SPONZA e ISIK, 2004).

Os corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve luz, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do

tecido (SAUER, 2002). Este grupo funcional é chamado de auxocromo e, além de permitir uma maior aderência ao tecido, confere ao tipo corante solubilidade e pode intensificar a cor dos cromóforos. Os mais importantes grupos auxocromos são NH_2 , NR_2 , NHR , COOH , SO_3H , OH e OCH_3 (ZILLE, 2005).

O grupo cromóforo são átomos que controlam a cor do corante e é geralmente um receptor de elétrons. Os mais importantes grupos cromóforos são $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$, NO_2 e NO (ZILLE, 2005).

Os corantes mais utilizados em curtumes são os corantes ácidos, básicos, diretos e reativos. Segue uma descrição desses corantes (MACHADO, 2007; ZILLE, 2005):

a) Corantes básicos: Também conhecidos como corantes catiônicos, são solúveis em água. Possuem cor brilhante, boa resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam elevado número de cores. São empregados basicamente para fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade para fibras naturais. Contribuem para a alcalinização das estações de tratamento. As estruturas mais comuns são azo, diarilmetano, triarilmetano e antraquinona.

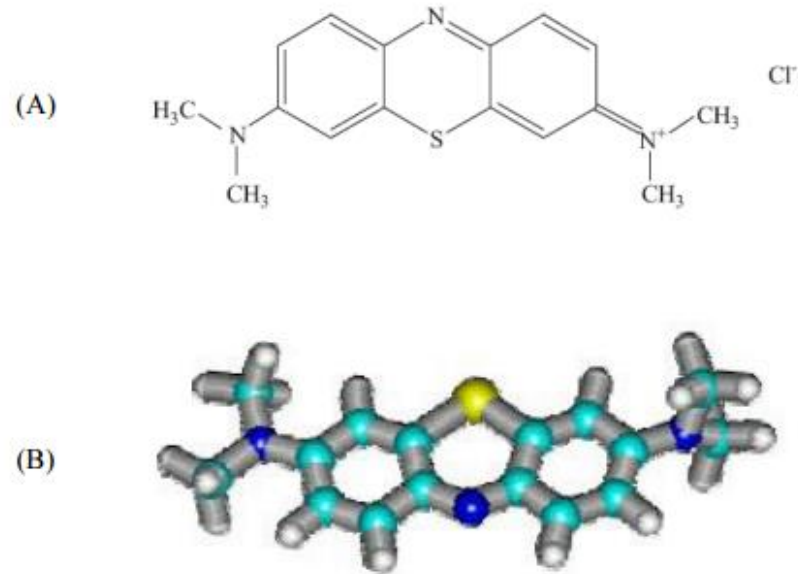
O azul de metileno é um corante catiônico da classe das tiazinas, utilizado na coloração de papéis, na tintura temporária de cabelos, no tingimento de algodão e lãs, em diagnósticos de microbiologia e cirurgia, como um sensibilizador, além de ser amplamente utilizado como molécula modelo em inúmeros estudos de poluição e indicador de mesoporosidade. Pode ser definido, quimicamente, como “cloridrato de metiltiamina” ou cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-*io*. Trata-se de um corante catiônico, ou seja, que, em solução aquosa, dissocia-se em ânions cloreto e cátions de azul de metileno. É uma molécula orgânica heteroaromática de fácil solubilidade em água e de massa molecular $319,50 \text{ g mol}^{-1}$ e color index 52015 (ABDALLAH; TAHA, 2012).

Moléculas de corantes catiônicos exibem um comportamento característico em função de sua concentração em solução. Elas podem se unir formando dímeros moleculares, ou mesmo trímeros e agregados maiores (SCHUBERT et al., 1955; MICHAELIS et al., 1945). Mesmo em concentrações bem baixas, da ordem de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, muitas soluções de corantes já apresentam a presença de agregados. Os espectros de absorção de luz visível são diferentes para as moléculas que se encontram nas formas agregadas daqueles vistos para os monômeros do corante (i.e., moléculas que se encontram separadas umas das outras), uma vez que a agregação altera significativamente os níveis de energia para as transições eletrônicas das mesmas (SCHUBERT et al., 1955; BERGMANN et al., 1963; NEUMANN et al., 2000).

Estudos revelam que a acumulação prolongada deste corante no corpo humano por meio da cadeia alimentar pode causar várias doenças e distúrbios, como, por exemplo, aumento na frequência cardíaca, vômitos e necrose dos tecidos, dentre outras (KURNIAWAN et al., 2012).

As fórmulas estrutural e espacial da molécula estão representadas nas Figuras 5A e 5B, respectivamente.

Figura 5 – Fórmulas do azul de metileno: A-estrutural e B-espacial (sem Cl-).

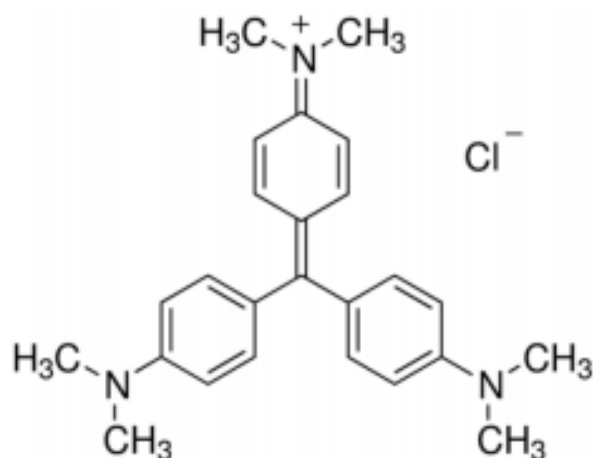


Fonte: Chen, Zhao e Dai (2011) e MSDS (2011).

Outro importante corante catiônico é o violeta cristal, também conhecido como violeta básico três é um conhecido corante catiônico usado como indicador de pH, para a coloração de Gram, como agente bactericida, como desinfetante de pele de animais e seres humanos, para a identificação das impressões digitais e para tingimento de algodão e seda, bem como, para tintas de impressão. Ele é mutagênico e veneno mitótico (ANNADURAI et al, 2002; MOHAN et al, 2002; MITTAL et al, 2010; SAEED et al, 2010).

É um membro do grupo trifenilmetano, conforme pode ser observado na Figura 6, considerado carcinogênico e recalcitrante devido a sua baixa capacidade de metabolização pelos microorganismos. É responsável por irritação nos olhos e sensibilidade a luz, podendo causar dano permanente na córnea e conjuntivite. O contato em grande quantidade com a pele pode causar irritação, além de problemas no trato digestivo e falência nos rins (AHMAD, 2009; MITTAL et al, 2010; SAEED, et al, 2010; CHAKRABORTY et al, 2011).

Figura 6 – Estrutura molecular do corante violeta cristal.



Fonte: Modificado de COULOR INDEX; GURR (1970).

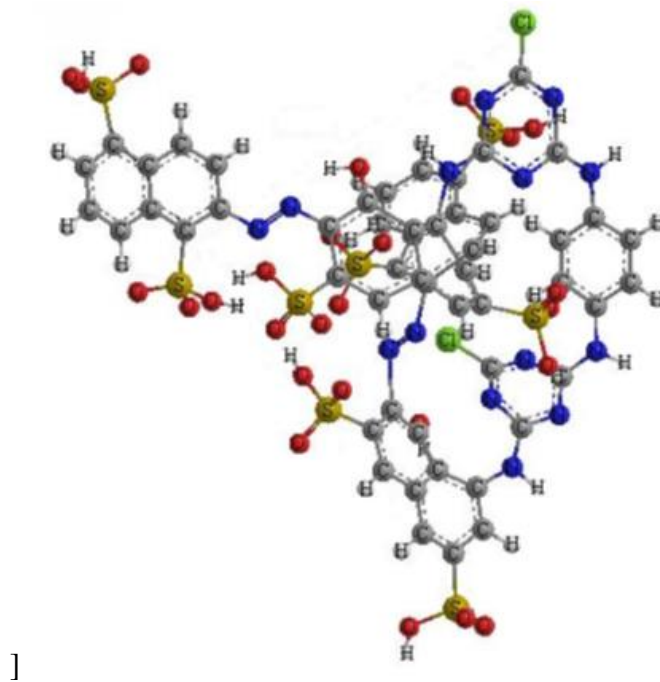
b). Corantes ácidos: São corantes aniônicos e geralmente apresentam um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular. São altamente solúveis em água devido à presença de grupos sulfônicos ácidos, fornecem cores geralmente brilhantes e têm boa resistência. As estruturas mais comuns são azo, antraquinona e triarilmetano.

c) Corantes diretos: Também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. Apenas 30% de 1600 estruturas ainda estão em produção devido ao corante não se manter aderido durante a etapa de lavagem. As estruturas mais comuns são corantes azos sulfonados. Nas últimas décadas as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corantes. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

d). Corantes reativos: como é o caso do Vermelho Reativo (Figura 7), aqui designado como RR141 (número CAS 61931-52-0; fórmula empírica $C_{52}H_{34}O_{26}S_8C_{12}N_{14}$), são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo

hidroxila da celulose. Um exemplo é aquele do tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona.

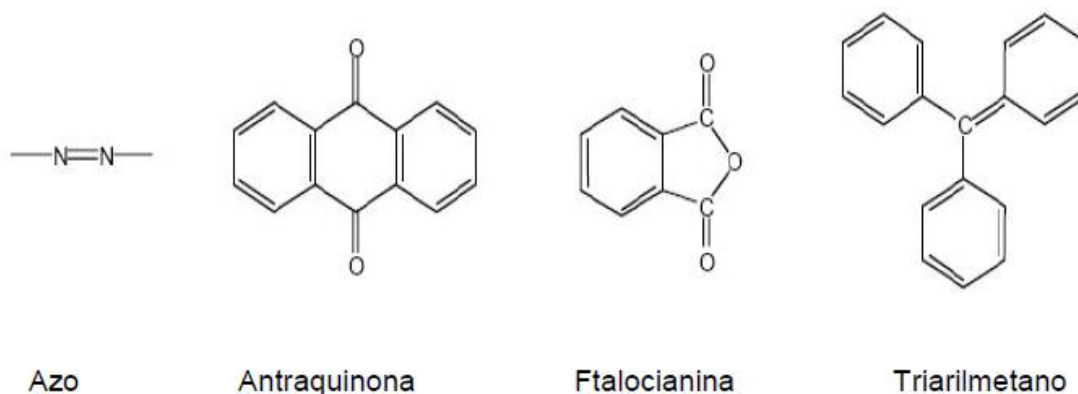
Figura 7 – Estrutura química tridimensional do corante RR141 (obtida pelo programa ChemBio 3D Ultra versão 11.0).



Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade (LUCAS e PERES, 2006).

As estruturas mais comuns são azo, antraquinona e ftalocianina, Figura 8. Baseado nos grupos cromóforos, cerca de 20 a 30 diferentes grupos podem ser citados, mas entre eles, os grupos mais usados são os triarilmetanos, antraquinonas, ftalocianinas e corantes azos (LUCAS e PERES, 2006).

Figura 8 – Estrutura química dos grupos cromóforos mais importantes.



Fonte: ZILLE, 2005.

Mais de 50% dos corantes disponíveis comercialmente são do tipo azo e são caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) presente na estrutura molecular do corante. Esta dupla ligação é o grupo cromóforo responsável pela cor do corante azo (TANG e AN, 1995).

Os corantes azos podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscosa e poliamida. São compostos de difícil biodegradabilidade, gerando dessa forma aumento na toxicidade dos efluentes liberados no final do processo. Devido à produção de grande escala e a um extenso consumo, estes corantes podem gerar um grande impacto ambiental e são considerados sérios fatores de risco à saúde (FORGACS et al., 2004). O despejo desses corantes é indesejável, uma vez que tem sido provado que corantes azos e seus constituintes são tóxicos à vida aquática (SPONZA e ISIK, 2004).

4 REFERÊNCIAS

- ABDALLAH, S. TAHA, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by nonviable *Aspergillus fumigates*, **Chem. Eng. J.** v.15, p.195-196, 2012.
- AGRIANUAL 2013. **Anuário da agricultura Brasileira**. São Paulo: FNP Consultoria e Comércio, 2013, p. 172-176.
- AHMAD, R. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p.767-773, 2009.
- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 1-2, p. 36-59, 2011.
- ANNADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 286, p. 36-42, 2008.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R.-S.; LEE, D.-J. Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 3, p. 263-274, 2002.
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I: General Theory. **Journal of Chemical Physics**, 7, 1103-1112 (1939).
- BAUP, S.; JAFFRE C.; WOLBERT, D. and LANPLANCHE, A. Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments. **Adsorption**. v. 6, p. 219-228, 2000.
- BRITO, S. M. O.; ANDRADE, H. M. C.; SOARES, L. F. R; AZEVEDO, P. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and índigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 84-92, 2015.
- BERGMANN, K.; O'KONSKI, C. T.; *J. Phys. Chem.* 1963, 67, 2169.
- BONELLI, P.R.; DELLA ROCCA, P.A.; CERRELLA, E.G.; CUKIERMAN, A.L. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. **Bioresource Technology** 76 (2001) 15-22.
- BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)**. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2006.
- CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; CALVETE, T.; PINTO, I.S.; AMAVISCA, C.V.; FERNANDES, T.H.M.; PINTO, R.B.; ALENCAR, W.S. Application of Aqai Stalks As Biosorbents for the Removal of the Dyes Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from Aqueous Solution. **Journal of Chemical Engineering and Data**, 56, 1857-1868 (2012a).

CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M. and DRIOLI, E. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. **Journal of Membrane Science** v. 181, p. 111-126, 2001.

CESTARI, A.R.; VIEIRA, E.F.S.; SANTOS, A.G.P.; MOTA, J.A.; ALMEIDA, V.P. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 280, p. 380–386, 2004.

CHABUKDHARA, M.; NEMA, A.K. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach. **Chemosphere**, v. 87, n. 8, p.945-953, 2012.

CHAKRABORTY,S.; CHOWDHURY, S.; DAS SAHA, P. Adsorption crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1533-1541, 2011.

CHEN, H.; ZHAO, J.; DAI, G. Silkworm exuviae-a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 23, p. 1320-1327, 2011.

CHOONG, S.Y.T; WONG, T.N.; CHUAH, T.G.; IDRIS, A. Filme-pore-concentration-dependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 301, p. 436-440, 2006.

CHOWDHURY, S. et al. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination, Amsterdam**, v. 265, n. 13, p. 158-168, 2011.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**. v. 33, p. 399-447, 2008.

CRUZ JUNIOR, O. F. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da Região Amazônica. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2010.**

DAIUTO, E. R.; VIEITES, R. L.; TREMOCOLDI, M. A.; VILEIGAS, D. F. Estabilidade físico-química de um produto de abacate (Persea American Mill.) conservado pelo frio. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, p. 97-105, 2010.

DANG, V.B.H.; DOAN, H.D.; DANG-VU, T.; LOHI, A., Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology**, v.100, p.211–219, 2009.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, n. 2, p. 220-229, 2008.

DIVINUT. **Portal da Nóz Pecã**. Disponível em: <https://www.divinut.com.br/> . Acesso em: 28 agos. 2016.

DOTTO, G.L.; COSTA, J.A.V.; PINTO, L.A.A. Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18, J. **Environ. Chem. Eng**, v. 1 p. 1137–1143, 2013.

DURSUN, A. Y.; KALAYCI, C. S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chin. **Journal of Hazardous Materials**. v. 123, p.151 – 157, 2005.

DOS SANTOS, V.C.G.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science e Technology**, v.62, n.2, p.457 – 465, 2010.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**. v. 12. p. 115-120. 2010.

ELWAKEEL, K.Z. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. **Journal of Hazardous Materials**. 167: 383–392: 2009.

EMBRAPA. **Clima temperado 2012**. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_10_711200516716.html. Acesso em: 15 dez. 2016.

EMATER. **Relatório Técnico**. Disponível em: <http://www.emater.rs.gov.br/?tag=noz+peca>. Acesso em: 19 jan. 2017.

FARKAS, A. V. FELINGER, A. HEGEDUSOVAC, I. DEKANYDE, T. PERNYESZI, Comparative study of the kinetics and equilibrium of phenol biosorption on immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solution, **Colloids Surf., B** 103 (2012) 381–390.

FERNADEZ, N. A.; CHANCIN, E.; GUTIERREZ, E.; ALASTRE, N.; LLAMOZA, B.; FORSTER, C.F. Adsorption of lauryl benzyl sulphonate on algae. **Bioresource Technology**, v. 54, p. 111-115, 1995.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewater a review. **Environment International**, vol 30, p. 953–971, 2004.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **Z. Physic. Chem. A**, v. 57, p. 358–471, 1906.

GEORGIN, J. et al. Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 266–275, 2016.

GÓMEZ. V.; LARRECHI, M.S.; CALLAO, M.P. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. **Chemosphere**, v. 69, p. 1151-1158, 2007.

GONÇALVES, Jr., A.C.; MENEGHEL, A.P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D.C.; COELHO, G.F.; Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of

heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 1, p.94-99, 2013a.

GONÇALVES Jr., A.C., SELZLEIN, C. NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, vol.31 n.1, p.103-108, 2009.

GONÇALVES Jr., A.C.; STREY, L.; LINDINO, C.A.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; SEIDEL, E.P. Applicability of the Pinus bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Acta Scientiarum. Technology**, v.34, n.1, p.79-87, 2012.

GUPTA, K.; JABRIAL, F. Effects of degree of deacetylation and cross-linking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres. **Carbohydr. Polym.**, v. 66, p. 43-54, 2006.

GURR, E. Synthetic dyes in biology, medicine and chemistry. **Academic Press INC**, v.12, p. 112-127, 1970

HAGHSERESHT, F. et al. Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 10935-10943, 2002.

HOMMA AKO. Modernization and technological dualism in the extractive economy in Amazonia. In: Pérez MR, Arnorld JEM, editors. Current issues in non-timber forest products research. Bogor: **Center for International Forestry Research**; v. 12, p. 24-42, 1996.

HSU, T. C. Experimental assessment of adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution by oyster shell powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 995-1000, 2009.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C.; **Chem. Eng. J.** v.12, p.139-453, 2008.

KLASSON, K.T.; WARTELLE, L.H.; RODGERS III, J.E.; LIMA, I.M. Copper (II) adsorption by activated carbons from pecan shells: **Effect of oxygen level during activation. Industrial crops and Products**, v. 30, p. 72-77, 2009.

LÁSZLÓ, K.; PODLOSCIELNY, P.; DABROWSKI, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. **Applied Surface Science** v.252 p.5752 – 5762, 2005.

LIU, Q. S. et al. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols and activated carbon fibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2, p. 348-356, 2010.

LIU, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **Journal of Chemical Engineering and Data**, 54, 1981-1985 (2008).

LOPES, E.C.N.; ANJOS, F.S.C.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, 263, 542-547 (2003).

LUCAS, M.; PERES J.A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, p. 236-244, 2006.

MACHADO, L. L. Utilização de compósito Carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, PR.** 2007.

MALIK, N. S. A., PEREZ, J. L., LOMBARDINI, L., CORNACCHIA, R., Cisneros-ZEVALLOS, L., & BRAFORD, J. Phenolic compounds and fatty acid composition of organic and conventional grown pecan kernel. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 89, p. 2207-2213, 2009.

MANE, V.S.; MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, 84, 390-400 (2007).

MATERIAL SAFETY DATA SHEET. **M4381**. Disponível em: <https://www.sciencelab.com/msdsList.php>. Acesso em: 24 agos. 2016.

MASEL, R. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. **Wiley Series in Chemical Engineering**. v. 14. p. 245-267, 1996.

MCKAY, G.; BLAIR, H.S.; FINDON, A. Adsorption of metal ions by chitosan. In: Eccles H, Hunt S, editors. **Immobilisation of ions by bio-adsorption**. Chichester, UK: Ellis Horwood. p. 59–69, 1986.

MENHEGEL, A.P.; GONÇALVES, Jr. A.C.; RUBIO, F.; DRAGUNSKI, D.C.; LINDINO, C.A.; STREY, L. Biosorption of cadmium from water using moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air e Soil Pollution**. v. 224, p. 1383-1396, 2013.

MERCK E CO. (1952) The Merck index of chemical and drugs, Rahway, Merck e Co., Inco.

MICHAELIS, L.; GRANICK, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1212.

MÍGUELEZ, J. M.; BERNÁDEZ, M. M.; QUEIJEIRO, J. M. G. Composition of varieties of chestnuts from Galicia (Spain). **Food Chem.** 2003.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, V. K. Adsorption of hazardous dyes crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, n.2, p. 463-473, 2010.

M. KURNIAWAN, O. SULAIMANA, R. HASHIMA, A. AHMADB, Adsorption of methylene blue on low cost adsorbents: A review, *J. Hazard. Mater.* v.177, p.70–80, 2010.

MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO, ORÇAMENTO E GESTÃO. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Produção da extração vegetal e da silvicultura**, 2012. Disponível em: [ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_da_Extracao_Vegetal_e_da_Silvicultura\[anual\]/2012/pevs2012.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_da_Extracao_Vegetal_e_da_Silvicultura[anual]/2012/pevs2012.pdf). Acesso: 15 agos. 2016.

MOHAN, D. PITTMAN JR., C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents. A critical review. **Journal of Hazardous Material**, v. 142, n. 1-2, p. 1-53, 2007.

MOHAN, D; SINGH, G. P.; SIMGH, G.; KUMAR, K. Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 15, p. 3688-3695, 2002.

MULLER, L. G., PASE, C. S., RECKZIEGEL, P., BARCELOS, R. C., BOUFLEUR, N., PRADO, A. C., FETT, R., BLOCK, J. M., PAVANATO, M. A., BAURERMMAN, L. F., da Rocha, J. B., & Burger, M. E. Hepatoprotective effects of pecan nut shells on ethanol-induced liver damage. **Experimental and Toxicologic Pathology**, v. 65, p.165-171, 2013.

NACKE, H.; GONÇALVES Jr., A.C.; COELHO, G.F.; STREY, L.; LAUFER, A. Renewable energy technologies: Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on *Jatropha* biomass. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). Green Design, Materials and Manufacturing Processes. 1ed. Boca Raton: **CRC Press Taylor e Francis Group**, v.1, p. 367-372, 2013.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S.; **Quim. Nova**, v. 23, p. 818-828, 2000.

NEWING H, HARRO S. European health regulations and Brazil nuts: implications for biodiversity conservation and sustainable rural livelihoods in the Amazon. **Journal of International Wildlife Law and Policy**. v.13, p.109-124, 2000.

OFAMAJA, A. E.; HO, Y. S. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. **Dyes Pigm.** v. 74, p. 60-66, 2007.

ORO, T.; OGLIARI P.J.; AMBONI, R.D.M.C.; BARRERA-ARELLANO, D. y BLOCK, J.M. **Evaluación de la calidad durante el almacenamiento de nueces Pecán [Carya illinoensis (Wangenh.) C. Koch]** acondicionadas em diferentes envases. *Grasas y Aceites*, n.2, v. 59, p. 132-138, 2008.

ORO, T. **Composição nutricional, compostos bioativos e vida útil de noz e óleo extra-virgem de noz-pecã [Carya illinoensis (Wangenh.) C. Koch]** 2007. 105 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ÖZACAR, M. SENGIL, I.A.; TÜRKMENLER, H. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p.32-42, 2008.

PARALELO 30. **Excelência em Noz pecã, 2016**. Disponível em: <http://www.pecan.com.br/category/noticias/page/2/>. Acesso: 26 agos. 2016.

PRADO, A.C.P.; ARAGÃO, A.M.; FETT, R.; BLOCK, J.M. **Antioxidant properties of Pecan nut [Carya illinoensis (Wangenh.) C. Koch]** Shell infusion. *Grasas y Aceites* (Sevilla), v. 60, n. 4, p. 330-335, 2009 (a).

PRADO, A. C. P., SILVA, H. S., SILVEIRA, S. M., BARRETO, P. L. M., VIEIRA, C. R. W., MARASCHIN, M., FERREIRA, S. R. S., & BLOCK, J. M. Effect of the extraction process on the phenolic compounds profile and the antioxidant and antimicrobial activity of

extracts of pecan nut [(Wangenh) C. Koch] shell. *Carya illinoensis* **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 552-561, 2014.

PRADO, A.C.P.; ARAGAO, A.M.; FETT, R.; BLOCK, J.M. Compostos fenólicos e atividades antioxidantes de extratos da casca de noz pecã (*Carya illinoensis*). **Brazilian Journal of food Technology**, v.12, n.4, p. 323-332, 2009.

PRADO, A.C.P. Antioxidant properties of Pecan nuti (*Carya illinoensis*). Shell infusion. **Grasas y Aceites** (Sevilla), v.60, n.4, p.330-335, 2008.

PINTO, G.A.S.; BRITO, E.S.; SILVA, F.L.H.; SANTOS, S.F.M. MACEDO, G.R. Fermentação em estado sólido: uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais. **Revista de Química Industrial**, v.74, n.724, p.17-20, 2006.

PORTAL DA AMAZÔNIA. **A cultura da castanha do Brasil, 2013.**

<http://portalamazonia.com/detalhe/noticia/produtores-indigenas-recebem-curso-para-tratar-castanha-no-amazonas/?cHash=53d976d589c50cbb450dca8e8ce91090>. Acesso: 19 agos. 2016.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, n. 13, p. 70-80, 2010.

RECKZIEGEL, P., BOUFLEUR, N., BARCELOS, R. C. S., BENVENEGUÍ, D. M., PASE, C. S., MULLER, L. G., TEIXEIRA, A. M., ZANELLA, R., PRADO, A. C. P., FETT, R., BLOCK, J. M., & BURGER, M. E. Oxidative stress and anxiety-like symptoms related to withdrawal of passive cigarette smoke in mice: beneficial effects of pecan nut shells [extract, a byproduct of the nut industry. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.74, p.1770-1778, 2011.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S; SANTAELLA, S.T.; LEITÃO, R.C. Valorização de resíduos da agroindústria. II Simpósio internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais, **II SIGERA**, Foz do Iguaçu, PR, 2011.

ROOSTEI, N.; TEZEL, F.H.; Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management** v.70 p.157–164, 2003.

RUBIO, F.; GONÇALVES Jr.; A.C.; MENEGHEL, A.P.; TARLEY, C.R.T.; SCHWANTES, D.; COELHO, G.F. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science e Technology**. v. 68, n.1, p.227-233, 2013a

RUBIO, F.; GONÇALVES JR., A.C.; STREY, L.; MENEGHEL, A.P.; COELHO, G.F.; NACKE, H. Applicability of *Crambe abyssinica* Hochst. byproduct as biosorbent in the removal of chromium from water. **Spanish Journal of Rural Development**, v. 4, n. 1, p.25-40, 2013b.

RUTHVEN, D. M., **Encyclopedia of Separation Technology**, v.1, p. 12-23, New York, 1997.

RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. **John Wiley & Sons**. New York, 1984.

RYAN, E.; GALVIN, K.; O'CONNOR, T. P.; MAGUIRE, A. R.; O'BRIEN, N. M. Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of brazil, pecan, pine, pistachio and cashew nuts. **Int J Food Sci Nutr**. 2006.

SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dyes sorbent: Kinetics equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1-3, p. 564-572, 2010.

SANTOS JC, SENA ALS, ROCHA CIL. Competitividade brasileira no comércio internacional de castanha-do-brasil. In: Anais do 48º Congresso Brasileiro da **SOBER**. Campo Grande. Brasília, 2010.

SARKAR, et al. Evaluation of Bacteriological Pollution of Yamoussoukro Lakes (Côte D'ivoire). Current Research **Journal of Biological Sciences**, v. 3, n. 4, p. 318-321, 2003.

SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, p. 93, 2008.

SCHUBERT, M.; LEVINE, A.; J. Am. Chem. Soc. **1955**, *11*, 4197.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A.C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor e Francis Group, v.1, p. 417-422, 2013.

SEBRAE. **O cultivo e o mercado da castanha no Brasil, 2016**. Disponível em: <http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-da-castanha-do-brasil,c0ca9e665b182410VgnVCM100000b272010aRCRD>. Acesso: 10 set. 2016.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro – RJ: 7ª Edição, v.2, Editora LTC, 2001.

SOUZA, M. L.; MENEZES, H. C.. Processamentos de amêndoa e torta de castanha-do-brasil e farinha de mandioca: parâmetros de qualidade. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 24, p.120-128, 2004.

SPONZA, D. T.; ISIK, M. Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge. **Enzyme and Microbial Technology** v. 34, p. 147–158, 2004.

SILVERTOWN J. Sustainability in a nutshell. **Trends in Technology and Evolution**, v.19, p. 276-278, 2004.

STOIAN D. COSECHANDO. La economía de la castana (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) en la Amazonía boliviana. In: Alexiades MN, Shanley P, editors. Productos forestales, medios de

subsistencia y conservación. Estudios de caso sobre sistemas de manejo de productos forestales no maderables. **Bogor: CIFOR**; p. 89-116, vol. 3, 2004.

STREY, L.; GONÇALVES Jr., A.C.; SCHWANTES, D.; COELHO, G.F.; NACKE, H.; DRAGUNSKI, D.C. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cadmium adsorption by a biosorbent from the bark of *Pinus elliottii*. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor e Francis Group, v.1, p. 433-436, 2013.

SUZUKY, M. Adsorption Engineering, Kodansha, Tokyo, 1990.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n° 1, p. 327-333, 2000.

TANG, H.; ZHOU, W.; ZHANG, L. Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. **Journal of Hazardous Materials**, 209/210, 218- 225 (2012).

TANGO, J. S. E TURATTI, J. M. Óleo de Abacate. In: TEIXEIRA, C. G. et al. **ABACATE: cultura, matéria prima, processamento e aspectos econômicos**. 2ª. ed. Série Frutas Tropicais n° 8, ITAL, Campinas, 1991. 250p. p. 156 a 192.

TÉLIZ, D. El aguacate y su manejo integrado. **Ed. Mundiprensa**, v.12, p. 300, 2000.

TOGASHI, M.; SGARBIERI, V.C. Caracterização química parcial do fruto do baru (*Dipteryx alata*, Vog.). **Ciênc Tecnol Aliment**. 1994.

SWINK, K. Relationship between antioxidante properties and chemical composition of the oil and the shell of pecan nuts (*Carya illionoinensis*). **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 64-73, 1996.

TANG, W.Z.; AN, H. UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere** vol. 31, p. 4157–4170, 1995.

TARLEY, C.R.T.; ARRUDA, M.A.Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987-995, 2004.

ULKER, A. G.; MEHTAP, E.; TUNCEL, E.; FERIDE, D. Mono and simultaneous removal of crystal violet and safranin dyes from aqueous solutions by HDTMA-modified *Spirulina* sp. **ImchemE**. v. 99, p. 194–206, 2016.

UZUN, I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. **Dyes and Pigments**. v. 70, p.76-83, 2006.

VAGHETTI, J.; Utilização de Biossorbentes para Remediação de efluentes aquosos contaminados com Íons Metálicos. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)**. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS**, p. 86, 2009.

- VALDIVELAN E KUMAR. UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere** v. 31, p. 4157–4170, 2005.
- VENKATACHALAM, M.; SATHE, S,K. Chemical composition of selected edible nut seeds. **J Agric Food Chem.** 2006.
- VILELA, P. S.; CASTRO, C. W.; AVELLAR, S. O. C. **Análise da oferta e da demanda de frutas selecionadas no Brasil para o decênio 2006/2015.** Belo Horizonte: FAEMG, 2006. Disponível em: < <http://www.faemg.org.br/Content.aspx?Code=13&ParentPath=None> >. Acesso em: 11 nov. 2017.
- ZHANG, Z.; ZHANG, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, J.A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, v.256, p. 2569–2576, 2010.
- ZILLE, A. Laccase reactions for têxtil e applications. **Tese (Doutorado em Engenharia Têxtil). Universidade do Minho, Portugal**, p. 56, 2005.
- WEBER, W.J.; SMITH, J.M. Simulation and Design Models for Adsorption Processes, **Environ Sci Technol.**, v.21, p. 1040-1050, 1987.
- WORLEY, R. E. Pecan physiology and composition. In. C. R. Santerre (Ed). **Pecan technology.** New York: Champman & Hall, p. 39-45, 1994.
- WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009b.

CAPÍTULO 3

5 RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentadas as metodologias utilizadas bem como os resultados obtidos no decorrer da pesquisa. Os trabalhos desenvolvidos no tema desta Tese foram escritos na forma de três artigos, os mesmos encontram-se conforme o molde das revistas onde foram publicados. Sendo eles:

- Valorização dos resíduos do processamento da Noz pecã (*Carya illinoensis*) como adsorvente dos corantes azul de metileno e violeta cristal;
- Biosorption of cationic dyes by pará chestnut husk (*Bertholletia excelsa*);
- Removal of Procion Red dye from colored effluents using H₂SO₄/HNO₃ treated avocado shells (*Persea americana*) as adsorbent.

5.1 ARTIGO I: VALORIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DA NOZ PECÃ (*CARYA ILLINOENSIS*) COMO ADSORVENTE DOS CORANTES AZUL DE METILENO E VIOLETA CRISTAL

DOI: <https://doi.org/10.22409/engevista.v19i5.993>

Jordana Georjin¹; Bianca Silva Marques²; Daniel Gustavo Allasia Piccilli³ & Guilherme Luiz Dotto⁴

¹ UFSM – Universidade Federal de Santa Maria

² UFSM – Universidade Federal de Santa Maria

³ UFSM – Universidade Federal de Santa Maria

⁴ UFSM – Universidade Federal de Santa Maria

O presente artigo foi publicado na revista Engevista, V. 19, n.5, p.1449-1465, em dezembro de 2017.

ISSN: 1415-7314

ISSN online: 2317-6717

Abstract: In this work, pecã nutshell was used as an alternative adsorbent for the removal methylene blue and crystal violet dyes from aqueous media, aiming to valorize these wastes. The powdered adsorbent was prepared from pecã nutshell and characterized. The effects of adsorbent dosage and pH were evaluated. Furthermore, kinetic and equilibrium studies were performed. Finally, the adsorbent was applied to treat a simulated textile effluent. The best results were found with adsorbent dosage of 0.5 g L⁻¹ (CV) or 2.0 g L⁻¹ (MB) and pH 2. Pseudo-first order model was adequate to represent the kinetic data, being the equilibrium attained within 20 min. The equilibrium was well represented by the Sips model. A removal percentage of 65% was obtained when the simulate effluent was treated. These results indicated that the use of pecã nutshell as adsorbent can be an alternative to valorize these wastes.

Keywords: Adsorption; adsorbent; dyes; textile effluents.

1. Introdução

A contaminação dos recursos hídricos tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. Tal problema é decorrente principalmente do elevado crescimento populacional e das atividades industriais (Silva, 2012). Dentre os principais poluentes encontrados, os corantes dissolvidos em água figuram como extremamente nocivos ao ambiente, sendo uma das grandes preocupações dos órgãos de proteção ambiental. Os corantes são substâncias com elevado potencial de aplicação nas mais diversas áreas, utilizados para colorir os produtos finais de indústrias têxteis, de pedras preciosas, couro, papéis, plásticos e alimentos. Estima-se que são

mais de 100.000 corantes sintéticos no mercado, com uma produção anual de mais de 700.000 toneladas em todo o mundo (Al-Fawwaz e Abdullah, 2016).

Os métodos para tratamento de efluentes industriais mais utilizados envolvem processos físicos e/ou químicos, como oxidação, troca iônica, adsorção por carvão ativado, separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos, fotoquímicos, neutralização/precipitação química, etc. (Koprivanac e Kusic, 2008). Os procedimentos baseados na adsorção têm a vantagem de serem versáteis e acessíveis, entretanto o material adsorvente pode elevar o custo do processo. Além disso, muitos adsorventes não podem ser reutilizados e acabam se tornando outra forma de resíduo. No sentido de reduzir gastos e ampliar a utilização destes processos pela indústria, materiais alternativos têm sido investigados (Rouquerol *et al.*, 2014).

O emprego de adsorventes alternativos torna-se ainda mais relevante quando estes são derivados de resíduos agroindustriais, os quais dependendo do volume produzido se tornam um problema ambiental. Um exemplo é a casca de noz pecã (*Carya illinoensis*). Segundo a Emater, no Rio Grande do Sul, a área plantada de noz pecã praticamente dobrou em três anos, passando de 1,77 mil hectares em 2011 para 3,4 mil hectares em 2014. A média é de 700 novos hectares ao ano. A parte aproveitável do fruto representa algo em torno de 40 e 60 % e a casca é um subproduto de cor avermelhada intensa e de difícil degradação (Divinut, 2017). Dessa forma, torna-se necessário encontrar uma utilidade para esse subproduto.

Dessa forma, neste trabalho foi utilizada a casca da Noz, visando verificar a eficiência deste material na remoção dos corantes catiônicos azul de metileno e violeta cristal. A amostra foi preparada e caracterizada por meio de difração de raios X (DRX), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram utilizados para estudos de cinética. O equilíbrio foi avaliado por meio dos modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips. Nas melhores condições, um efluente real foi simulado, para testar a eficiência do material em condições reais de processo.

2. Materiais e métodos

2.1. Preparação e caracterização do adsorvente

As cascas da noz pecã foram coletadas em uma propriedade localizada na zona rural de Cachoeira do Sul (RS). Após a coleta, os resíduos foram lavados com água destilada e, secos em uma estufa durante 12 h a 60 °C. Em seguida as amostras foram trituradas em um moinho de facas e depois peneiradas separando as partículas menores que 0,2 mm.

O adsorvente em pó foi caracterizado mediante os seguintes métodos: microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol, JSM-6060, Japão), análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu, Prestige 21, Japão) e difração de raio-X (Rigaku, Miniflex 300, Japão).

2.2. Experimentos de adsorção

Dois corantes orgânicos catiônicos foram utilizados. As características das respectivas moléculas dos corantes são descritas a seguir: violeta cristal ($407,9 \text{ g mol}^{-1}$; número CAS 548-62-9; fórmula empírica $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$) é um corante usado como indicador de pH, para a coloração de Gram, como agente bactericida, como desinfetante de pele de animais e seres humanos, para a identificação das impressões digitais e para tingimento de algodão e seda; azul de metileno ($319,50 \text{ g mol}^{-1}$; número CAS 1317-70-0; fórmula empírica $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) é um corante amplamente utilizado na indústria têxtil.

As soluções de azul de metileno e violeta cristal foram obtidas a partir da diluição de uma solução estoque ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) com água deionizada, tendo como finalidade a obtenção de diversas soluções com concentrações distintas a partir de uma mesma solução estoque. Os valores das concentrações foram determinados de modo a manter a faixa linear da relação entre a absorbância e a concentração dos corantes. Para tal, foi utilizado um espectrofotômetro (UV/Vis) (Biospectro, Brazil), nos comprimentos de onda de 620 nm para o azul de metileno e 593 nm para o violeta cristal. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em um agitador com controle de temperatura (Marconi, MA 093, Brazil) a 200 rpm.

O efeito da dosagem de adsorvente foi verificado com dosagens de 0,5; 0,8; 1; 1,5 e 2,0 g L^{-1} , na temperatura ambiente (25°C) e no pH próprio da solução. O adsorvente foi colocado em contato com 100 mL de uma solução 100 mg L^{-1} de cada corante, e as soluções foram mantidas sob agitação por 4 h. O efeito do pH foi verificado em 2; 4; 6,5; 8 e 10, na temperatura ambiente (25°C), concentração inicial dos corantes de 100 mg L^{-1} e tempo de contato de 1 h, objetivando garantir o equilíbrio entre as duas fases. As curvas cinéticas foram obtidas nas mesmas condições, porém na massa já determinada para cada corante e no melhor pH, variando o tempo nos seguintes intervalos: 2, 6, 10, 15, 20, 40, 60, 90 e 120 min. Também foram utilizadas soluções de 100, 200 e 300 mg L^{-1} de ambos os corantes. As isotermas foram obtidas nas mesmas condições que as curvas cinéticas, porém nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C , e concentrações iniciais de 50; 100; 150; 200; 300 e 500 mg L^{-1} , para ambos os corantes.

A capacidade de adsorção no tempo (q_t , mg g^{-1}) e no equilíbrio (q_e , mg g^{-1}) foram calculadas pelas Equações 1 e 2 respectivamente:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (2)$$

onde, C_0 , C_e , e C_t (mg L^{-1}) são, respectivamente, as concentrações de corante na fase líquida no início, no equilíbrio e no tempo, m (g) é a massa de adsorvente e V (L) é o volume de solução.

2.3 Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1998) e Elovich (Wu *et al.*, 2009) foram utilizados para ajustar os dados experimentais, como mostram as Equações 3, 4 e 5, respectivamente:

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{t}{q_2} + \frac{1}{(k_2 q_2^2)} \right)} \quad (4)$$

$$qt = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (5)$$

sendo, q_1 e q_2 (mg g^{-1}), as capacidades de adsorção estimadas pelos modelos, k^1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) as constantes da taxa de adsorção, t (min) o tempo, a a taxa inicial devido (dq/dt)= a , quando $qt=0$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e b a constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg^{-1}) (Wu *et al.*, 2009).

2.4. Modelos de equilíbrio

Os modelos de isothermas de Freundlich (Freundlich, 1906), Langmuir (Langmuir, 1918) e Sips (Sips, 1948) foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio, como mostram as Equações 6, 7 e 8, respectivamente:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_S K_S C_e^m}{1 + K_S C_e^m} \quad (8)$$

sendo, k_F ((mg g⁻¹)(mg L⁻¹)^{-1/n}) a constante de Freundlich, $1/n$ o fator de heterogeneidade, q_m e q_S (mg g⁻¹) as capacidades máximas de adsorção de cada modelo, k_L (L mg⁻¹) a constante de Langmuir, K_S (L mg⁻¹) a constante de Sips e m o expoente do modelo de Sips.

2.5 Avaliação dos ajustes

Os parâmetros dos modelos cinéticos de equilíbrio foram determinados por regressão não linear, através da minimização da função mínimos quadrados, com auxílio do software *Statistic 8.0* (Statsoft, EUA). A qualidade dos ajustes foi avaliada mediante ao coeficiente de determinação (R_2) e o erro médio relativo (EMR) (Dotto *et al.*, 2013).

2.6 Simulação de efluente têxtil

Para testar a capacidade do adsorvente mediante um efluente real, foi preparada uma solução sintética com base nos efluentes têxteis industriais da fase de tingimento (Alencar *et al.*, 2012). A composição e as características da solução são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do efluente sintético.

Corantes e compostos inorgânicos	Concentração (mg L ⁻¹)
Verde malaquita	50
Violeta cristal	50
Azul de metileno	10
Cloreto de Sódio	100
Bicarbonato de Sódio	100
pH	2,0

3. Resultados e discussões

3.1. Características do adsorvente

A primeira técnica utilizada para caracterizar o adsorvente foi o DRX. Os padrões de DRX mostram que a casca de noz pecã (Figura 1) apresentou uma estrutura amorfa. A Figura 3 apresenta os espectros vibracionais FT-IR do adsorvente. A banda pronunciada na região de $3700\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao estiramento OH da água adsorvida na amostra e também grupos OH presentes na estrutura da biomassa. As bandas na região espectral localizada entre $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ estão relacionados ao estiramento C-H em compostos alifáticos e grupos aldeídos. A banda localizada na região 1600 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e cetonas. Já a banda em 1400 cm^{-1} pode estar relacionada ao grupo fenil. As diversas bandas entre $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ são frequentemente atribuídas às ligações C-O características de carboidratos ou compostos fenólicos. Também foi realizada uma análise morfológica da amostra (MEV) (Figura 3), onde se pôde visualizar partículas não porosas e formas irregulares, além de tamanhos variados. Em suma, As Figuras 1, 2 e 3 apontam que a casca de noz pecã pode ter potencial adsorvente em relação a corantes, uma vez que contém grupos funcionais variados e uma estrutura amorfa que pode facilitar a adsorção.

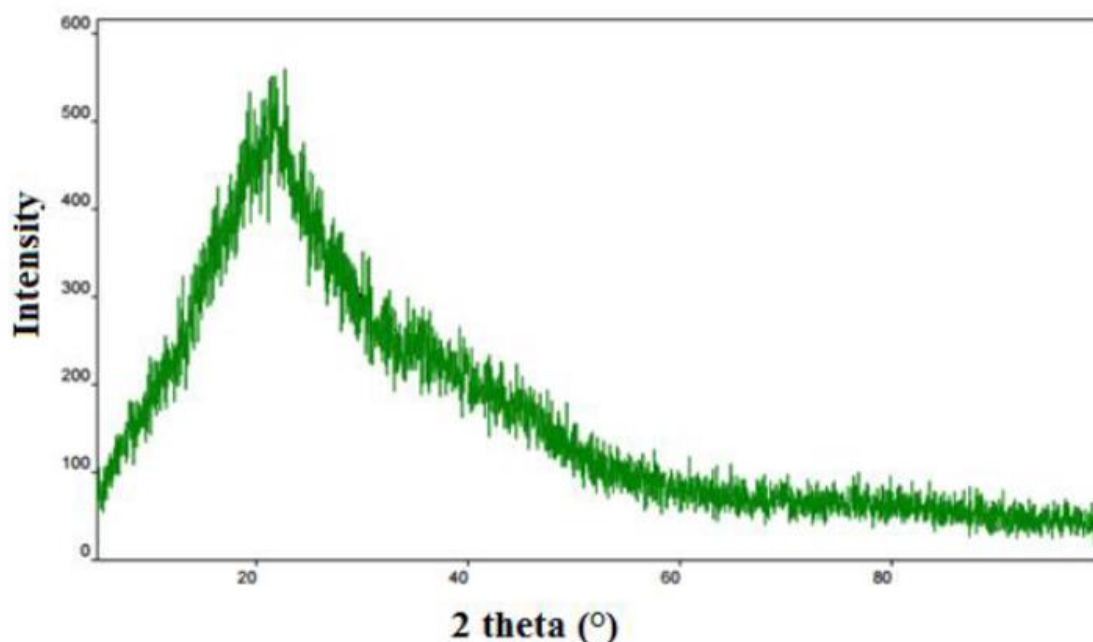


Figura 1:DRX da casca de Noz pecã.

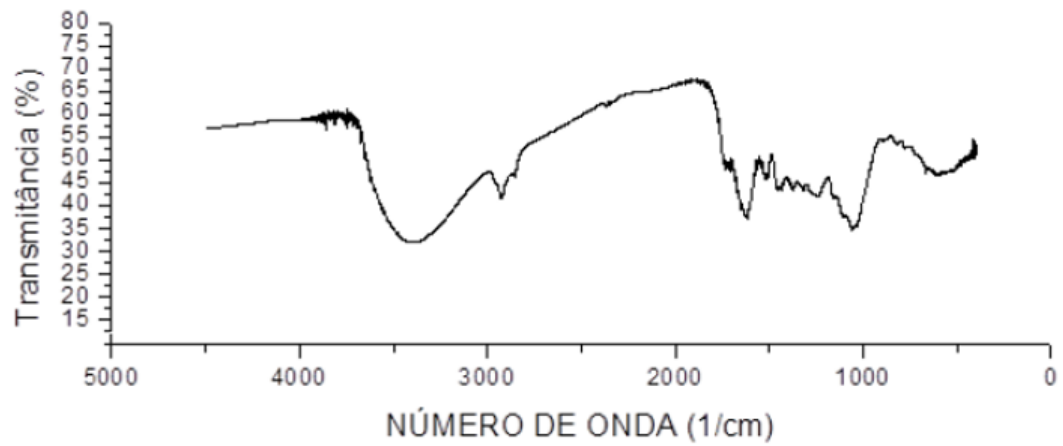


Figura 2: Espectro FTIR das amostras de casca de nozes.

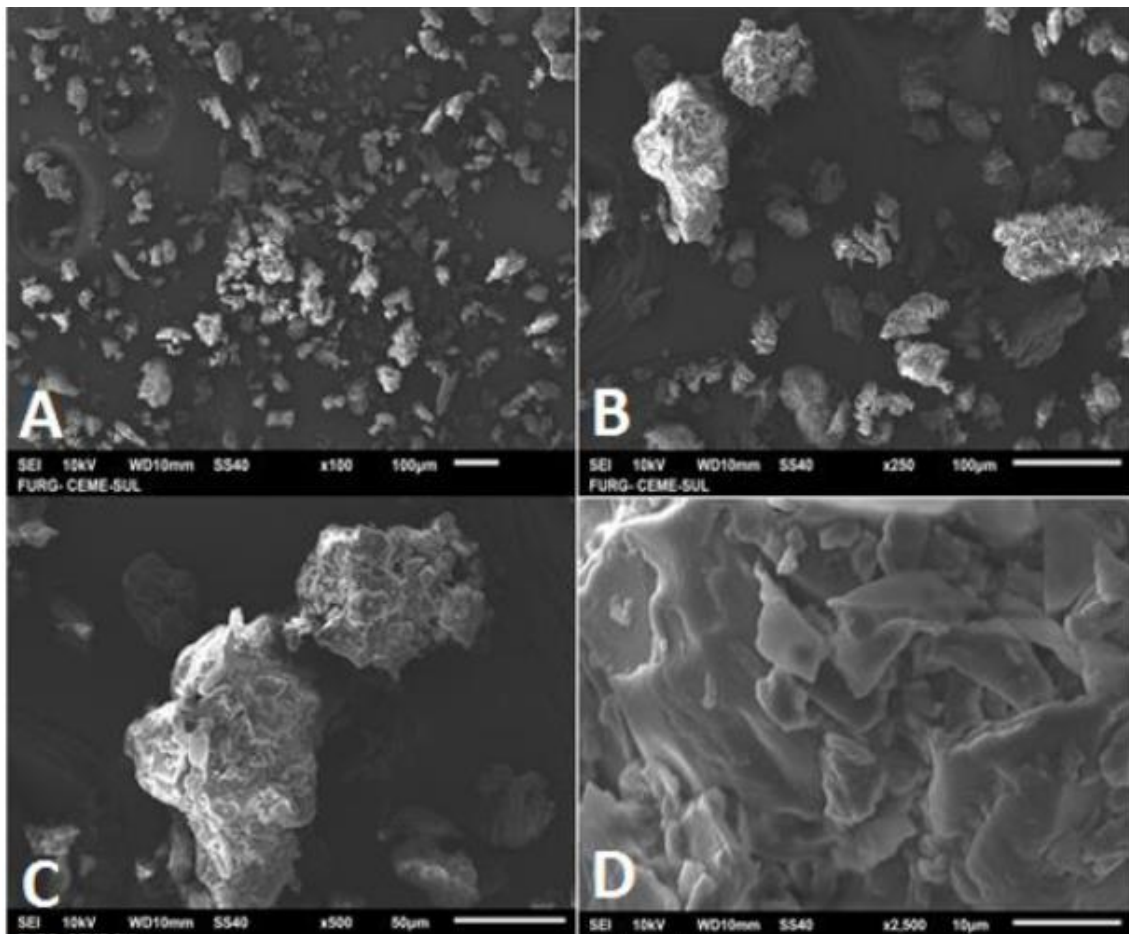


Figura 3: MEV da noz pecã.

3.2 Efeito da dosagem de adsorvente

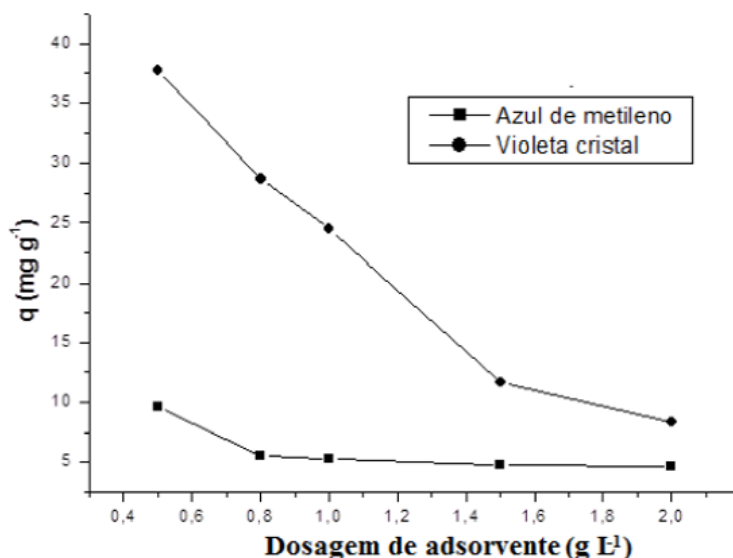


Figura 4: Efeito dosagem de adsorvente. Condições experimentais: concentração inicial do corante = 100 mg L⁻¹; temperatura = 25 °C, volume de solução = 100 mL

A Figura 4 apresenta o efeito da dosagem de adsorvente na adsorção dos corantes AM e VC pela casca de noz. Pode-se observar que a capacidade de adsorção aumentou quando a dosagem de adsorvente diminuiu. Esse comportamento está de acordo com a Equação 1, onde a massa de adsorvente aparece no denominador. Isso ocorre, pois, utilizando maiores massas de adsorvente, os sítios de adsorção podem se sobrepor. No caso do corante VC, o percentual de remoção foi elevado (maior que 90%) em todas as condições, logo, optou-se por escolher a dosagem de 0,5 g L⁻¹, pois esta forneceu uma maior capacidade de adsorção. Já no caso do corante AM, altos percentuais de remoção só foram obtidos utilizando-se 2 g L⁻¹ de adsorvente, assim esta dosagem foi a selecionada.

3.3. Efeito do pH

O pH é um dos fatores mais importantes relacionados com a operação de adsorção, uma vez que pode afetar a carga de superfície do adsorvente e, também, o grau de ionização do adsorbato (Dotto, 2012). A Figura 5 apresenta a relação entre o pH e a capacidade de adsorção para os dois corantes estudados.

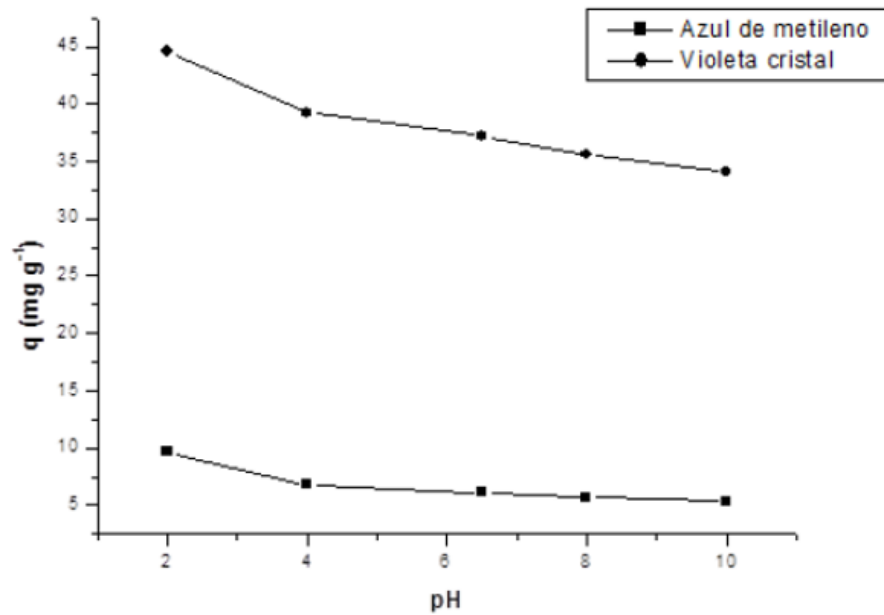


Figura 5: Efeito do pH na adsorção dos corantes violeta cristal e azul de metileno. Condições experimentais: concentração inicial do corante = 100 mg L^{-1} ; temperatura = 25°C ; dosagem de adsorvente = $0,5 \text{ g L}^{-1}$ (VC) e 2 g L^{-1} (AM); volume de solução = 100 mL .

Na Figura 5 pode ser verificado, para os dois corantes, que a capacidade de adsorção foi favorecida pela diminuição do pH, sendo os melhores resultados obtidos em pH de 2,0. Este comportamento não é usual para corantes catiônicos, pois estes competem com os íons H^+ pelos sítios de adsorção, o que geralmente prejudica a adsorção em meio ácido. Assim para buscar explicações destes resultados, o material adsorvente foi colocado separadamente em soluções ácidas (1 g de adsorvente em 100 mL de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e básicas (1 g de adsorvente em 100 mL de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), e agitados durante 1 h . Após, procedeu-se a filtração e a secagem até massa constante. A Figura 6 apresenta o adsorvente decantando em meio ácido (A), e diluindo-se em meio básico. Verificou-se que grande parte da casca de noz pecã diluiu-se em meio básico, uma vez que a massa diminuiu em 90% . Por outro lado, a massa de adsorvente em meio ácido não foi alterada. Isto sugere que o tecido fibroso da casca de noz, composto por celulose, lignina e hemicelulose foi atacado pelo NaOH , e, portanto, os sítios adsorvidos foram danificados. Isso explica a baixa capacidade de adsorção em meio básico. Desta forma, o pH 2,0 foi selecionado para a sequência do estudo.

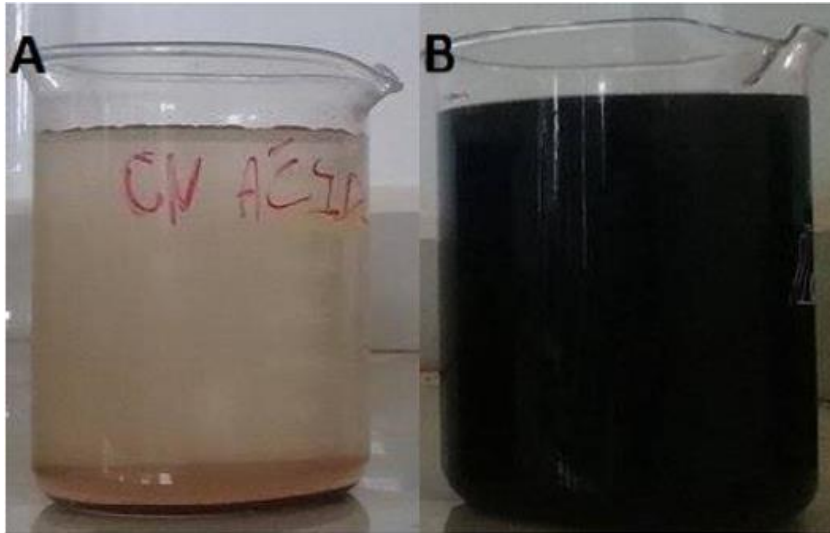


Figura 6: Adsorvente decantando em meio ácido (A), e diluindo-se em meio básico (B).

3.4. Curvas cinéticas

As curvas cinéticas de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal utilizando cascas de noz pecã, estão apresentadas respectivamente nas Figuras 7 e 8.

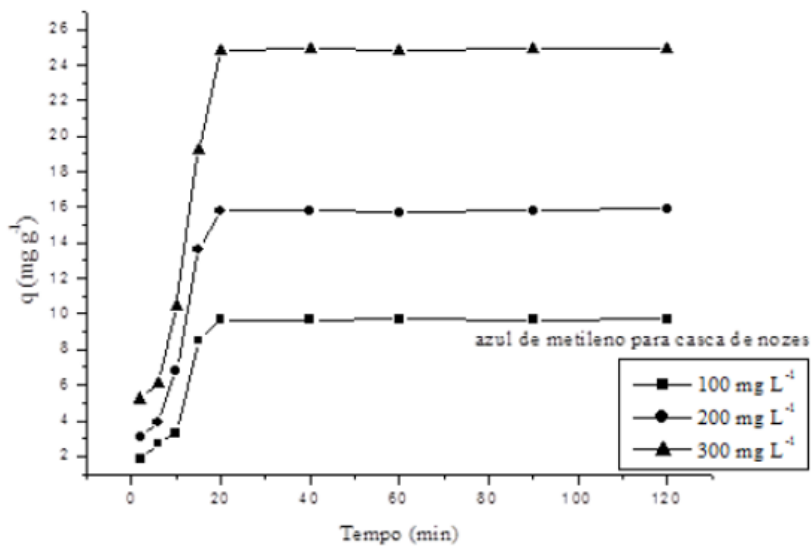


Figura 7: Curvas cinéticas para a adsorção do corante azul de metileno. Condições experimentais: pH = 2,0; temperatura = 25 °C; dosagem de adsorvente = 2 g L⁻¹; volume = 100 mL; concentração inicial do corante = 100, 200 e 300 mg L⁻¹.

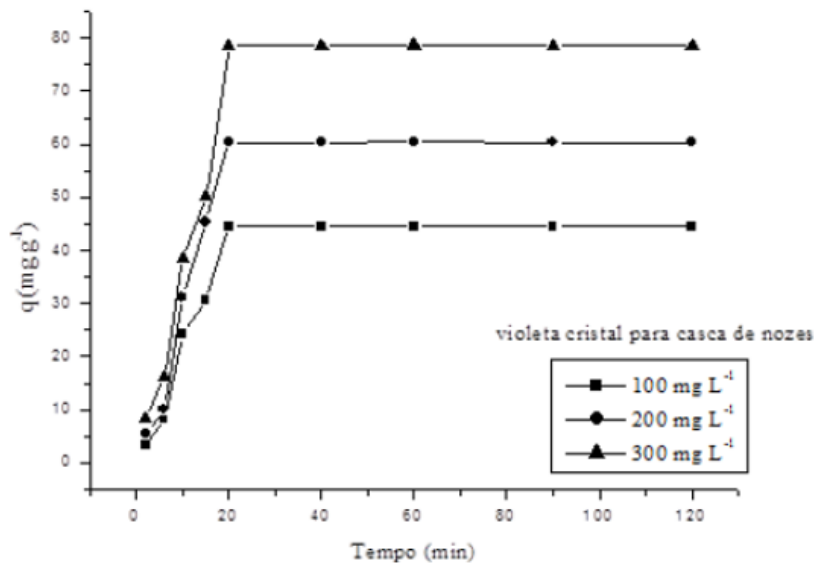


Figura 8: Curvas cinéticas para a adsorção do corante violeta cristal. Condições experimentais: pH = 2,0; temperatura = 25 °C; dosagem de adsorvente = 0,5 g L⁻¹; volume = 100 mL; concentração inicial do corante = 100, 200 e 300 mg L⁻¹.

Para ambos os corantes pode ser verificado uma cinética rápida, sendo o equilíbrio atingido ao redor de 20 min (Figuras 7 e 8). O aumento da concentração de corante levou a um aumento na capacidade de adsorção. De acordo com Dotto, Buriol e Pinto (2014), este comportamento é comum nos processos de adsorção, e pode ser explicado por dois fatores: 1) a valores mais elevados de concentração inicial de adsorbato, o gradiente de concentração entre a solução e a superfície externa do adsorvente é mais elevado, o que facilita a transferência de massa externa; 2) a maiores valores de concentração inicial do adsorbato, o fluxo de massa na superfície por difusão aumenta.

As curvas cinéticas de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal foram ajustadas aos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Para garantir a qualidade do ajuste, foi estimado o coeficiente de determinação (R_2) e o erro relativo médio (ARE). Os valores dos parâmetros cinéticos, R_2 e ARE , estão apresentados na Tabela 2 para o azul de metileno e na Tabela 3 para o violeta cristal.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno.

C_0 (mg L ⁻¹)	100	200	300
Pseudo-primeira ordem			
q_1 (mg g ⁻¹)	10,0	16,3	25,8
k_1 (min ⁻¹)	0,080	0,082	0,078
R^2	0,9599	0,9569	0,9729
ARE (%)	14,1	14,9	12,5
Pseudo-segunda ordem			
q_2 (mg g ⁻¹)	11,45	18,48	29,08
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00830	0,00540	0,00338
R^2	0,8847	0,9000	0,9193
ARE (%)	18,9	17,5	17,5
Elovich			
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,421	0,262	0,164
b (g mg ⁻¹)	2,1	3,6	5,3
R^2	0,8344	0,8495	0,8624
ARE (%)	25,0	23,6	21,5

Com base nos elevados valores do coeficiente de determinação (R^2) e nos baixos valores de erro relativo médio (ARE) apresentados nas Tabelas 2 e 3, verifica-se que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o mais adequado para representar a adsorção de ambos os corantes catiônicos. Os valores do parâmetro q_1 aumentaram com o aumento da concentração inicial de corante, confirmando que nestas condições a capacidade de adsorção é favorecida. Os valores do parâmetro k_1 , para cada corante, foram similares, independentemente da concentração inicial de corante, mostrando que nesta faixa, a velocidade de adsorção é independente da concentração de corante. Comparando-se os dois corantes, verificou-se que os maiores valores de k_1 foram obtidos para o azul de metileno, mostrando que a adsorção deste corante foi mais rápida. Provavelmente isto ocorreu devido a maior dosagem de adsorvente usada para o AM (2,0 g L⁻¹) em relação ao VC (0,5 g L⁻¹).

Tabela 3: Parâmetros cinéticos da adsorção do violeta cristal

C_0 (mg L ⁻¹)	100	200	300
Pseudo-primeira ordem			
q_1 (mg g ⁻¹)	46,0	67,7	80,9
k_1 (min ⁻¹)	0,0748	0,071	0,071
R^2	0,9473	0,9707	0,9499
ARE (%)	13,7	14,3	15,2
Pseudo-segunda ordem			
q_2 (mg g ⁻¹)	52,1	78,4	89,7
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00171	0,00100	0,00110
R^2	0,9129	0,9031	0,9147
ARE (%)	32,2	33,0	22,7
Elovich			
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,084	0,055	0,048
b (g mg ⁻¹)	7,5	9,9	12,7
R^2	0,8616	0,8571	0,8702
ARE (%)	41,2	39,9	28,1

3.5. Isotermas de equilíbrio

As isotermas de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal utilizando a casca de Noz pecã como adsorvente estão apresentadas nas Figuras 9 e 10. No caso do corante azul de metileno, as isotermas apresentaram uma forma côncava, tendendo a um platô. Porém, o platô não foi claramente observado nas condições experimentais estudadas. O aumento da temperatura de 25 °C para 35 °C favoreceu a adsorção. No entanto, aumentos para 45 °C e 55 °C não apresentaram efeito. No caso do corante violeta cristal, as isotermas foram tipicamente favoráveis com um platô mais definido, indicando a máxima capacidade de adsorção. Para este corante, a temperatura não apresentou efeito na adsorção. Em geral estes resultados apontam que o adsorvente possui sítios disponíveis para adsorção dos corantes e que o uso de temperaturas na faixa de 25 °C e 35 °C é adequado.

Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips foram utilizados para representar os dados experimentais de equilíbrio. Os resultados dos ajustes estão apresentados nas Tabelas 4 e 5. Baseado nos valores do coeficiente de determinação e do erro médio relativo, apresentados nas Tabelas 4 e 5, é possível afirmar que o modelo de Sips foi o mais apropriado para representar os dados experimentais de equilíbrio, para os dois corantes estudados. As capacidades máximas de adsorção foram de 108,9 e 147,3 mg g⁻¹ para os corantes azul de metileno e cristal violeta, respectivamente, mostrando que a casca de nós pecã tem potencial adsorvente.

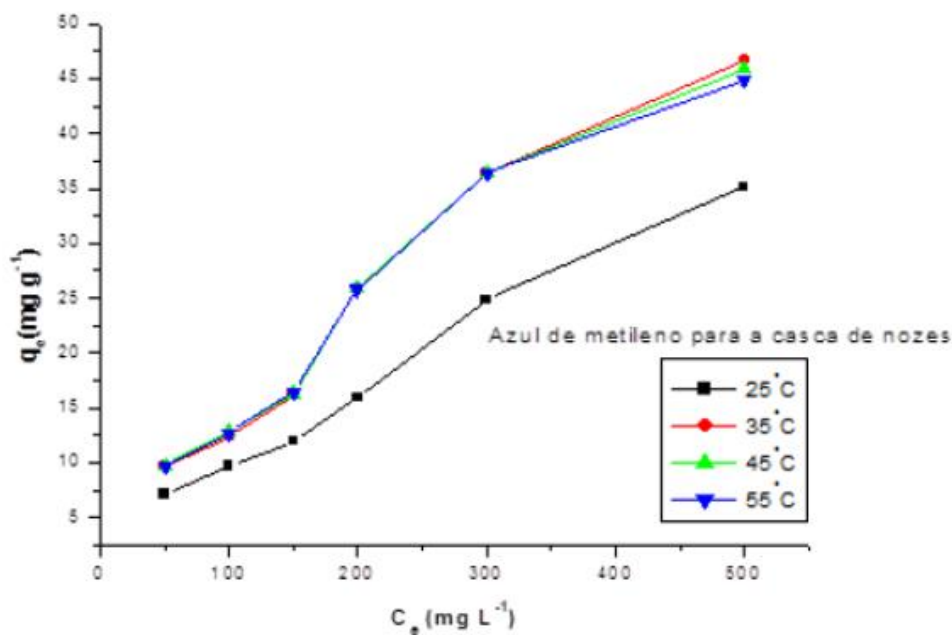


Figura 9: Curvas de equilíbrio para a adsorção do corante azul de metileno. Condições experimentais: pH = 2,0; temperaturas = 25, 35, 45 e 55 °C; dosagem de adsorvente = 2 g L⁻¹; volume de solução = 100 mL.

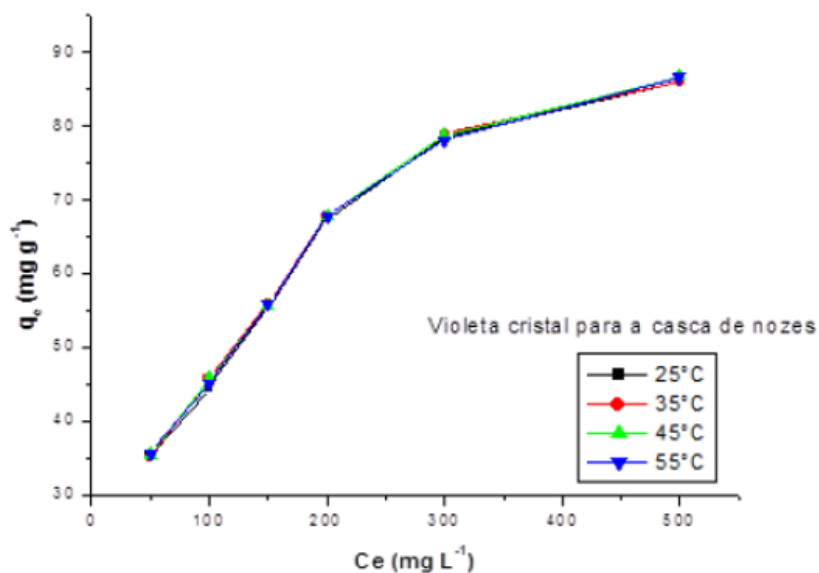


Figura 10: Curvas de equilíbrio para a adsorção do corante violeta cristal. Condições experimentais: pH = 2,0; temperaturas = 25, 35, 45 e 55°C; dosagem de adsorvente = 0,5 g L⁻¹; volume de solução = 100 mL.

Tabela 4: Parâmetros de equilíbrio para a adsorção do azul de metileno na casca de noz pecã.

	25°C	35°C
Langmuir		
q_m (mg g ⁻¹)	112,7	116,8
k_L (L mg ⁻¹)	0,0009	0,0015
R_L	0,68	0,57
R^2	0,9850	0,9790
ARE (%)	9,3	12,3
Freundlich		
k_F ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	0,254	0,505
$1/n$	0,79	0,74
R^2	0,9880	0,9771
ARE (%)	8,5	11,6
Sips		
q_S (mg g ⁻¹)	61,9	108,9
K_S (L mg ⁻¹)	0,0020	0,0016
M	0,872	1,029
R^2	0,9989	0,9997
ARE (%)	7,3	8,3

Tabela 5: Parâmetros de equilíbrio para a adsorção do violeta cristal na casca de noz pecã.

	25°C	35°C
Langmuir		
q_m (mg g ⁻¹)	101,2	101,1
k_L (L mg ⁻¹)	0,0120	0,0123
R_L	0,14	0,14
R^2	0,9841	0,9842
ARE (%)	6,1	6,2
Freundlich		
k_F ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	10,795	10,795
$1/n$	0,345	0,346
R^2	0,9867	0,9870
ARE (%)	5,95	5,91
Sips		
q_S (mg g ⁻¹)	147,3	147,1
K_S (L mg ⁻¹)	0,0041	0,0043
M	0,6225	0,6227
R^2	0,9909	0,9907
ARE (%)	4,32	4,31

3.6. Efluente simulado

Foi realizada a simulação de um efluente têxtil, o qual foi utilizado para avaliar a capacidade de remoção da casca de noz pecã em condições reais de processo (Tabela 1). Os espectros dos efluentes bruto e tratado via adsorção com casca de noz (gerados no espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 300 a 800 nm), são mostrados na Figura 11. O percentual de remoção do efluente simulado foi calculado a partir da razão entre as áreas abaixo das curvas, por meio do software Origin 2015 (Alencar *et al.*, 2012). A percentagem removida foi de 64 %. Comparando-se com os resultados obtidos na literatura por meio de testes de simulação de efluentes têxteis com adsorventes, pode-se concluir que a casca de noz pecã é um promissor adsorvente natural, diminuindo a quantidade de corantes existentes no efluente.

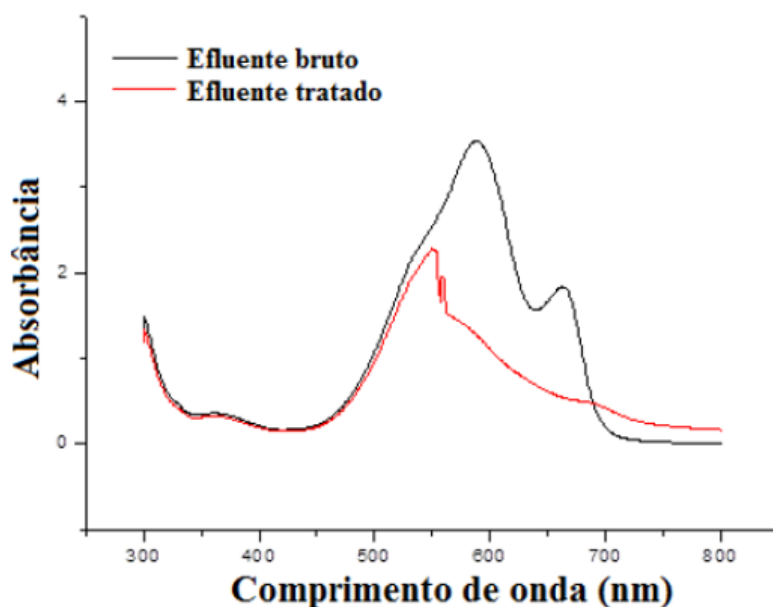


Figura 11: Espectros UV-Vis do efluente simulado antes e após o tratamento com o adsorvente, nas seguintes condições: 2 g de casca de noz pecã, temperatura ambiente (25 °C) e agitação por 1 h.

4. Conclusão

Neste trabalho foi verificado o potencial da casca de noz pecã na remoção de corantes sintéticos, a fim de agregar valor a este resíduo. Os resultados mostraram que o pH 2,0 foi o mais adequado para a adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal. As dosagens de adsorvente mais adequadas foram de 0,5 g L⁻¹ (VC) e 2,0 g L⁻¹ (AM). O modelo de pseudo-primeira ordem foi adequado para representar os dados cinéticos, sendo o equilíbrio atingido em 20 min. O modelo de Sips representou satisfatoriamente as isotermas de equilíbrio. As

capacidades máximas de adsorção foram de 108,9 e 147,3 mg g⁻¹ para os corantes azul de metileno e cristal violeta, respectivamente, mostrando que a casca de noz pecã tem potencial adsorvente. A casca de noz pecã apresentou um bom desempenho no tratamento de efluente têxtil, removendo 64 % dos corantes presentes no efluente simulado.

5. Referências

- ALENCAR, W. S., LIMA, E. C. & ROYER, B. 2012. Application of açaí stalks as biosorbents for the removal of the dye procion blue MX-R from aqueous solution. *Separation Science and Technology*, 47, 513-526.
- AL-FAWWAZ, A. T. & ABDULLAH, M. 2016. Decolorization of Methylene Blue and Malachite Green by Immobilized *Desmodium* sp. Isolated from North Jordan. *International Journal of Environmental Science and Development*, 7, 95-99.
- DIVINUT. Disponível em: <<https://www.divinut.com.br>>. Acesso em: 22 fev. 2017.
- DOTTO, G. L. 2012. *Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de Spirulina platensis*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande.
- DOTTO, G. L., BURIOL, C. & PINTO, L.A.A. 2014. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 2324-2332.
- DOTTO, G. L., COSTA, J. A. V. & PINTO, L. A. A. J. 2013. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1137-1143.
- FREUNDLICH, H. M. F. 1906. Über die adsorption in lösungen. *Journal Physical Chemistry*, 57, 385-470.
- HO, Y. S. & MCKAY, G. 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety Environmental Protection*, 76, 183-191.
- KOPRIVANAC, N. & KUSIC, H. 2008. *Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters*, New York, New Science Publishers.
- LAGERGREN, S. 1898. *Kung. Svenska Vetenskap.*, v.24, 1-39.
- LANGMUIR, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. & SING, K. S. W. 2014. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Amsterdam, Elsevier.
- SILVA, R. P. 2012. *Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como biossorvente em reatores contínuos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. 1948. *Journal of Chemical Physics*, 16, 490-495.

WU, F. C., TSENG, R. L. & JUANG, R. S. 2009. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. *Chemical Engineering Journal*, 150, 366-3

5.2 ARTIGO II: BIOSORPTION OF CATIONIC DYES BY PARÁ CHESTNUT HUSK (BERTHOLLETIA EXCELSA)

DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2018.041>

Jordana Georjin¹, Bianca Silva Marques², Enrique Chaves Peres², Daniel Allasia¹, Guilherme Luiz Dotto^{2*}

¹Civil Engineering Post Graduation Program, Federal University of Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, Brazil.

²Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, Brazil

*Corresponding author: e-mail: guilherme_dotto@yahoo.com.br

ABSTRACT

Pará chestnut husk (*bertholletia excelsa*) (PCH), an agro-industrial waste largely generated in Brazil, was employed as a low-cost and efficient biosorbent to remove the cationic dyes crystal violet (CV) and methylene blue (MB) from aqueous media. PCH presented an amorphous structure containing carboxylic acids, esters, ketones and aldehydes on the surface. Non porous and irregular particles were also observed. For both dyes, the biosorption capacity was favored under acid conditions. The equilibrium was attained within 40 min at 25 °C with PCH dosage of 0.5 g L⁻¹. The biosorption kinetic curves were satisfactorily explained by the pseudo-first order model. The Freundlich model was the more adequate to represent the equilibrium curves. The maximum biosorption capacities were 83.6 and 83.8 mg g⁻¹ for CV and MB, respectively. PCH was efficient to treat a simulated textile effluent containing several dyes and chemicals, attaining color removal of 90%. In this way, Pará chestnut husk can be considered an option to treat colored effluents containing textile dyes.

Keywords Biosorbent; cationic dyes; Pará chestnut husk; simulated effluent.

INTRODUCTION

Synthetic dyes are largely employed as coloring agents in textile, paper, leather, fuel, food, pharmaceutical and other industries (Gupta *et al.* 2013). The majority of synthetic dyes and their degradation products generate environmental concerns, since are toxic, carcinogenic and recalcitrant molecules (Gupta *et al.* 2015). Dyes can be classified as anionic, cationic or non-ionic (Gupta & Suhas 2009). Crystal violet (CV) is a cationic dye used for dyeing of cotton, wool and silk (Khan *et al.* 2015). Methylene blue (MB) in turn, is other cationic dye used for dyeing of cotton, paper, wool and silk. Also is used in microbiological diagnostics and is a mesoporosity indicator (Abdallah & Taha 2012). Nowadays, CV and MB are used as indicators in laboratories and volumetric analysis. Since CV and MB are largely used and can cause environmental problems, these dyes should be carefully removed from aqueous effluents.

There are different operations which are used for the treatment of colored effluents, including oxidation, ion exchange, coagulation/flocculation, adsorption on activated carbon, membrane separation, chemical precipitation, biological, photochemical and electrochemical processes (Gupta & Suhas 2009). Adsorption is an accessible and versatile option, but the choice of the adsorbent material can make the process more expensive. Also, most adsorbents cannot be reused or discarded, generating a secondary residue. Alternatively, biosorption, “the removal of contaminants from aqueous media by inactive or non-living biomass” has gained attention (Vanni *et al.* 2017). Biosorbents are mainly composed by humic substances, lignin, cellulose, hemicellulose and proteins. These macromolecules contain active sites like hydroxyl, carboxyl and amines, which are able to bind with dyes (Dotto *et al.* 2015a). Some examples of biosorbents are sugarcane bagasse, passion fruit wastes, orange peel, pineapple peel (Dotto *et al.* 2016), *Eragrostis plana* nees (Dotta-Filho *et al.* 2017), papaya seeds (Weber *et al.* 2014), giombo persimmon seeds (Bretanha *et al.* 2016a) and ouricuri fiber (Meili *et al.* 2017).

Agro-industrial wastes are generated in large volumes, and consequently, the management and disposal are problematic. In this sense, the use of biosorbents based on agro-industrial wastes to remove dyes from aqueous solutions is even more relevant. Pará chestnut (*Bertholletia excelsa*) is a large tree species from Lecythidaceae family, which is native from Amazonia region (Brazil). This tree can reach 50 m in height and produce spherical fruits containing 12-25 seeds each (Souza *et al.* 2004). Acre, Amazonas and Pará are the most producing states, generating large volumes of chestnut husks (Brito *et al.* 2010). So, alternative uses for chestnut husks are required. Brito *et al.* (2010) studied the adsorption of methylene blue and indigo carmine on raw Brazil nut shells and found adsorption capacities around 8 mg g⁻¹. However, studies are still necessary to improve these adsorption capacities and verify the performance regarding the treatment of simulated effluents.

This work focused on the evaluation of Pará chestnut husk (*bertholletia excelsa*) (PCH) as an alternative biosorbent to remove the cationic dyes crystal violet (CV) and methylene blue (MB) from aqueous media. PCH was prepared and characterized according to the point of zero charge (pH_{ZPC}), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of biosorbent dosage and initial pH of the solution on the biosorption were studied. Pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich models were used to study the biosorption kinetics. The equilibrium isotherms were investigated by the Freundlich, Langmuir, Sips and Redlich-Peterson models. PCH was also tested as biosorbent to treat colored effluents containing several dyes and chemicals.

MATERIALS AND METHODS

Preparation and characterization of Pará chestnut husk biosorbent

Chestnut husks were obtained from a farm located in Rondônia state, Brazil. Husks were washed several times with distilled water and oven dried at 60 °C for 12 h. Samples were then ground in a knife mill and sieved. Particles lower than 250 µm were used. The biosorbent was named Pará chestnut husk (PCH).

PCH biosorbent was characterized according to the point of zero charge (pH_{zpc}), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The point of zero charge (pH_{zpc}) was determined using the eleven points experiment (Park & Regalbuto 1995). The amorphous/crystalline structure of PCH was determined by X-ray powder diffractometry (XRD) (Rigaku, Miniflex 300, Japan) (Saygılı & Güzel 2016). Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Shimadzu, Prestige 21, Japan) was used to identify the functional groups on the PCH surface (Silverstein *et al.* 2007). The textural characteristics of PCH were visualized by scanning electron microscopy (SEM) (Jeol, JSM-6610LV, Japan) (Goldstein *et al.* 1992).

Cationic dyes

Crystal violet (CV) and methylene blue (MB) were selected as target dyes for this study. CV (color index 42555, molar weight of $407.98 \text{ g mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}}=590 \text{ nm}$) and MB (color index 52015, molar weight of $319.80 \text{ g mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}}=664 \text{ nm}$) were provided by INLAB (Brazil) with purity higher than 96%. All dye solutions were prepared with distilled water and the reagents were of analytical grade.

Batch biosorption experiments

CV and MB stock solutions were prepared with distilled water and stored in amber flasks. The biosorption experiments were performed by consecutive dilutions of these solutions. The dye concentration in liquid phase was measured by spectrophotometry at the maximum wavelength for each dye (Biospectro SP-22, Brazil). Experiments were realized in replicate ($n=3$) using closed vessels and blanks were performed. Biosorption experiments were carried out in batch mode at 200 rpm using a thermostated agitator (Marconi, MA 093, Brazil), and with a fixed volume of solution of 100 mL. After each experiment, the solid-liquid separation was performed by centrifugation (Centribio, 80-2B, Brazil) at 4000 rpm for 10 min.

Effects of biosorbent dosage and initial pH of the solution on the biosorption were evaluated. Furthermore kinetic and equilibrium curves were constructed. The biosorbent dosage effect was evaluated using 0.5, 0.8, 1.0, 1.5 and 2.0 g L^{-1} , with initial dye concentration of 100 mg L^{-1} , pH of 6.5 and temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$, during 4 h of agitation. The pH effect was evaluated using 2, 4, 6.5, 8 and 10, with initial dye concentration of 100 mg L^{-1} , biosorbent dosage of 0.5 g L^{-1} and temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$, during 1 h of agitation. Kinetic curves (contact times of 2, 6, 10, 15, 20, 40, 60, 90 and 120 min) were constructed with initial dye concentrations of 100, 200 and 300 mg L^{-1} , biosorbent dosage of 0.5 g L^{-1} and temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$, using the best pH for each dye. Equilibrium isotherms were obtained at 25, 35, 45 and $55 \text{ }^\circ\text{C}$, using initial dye concentrations from 50 to 500 mg L^{-1} , with biosorbent dosage of 0.5 g L^{-1} and under the best pH above determined.

The dye removal percentage (R , %), mass of dye biosorbed per gram of biosorbent at any time (q_t (mg g^{-1})) and at equilibrium (q_e (mg g^{-1})) were calculated as follows:

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W}V \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W}V \quad (3)$$

where, C_0 , C_t , C_e (mg L^{-1}) are the dye concentrations at $t=0$, at any time and at equilibrium, respectively, W (g) is the biosorbent amount and V (L) is the volume of the solution.

Kinetic models

The biosorption kinetics of CV and MB on PCH was evaluated by the pseudo first-order (Lagergren 1898), pseudo second-order (Ho & Mckay 1998) and Elovich models (Zeldowitsch 1934). Pseudo first-order and pseudo second-order models are given by:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Solving these equations by variable separation, from $t=0$ to $t=t$ and from $q_t=0$ to $q_t=q_e$, and replacing q_e for q_1 or q_2 , we have, respectively:

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1t)) \quad (6)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2q_2^2) + (t/q_2)} \quad (7)$$

where, k_1 and k_2 are the rate constants of pseudo first-order and pseudo second-order models, respectively in (min^{-1}) and ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_1 and q_2 are the theoretical values for the biosorption capacity (mg g^{-1}).

The Elovich model, in turn, is given by:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (8)$$

where, a is the initial velocity due to dq/dt with $q_t=0$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), b is the desorption constant of the Elovich model (g mg^{-1}) and, t is the time (min).

Isotherm models

CV and MB biosorption on PCH was studied using the Langmuir (Langmuir 1918), Freundlich (Freundlich 1906) and Sips (Sips 1948) isotherm models, as demonstrated:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (9)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (10)$$

$$q_e = \frac{q_S (K_S C_e)^m}{1 + (K_S C_e)^m} \quad (11)$$

being, q_m is the maximum biosorption capacity (mg g^{-1}), K_L is the Langmuir constant (L mg^{-1}), K_F is the Freundlich constant ($\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$), $1/n_F$ is the heterogeneity factor, q_S the maximum biosorption capacity from Sips model (mg g^{-1}), K_S the Sips constant (L mg^{-1}) and m the Sips exponent. Another important aspect of the Langmuir model is the equilibrium factor, R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L C_e)} \quad (12)$$

For $R_L=1$, the isotherm is linear, $0 < R_L < 1$ indicates a favorable process and, $R_L=0$ indicates an irreversible process.

Statistical analysis of the fitted models

The parameters in equations from 6 to 11 were estimated through nonlinear regression, minimizing the least squares function and using the Quasi-Newton estimation method. The Statistic 9.1 software (Statsoft, USA) was used to perform the calculations. The fit quality was measured through determination coefficient (R^2), adjusted determination coefficient (R^2_{adj}) and average relative error (ARE) (Dotto *et al.* 2013).

Treatment of simulated textile effluent

Aiming to verify the potential of PCH to treat colored effluents in real conditions, a simulated textile effluent from dyeing step was generated based on Lima *et al.* (2017). The characteristics of this effluent are presented in Table 1. The effluent (100 mL) was treated by 5 g L^{-1} of PCH at 25°C during 2 h. The effluents before and after treatment were submitted to a spectroscopic scanning from 300 to 800 nm. The color removal percentage was found by the ratio between the area above of the spectroscopic curves, which were obtained using the tool calculus/integrate in origin 2015 software.

Table 1 Chemical composition of the simulated textile effluent from the dyeing step.

Compounds	λ_{max}	Concentration (mg L^{-1})*
Crystal Violet	590	50
Methylene Blue	664	50
Malachite Green	615	10
NaCl	---	100
NaHCO ₃	---	100
pH	---	7.2

*based on Lima *et al.* (2017).

RESULTS AND DISCUSSION

Biosorbent characteristics

PCH biosorbent was characterized according to the point of zero charge (pH_{zpc}), XRD, FT-IR and SEM. The pH_{zpc} of the biosorbent was 4.8. This indicates that at pH values lower than 4.8 PCH is positively charged, while at pH values higher than 4.8, the biosorbent is negatively charged.

XRD pattern of the biosorbent is depicted in Figure 1. It can be seen that PCH biosorbent has a completely amorphous structure. This feature is interesting for biosorption since the empty spaces into the disorganized structure can be occupied by the dye molecules.

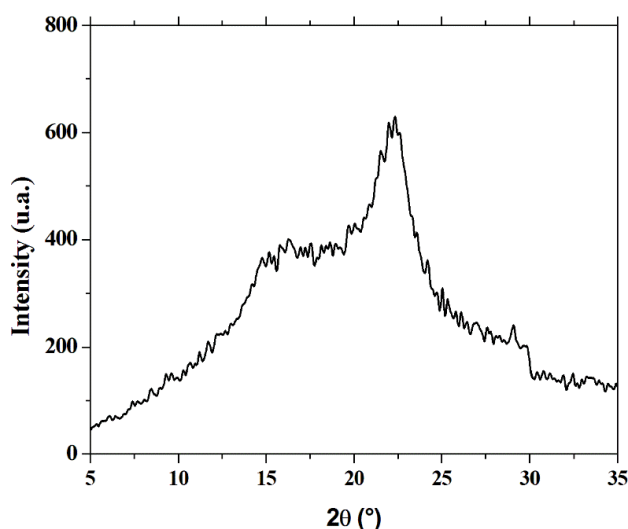


Figure 1 XRD pattern of the PCH biosorbent.

FT-IR spectrum of PCH biosorbent is presented in Figure 2. The main identified vibrational bands were 3300, 2800, 1680, 1550 and the region 1300-1100 cm^{-1} . The band at 3300 cm^{-1} can be attributed to the -OH stretching vibrations of cellulose, lignin or hemicellulose, which are present in the PCH structure. Also, can be OH from adsorbed water. The signal at 2800 cm^{-1} is related to the C-H links, which are typical of aliphatic compounds and aldehydes. The C=O bond of carboxylic acids, ketones or esters can be related with the band 1680 cm^{-1} . C=C links, which can be related with the lipid fraction of PCH, can be seen in 1500 cm^{-1} . The vibrational bands in the region 1300-1100 cm^{-1} are relative to the C-O links, which are typical of carbohydrates and phenolic compounds. The FT-IR spectrum revealed that PCH contains several functional groups in the structure, which can be potential biosorption sites for CV and MB dyes.

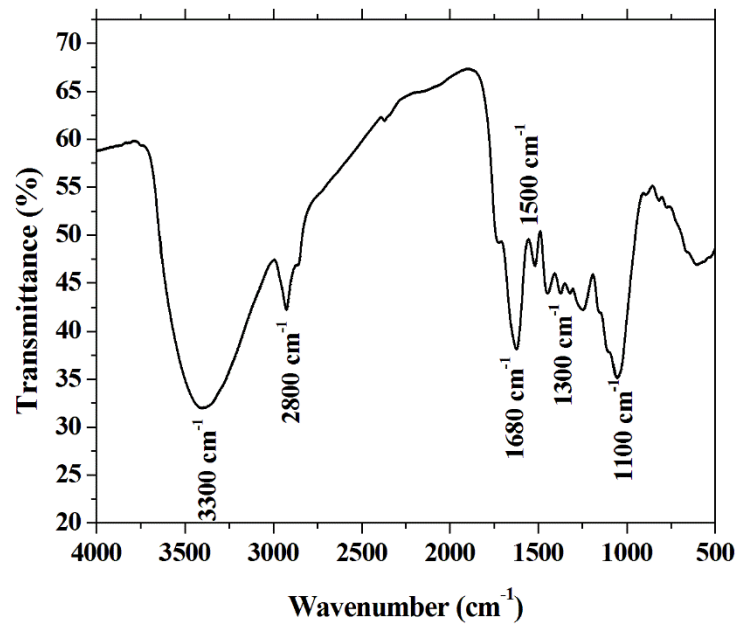


Figure 2 FT-IR spectrum of PCH biosorbent.

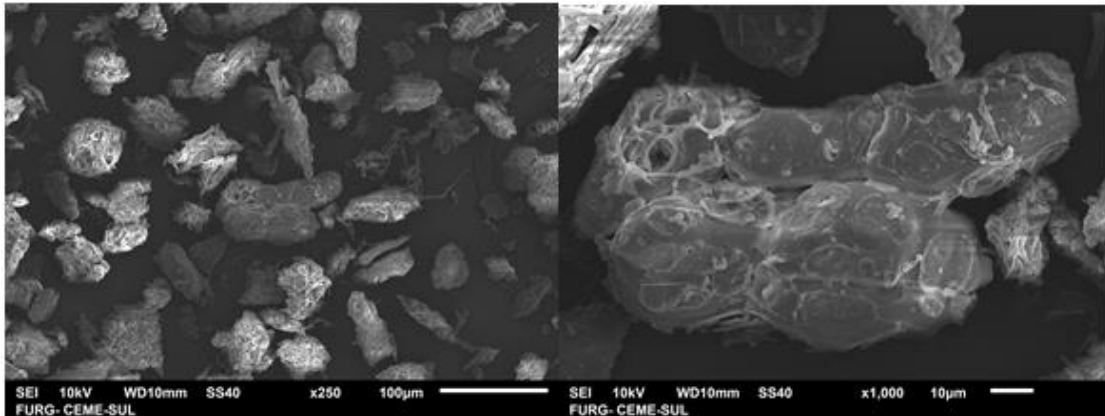


Figure 3 SEM images of the PCH biosorbent

Figure 3 presents the SEM images of the PCH biosorbent. It can be observed in Figure 3 that the PCH sample was composed by irregular particles with size from 20 to 100 μm . Particles presented an irregular and rough surface. Some cavities were also observed. These characteristics are typical for agro-industrial wastes like papaya seeds (Pavan *et al.* 2014), giombo persimmon seeds (Bretanha *et al.* 2016a) and ouricuri fiber (Meili *et al.* 2017).

Biosorbent dosage effect

The biosorbent dosage effect is presented in Figure 4.

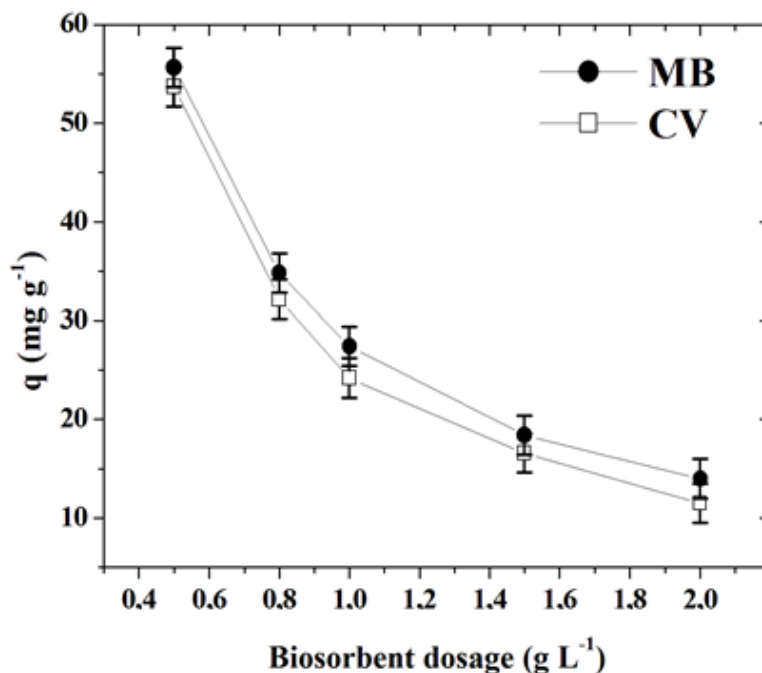


Figure 4 Effect of biosorbent dosage on the biosorption of CV and MB dyes by PCH ($C_o=100$ mg L⁻¹, $T=25$ °C, $t=4$ h, $V=100$ mL, $pH=6.5$ and stirring rate=200 rpm).

Figure 4 shows that the biosorption capacity of CV and MB on PCH was favored by the biosorbent dosage decrease from 2 to 0.5 g L⁻¹. The maximum values were around 55 mg g⁻¹ and were attained using 0.5 g L⁻¹ of PCH. This behavior is result of the aggregation of biosorption sites at higher adsorbent dosages. So, the biosorption sites are not completely enjoyed. On the other hand, at low biosorbent dosages, the biosorption sites are effectively occupied. The same trend was found by Meili *et al.* (2017) in the biosorption of MB on ouricuri fiber. Based on these results, it was selected biosorbent dosage of 0.5 g L⁻¹ for the subsequent studies.

pH effect

The effect of initial pH on the biosorption of CV and MB dyes by PCH was evaluated with $C_o=100$ mg L⁻¹, $T=25$ °C, $t=1$ h, $V=100$ mL, biosorbent dosage=0.5 g L⁻¹ and stirring rate=200 rpm. The results are depicted in Figure 5.

For both dyes, it was found that the pH increase from 2 to 4 caused an increase in biosorption capacity, being the maximum values obtained at pH 4. A new increase from 4 to 10 provoked a decrease in biosorption capacity. This behavior is uncommon for cationic dyes, but was already reported in the literature. Guler *et al.* (2016) also found higher values of biosorption capacity under acid conditions, in the CV biosorption of algae. From 2 to 4, we can infer that at low pH values, there is a competition between the H⁺ ions and the positively charged dyes MB and CV for the negatively charged biosorption sites ($pH_{zpc}=4.8$), leading to lower biosorption capacities. This competition decreases when the pH increases, and consequently higher biosorption capacities are obtained. The biosorption capacity decrease from 4 to 10 can be explained as follows: Under basic conditions, the lignocellulosic fibers (mainly cellulose and hemicellulose) of PCH can be hydrolyzed, and a fraction of the biosorbent is solubilized. Evidently, this leads to a decrease in biosorption sites. In order to prove this statement, 1 g of biosorbent was inserted in 100 mL of acid (HCl) and alkaline (NaOH) solutions, being stirred

during 1 h. After, the solutions remained in decantation for 40 min. Under acid conditions, 0.98 g of PCH remained solid, and the decantation occurred, demonstrating that the biosorbent is stable at low pH values. However, in alkaline conditions, PCH was dissolved and color was released for the solution. In this case, only 0.07 g remained in solid state. Based on these results, pH of 4.0 was selected for the subsequent studies of CV and MB biosorption on PCH. It should be highlighted that the biosorbent proposed in this work (Pará chestnut husk) can be only applied in acid media, since this material is solubilized at pH values higher than 7.0.

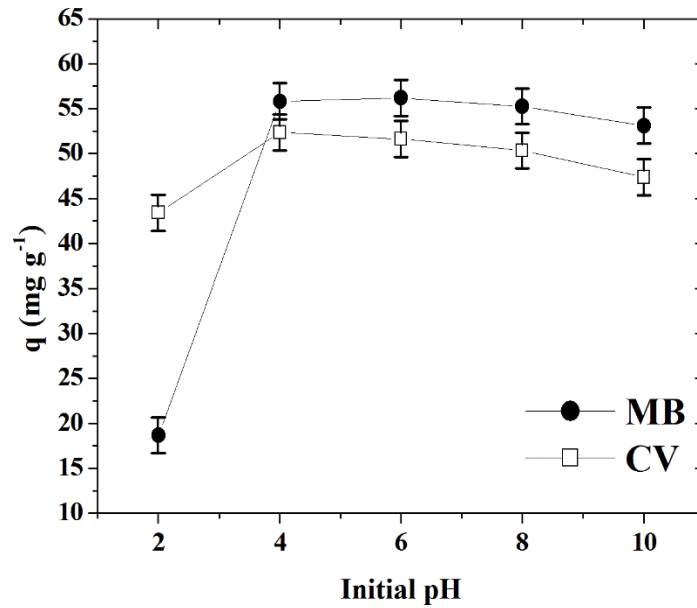


Figure 5 Effect of initial pH on the biosorption of CV and MB dyes by PCH ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=1 \text{ h}$, $V=100 \text{ mL}$, biosorbent dosage= 0.5 g L^{-1} and stirring rate= 200 rpm).

Biosorption kinetic curves

The biosorption kinetic results are depicted in Figure 6.

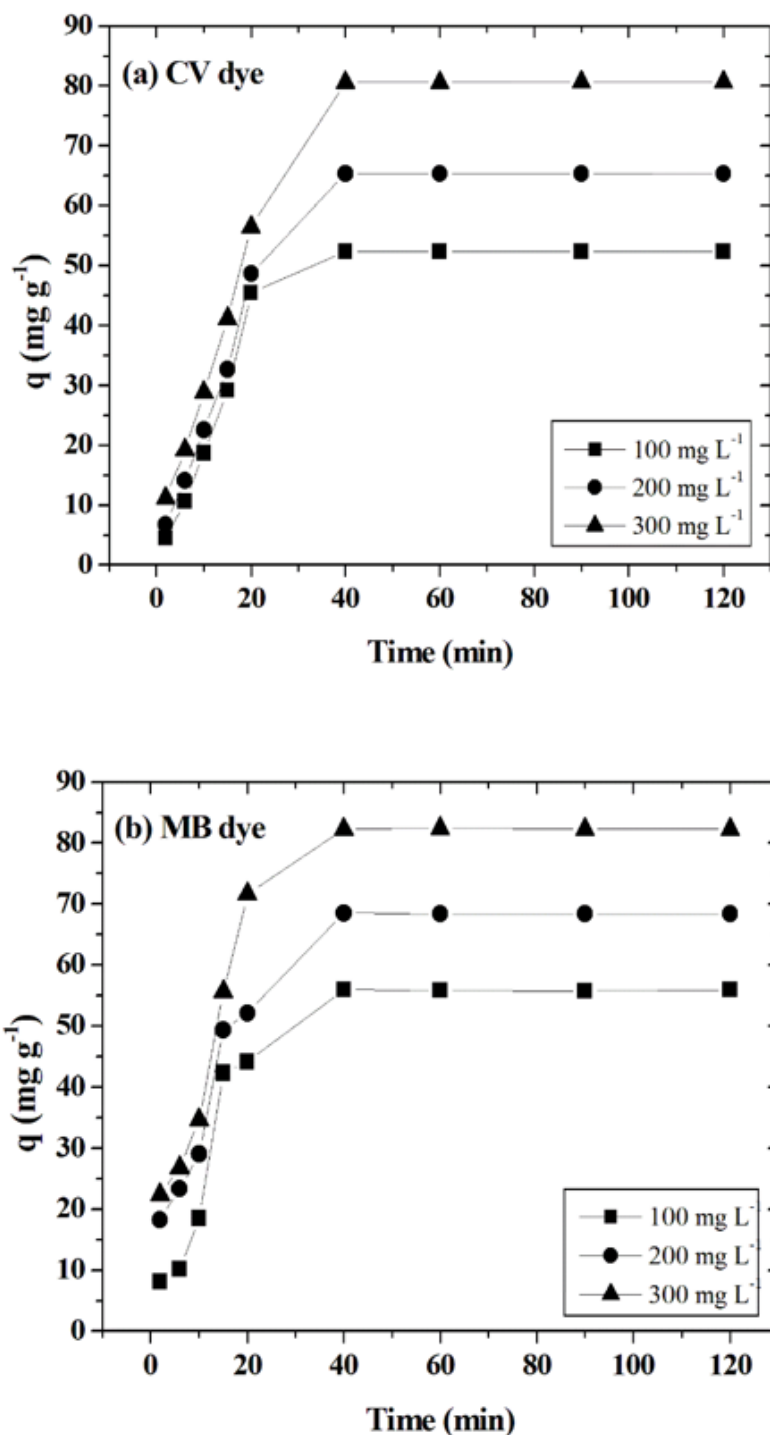


Figure 6 Biosorption kinetic curves of CV and MB on PCH biosorbent.

For CV dye, an initial fast step occurred until 20 min. From 20 to 40 min a lower biosorption rate was observed and finally, the equilibrium was reached at 40 min. Similar profile was found

for MB, but the initial fast step occurred until 10 min and the lower biosorption rate was observed from 10 to 40 min. This is a typical kinetic profile, and occurs because at earlier stages, the biosorption sites are empty and during the process, these sites are progressively occupied. Also, it can be seen in Figure 6 that the biosorption capacity was increased with the initial dye concentration. This occurred because at higher concentrations, more biosorption sites can be occupied, since the process is near to the saturation. Pseudo first-order (PFO), pseudo second-order (PSO) and Elovich models were used to represent the kinetic curves. The results are presented in Tables 2 (for CV) and 3 (for MB).

Table 2 Kinetic parameters for the biosorption of CV on PCH.

Models	Initial concentration (mg L ⁻¹)		
	100	200	300
PFO model			
q_1 (mg g ⁻¹)	54.3	68.0	83.6
k_1 (min ⁻¹)	0.057	0.051	0.051
R^2	0.9660	0.9804	0.9853
ARE (%)	14.42	8.92	8.88
PSO model			
q_2 (mg g ⁻¹)	61.8	75.6	88.7
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.00124	0.00088	0.00091
R^2	0.9346	0.9511	0.9471
ARE (%)	25.99	17.05	14.68
Elovich model			
b (g mg ⁻¹)	5.8	6.2	8.0
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0.0637	0.0486	0.0405
R^2	0.9042	0.9298	0.9399
ARE (%)	26.35	18.82	13.41
$q_e(exp)$ (mg g ⁻¹)	52.5	65.3	81.5

Table 3 Kinetic parameters for the biosorption of MB on PCH.

Models	Initial concentration (mg L ⁻¹)		
	100	200	300
PFO model			
q_1 (mg g ⁻¹)	57.6	69.4	83.8
k_1 (min ⁻¹)	0.062	0.072	0.071
R^2	0.9658	0.9741	0.9729
ARE (%)	14.33	9.16	9.68
PSO model			
q_2 (mg g ⁻¹)	63.9	67.7	91.9
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.00110	0.00190	0.00115
R^2	0.922	0.9232	0.9329
ARE (%)	19.55	14.23	13.61
Elovich model			
b (g mg ⁻¹)	7.1	14.9	17.4
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0.0629	0.0622	0.051
R^2	0.8924	0.9389	0.9324
ARE (%)	25.76	12.10	13.12
$q_e(exp)$ (mg g ⁻¹)	56.5	67.0	83.5

It can be stated that the pseudo-first order model (PFO) was the more adequate to represent the biosorption of CV and MB on PCH. The R^2 values obtained from this model were superior in relation to PSO and Elovich. Furthermore, the average relative errors (ARE) were lower for the PFO model. This behavior confirms that the biosorption of CV and MB were fast processes, since the PFO model is mainly suitable for short times (Crini & Badot 2008). The q_1 parameter increased with the initial concentration, reaching maximum values of 83.6 and 83.8 mg g^{-1} for CV and MB, respectively, using 300 mg L^{-1} . In addition, the q_1 parameter closed very well with the experimental values ($q_e(\text{exp})$), corroborating the adequacy of the PFO model for these data. The k_1 parameter ranged from 0.051 to 0.057 for CV, and, from 0.062 to 0.072 for MB. The higher k_1 values for MB indicated a faster kinetic for this dye.

Biosorption isotherms

Biosorption equilibrium isotherms are presented in Figure 7.

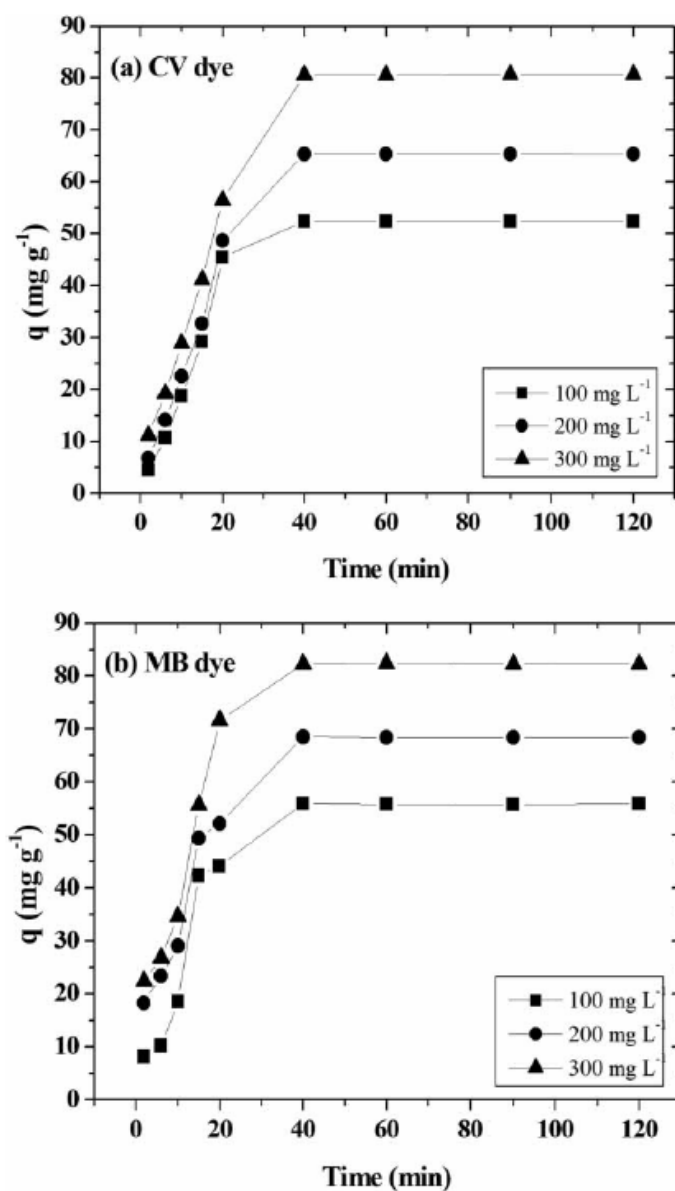


Figure 7 Biosorption equilibrium curves of CV and MB on PCH biosorbent

It can be seen that the isotherms were convex, with an inclined portion at lower concentrations, tending to a plateau at higher concentrations. The saturation was not observed in this range of concentration. We can conclude that PCH possess several available sites for CV and MB dye. For CV dye, the biosorption was not temperature dependent. However, for MB, the temperature increase from 25 °C to 35 °C favored the biosorption process. New increases to 45 °C and 55 °C presented no effect.

To better understand the biosorption equilibrium, Langmuir, Freundlich and Sips isotherm models were fitted with the experimental data. The results are presented in Tables 4 and 5.

Table 4 Isotherm parameters for CV biosorption onto PCH.

Models	Temperature (K)			
	298	308	318	328
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	90.8	90.8	90.8	90.8
K_L (L mg ⁻¹)	0.0255	0.0255	0.0255	0.0255
R_L	0.0726	0.0726	0.0726	0.0726
R^2	0.9401	0.9401	0.9401	0.9401
ARE (%)	9.74	9.74	9.74	9.74
R^2_{adj}	0.9281	0.9281	0.9281	0.9281
Freundlich				
K_F ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	18.2	18.2	18.2	18.2
$1/n_F$	0.2622	0.2622	0.2622	0.2622
R^2	0.9892	0.9892	0.9892	0.9892
ARE (%)	4.50	4.50	4.50	4.50
R^2_{adj}	0.9872	0.9872	0.9872	0.9872
Sips				
q_s (mg g ⁻¹)	309.4	309.4	309.4	309.4
K_s (L mg ⁻¹)	0.00014	0.00014	0.00014	0.00014
M	0.33	0.33	0.33	0.33
R^2	0.9872	0.9872	0.9872	0.9872
ARE (%)	4.87	4.87	4.87	4.87
R^2_{adj}	0.9802	0.9802	0.9802	0.9802

Table 5 Isotherm parameters for MB biosorption onto PCH.

Models	Temperature (K)			
	298	308	318	328
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	102.9	117.2	117.2	117.2
K_L (L mg ⁻¹)	0.0174	0.0209	0.0209	0.0209
R_L	0.1026	0.0872	0.0872	0.0872
R^2	0.9271	0.9201	0.9201	0.9201
ARE (%)	10.01	11.78	11.78	11.78
R^2_{adj}	0.9121	0.9041	0.9041	0.9041
Freundlich				
$K_F((\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F})$	14.7	19.4	19.4	19.4
$1/n_F$	0.3113	0.2921	0.2921	0.2921
R^2	0.9874	0.9812	0.9812	0.9812
ARE (%)	4.15	5.94	5.94	5.94
R^2_{adj}	0.9854	0.9782	0.9782	0.9782
Sips				
q_s (mg g ⁻¹)	340.5	407.6	407.6	407.6
K_s (L mg ⁻¹)	0.00020	0.00015	0.00015	0.00015
m	0.384	0.36	0.36	0.36
R^2	0.9832	0.9781	0.9781	0.9781
ARE (%)	4.49	6.39	6.39	6.39
R^2_{adj}	0.9702	0.9671	0.9671	0.9671

Based on the values of determination coefficient (R^2), adjusted determination coefficient (R^2_{adj}) and average relative error (ARE) presented in Tables 4 and 5, it can be stated that the Freundlich model was the more adequate to represent the biosorption of CV and MB onto PCH. The Freundlich constant values presented in Table 3 were equal, independent of the temperature. This confirms that the CV biosorption on PCH was not temperature dependent. On the other hand, for MB (Table 5), K_F value increased from 14.7 to 19.4 with the temperature increase, suggesting that biosorption of MB was favored at 35-55 °C. The potential of Pará chestnut husk (PCH) to remove CV and MB from aqueous solutions was compared with other materials, as presented in Table 6. The results revealed that PCH can be an option to remove these dyes from aqueous solutions, since the biosorption capacities are in the range of literature.

Table 6 Comparison between the maximum biosorption capacities (q_{max}) of several materials used to remove CV and MB dyes from aqueous solutions.

Biosorbent	Dye	pH	T (°C)	q_{max} (mg g ⁻¹)	Reference
Pará chestnut husk	CV	4.0	25	83.6	This work
<i>Eragrostis plana</i> nees	CV	8.0	35	76.20	Dotta-Filho <i>et al.</i> (2017)
Papaya seeds	CV	8.0	25	85.99	Pavan <i>et al.</i> (2014)
ZSM5-zeolite	CV	8.0	55	141.8	Brião <i>et al.</i> (2017)
Modified Spirulina	CV	2.0	25	101.87	Guler <i>et al.</i> (2016)
Pará chestnut husk	MB	4.0	25	83.8	This work
Ouricuri fibers	MB	5.5	25	31.7	Meili <i>et al.</i> (2017)
<i>Punica granatum</i> husk	MB	5.0	25	68.4	Bretanha <i>et al.</i> (2016b)
Modified chitin	MB	10.0	25	26.29	Dotto <i>et al.</i> (2015b)
Raw chitin	MB	10.0	25	12.52	Dotto <i>et al.</i> (2015b)

Potential of PCH to treat textile effluents

The potential of PCH to treat a simulated textile effluent from dyeing step was verified. The characteristics of this effluent are presented in Table 1. The effluent (100 mL) was treated by 5 g L⁻¹ of PCH at 25°C during 2 h. The results were quantified in terms of color removal. The visible spectra of the effluent before and after the treatment are shown in Figure 8. The areas under the curves were, respectively, 509.05 and 50.905 for the effluents before and after the treatment. This corresponds to 90% of color removal. In this sense, we can conclude that PCH has potential to treat a simulated textile effluent from dyeing step, which contains several dyes and chemicals.

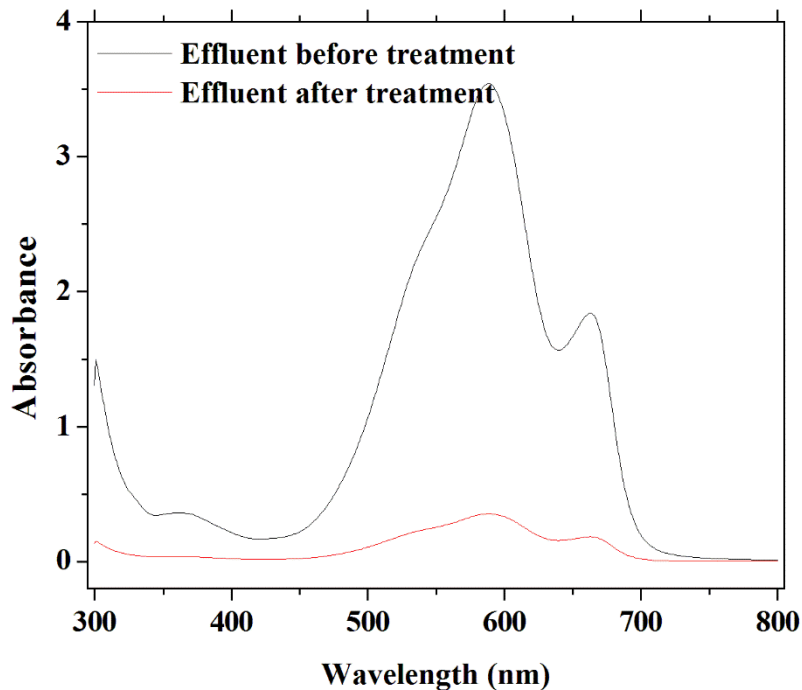


Figure 8 Visible spectra of textile effluents before and after the biosorption with PCH.

CONCLUSION

The potential of Pará chestnut husk (*bertholletia excelsa*) (PCH) as an alternative biosorbent to remove crystal violet (CV) and methylene blue (MB) dyes from aqueous effluents was investigated in this research. PCH presented an amorphous structure with some important functional groups, which were able to uptake CV and MB. The biosorption capacities of CV and MB were favored using 0.5 g L⁻¹ of PCH at pH 4.0. PCH has potential to be applied only in acid mean, since dissolution occurs at high pH values. Pseudo-first order model was suitable to represent the biosorption kinetics, being that the processes were fast, attaining the equilibrium within 40 min. The equilibrium isotherms were well represented by the Freundlich model. The maximum biosorption capacities were 83.6 and 83.8 mg g⁻¹ for CV and MB, respectively. In the treatment of a textile effluent containing several dyes and chemicals, 5 g L⁻¹ of PCH provided color removal of 90%. Thus, Pará chestnut husk can be considered an alternative material to treat textile effluents.

REFERENCES

- Abdallah, S. & Taha, S. 2012 Biosorption of methylene blue from aqueous solution by nonviable *Aspergillus fumigates*. *Chemical Engineering Journal* **15** (1), 195-196.
- Bretanha, M. S., Dotto, G. L., Vaghetti, J. C. P., Dias, S. L. P., Lima, E. C. & Pavan, F. A. 2016a Giombo persimmon seed (GPS) an alternative adsorbent for the removal Toluidine Blue dye from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* **57** (58), 28474-28485.
- Bretanha, M. S., Rochefort, M. C., Dotto, G. L., Lima, E. C., Dias, S. L. P. & Pavan, F. A. 2016b Punica granatum husk (PGH), a powdered biowaste material for the adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* **57** (1), 3194-3204.
- Brião, G. V., Jahn, S. L., Foletto, E. L. & Dotto, G. L. 2017 Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template. *Journal of Colloid and Interface Science* **508** (1), 313-322.
- Brito, S. M. O., Andrade, H. M. C. Soares, L. F. R. & Azevedo, P. 2010 Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and índigo carmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **174** (1), 84-92.
- Crini, G. & Badot, P. M. 2008 Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* **33** (4), 399-447.
- Dotta-Filho, E. C., Mazzocato, A. C., Dotto, G. L., Thue, P. S. & Pavan, F. A. 2017 *Eragrostis plana* Nees as a novel eco-friendly adsorbent for removal of crystal violet from aqueous solutions. *Environmental Science Pollution Research* **24** (1), 19909-19919.
- Dotto, G. L., Costa, J. A. V. & Pinto, L. A. A. 2013 Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **1** (4), 1137-1143.
- Dotto, G. L., Meili, L., Abud, A. K. S., Tanabe, E. H., Bertuol, D. A. & Foletto, E. L. 2016 Comparison between Brazilian agro-wastes and activated carbon as adsorbents to remove Ni(II) from aqueous solutions. *Water Science and Technology* **73** (11), 2713-2721.
- Dotto, G. L., Santos, J. M. N., Rodrigues, I. L., Rosa, R., Pavan, F. A. & Lima, E. C. 2015b Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin. *Journal of Colloid and Interface Science* **446** (1), 133-140
- Dotto, G. L., Sharma, S. K. & Pinto, L. A. A. 2015a *Biosorption of organic dyes: Research opportunities and challenges*, In: Sharma, S. K. (Ed.), *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications*. John Wiley & Sons, Beverly, USA.
- Freundlich, H. 1906 Uber die Adsorption in Losungen. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* **57** (A), 358-471.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echil, P., Joy, D. C., Romig Jr., A. D., Lyman, C. E., Fiori, C. & Lifshin, E. 1992 *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Plenum Press, New York, USA.
- Guler, U. A., Mehtap, E., Tuncela, E. & Feride, D. 2016 Mono and simultaneous removal of crystal violet and safranin dyes from aqueous solutions by HDTMA-modified *Spirulina* sp. *Process Safety and Environmental Protection* **99** (1), 194-206.
- Gupta, V. K. & Suhas, I. 2009 Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review. *Journal of Environmental Management* **90** (8), 2313-2342.

- Gupta, V. K., Khamparia, S., Tyagi, I., Jaspal, D. & Malviva, A. 2015 Decolorization of mixture of dyes: a critical review. *Global Journal of Environmental Science Management* **1** (1), 71-94.
- Gupta, V. K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T. A. & Barakat, M. A. 2013 Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Advances in Colloid and Interface Science* **193-194** (1), 24-34.
- Ho, Y. S. & McKay, G. 1998 Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection* **76** (B2), 183-191.
- Khan, T.A., Khan, E.A. & Shahjahan, A. 2015 Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron–manganese oxide coated kaolinite: non-linear isotherm and kinetics modeling. *Applied Clay Science* **107** (1), 70-77.
- Lagergren, S. 1898 About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens* **24** (4), 1-39.
- Langmuir, I. 1918 The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* **40** (9), 1361-1403.
- Lima, D. R., Klein, L. & Dotto, G. L. 2017. Application of ultrasound modified corn straw as adsorbent for malachite green removal from synthetic and real effluents. *Environmental Science Pollution Research* **24** (1), 21484-21495.
- Meili L., Silva, T. S., Henrique, D. C., Soletti, J. I., Vieira de Carvalho, S. H., Fonseca, E. J. S., Almeida, A. R. F. & Dotto, G. L. 2017 Ouricuri (*Syagrus coronata*) fiber: a novel biosorbent to remove methylene blue from aqueous solutions. *Water Science and Technology* **75** (1), 106-114.
- Park, J. & Regalbuto, J. R. 1995 A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. *Journal of Colloid and Interface Science* **175** (1), 239-252.
- Pavan, F. A., Camacho, E. S., Lima, E. C., Dotto, G. L., Branco, V. T. A. & Dias, S. L. P. 2014 Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2** (1), 230-238.
- Saygılı, H. & Güzel, F. 2016 High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production* **113** (1), 995-1004.
- Silverstein, R. M., Webster F. X. & Kiemle D. J. 2007 *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Sips, R. 1948 On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics* **16** (1), 490-495.
- Souza, M. L. & Menezes, H. C. 2004 Processamentos de amêndoa e torta de castanha-do-Brasil e farinha de mandioca: parâmetros de qualidade (*in portuguese*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **24** (1), 120-128.
- Vanni, G., Escudero, L. B. & Dotto, G. L. 2017 Powdered grape seeds (PGS) as an alternative biosorbent to remove pharmaceutical dyes from aqueous solutions. *Water Science and Technology* **76** (5), 1177-1187.
- Weber, C. T., Collazzo, G. C., Mazutti, M. A., Foletto, E. L. & Dotto, G. L. 2014 Removal of hazardous pharmaceutical dyes by adsorption onto papaya seeds. *Water Science and Technology* **70** (1), 102-107.
- Zeldowitsch, J. 1934 Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO₂. *Acta Physicochemical URSS* **1** (3-4), 449-464.

5.3 ARTIGO III: REMOVAL OF PROCION RED DYE FROM COLORED EFFLUENTS USING H₂SO₄/HNO₃ TREATED AVOCADO SHELLS (*PERSEA AMERICANA*) AS ADSORBENT

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0975-1>

Jordana Georjin¹, Bianca da Silva Marques², Julia da Silveira Salla², Edson Luiz Foletto², Daniel Allasia¹, Guilherme Luiz Dotto^{2*}

1–Environmental and Sanitary Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil.

2–Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil.

*Corresponding author: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto, Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000 Roraima Avenue, 97105900, Phone/Fax +55(55)32208448, Santa Maria, RS, Brazil. e–mail: guilherme_dotto@yahoo.com.br

Acknowledgments

The authors would like to thank CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel), CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) and FAPERGS for the financial support.

Abstract The treatment of colored effluents containing Procion Red dye (PR) was investigated using H₂SO₄ and HNO₃ modified avocado shells (*Persea americana*) as adsorbents. The adsorbent materials (AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃) were properly characterized. The adsorption study was carried out considering the effects of adsorbent dosage and pH. Kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects were also evaluated. Finally, the adsorbents were tested to treat simulated dye house effluents. For both materials, the adsorption was favored using 0.300 g L⁻¹ of adsorbent at pH 6.5, where, more than 90% of PR was removed from the solution. General order model was able to explain the adsorption kinetics for both adsorbents. The Sips model was adequate to represent the isotherm data, being the maximum adsorption capacities of 167.0 and 212.6 mg g⁻¹ for AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃, respectively. The adsorption processes were thermodynamically spontaneous, favorable ($-17.0 < \Delta G^0 < -13.2$ kJ mol⁻¹) and exothermic (ΔH^0 values of -29 and -55 kJ mol⁻¹). AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ were adequate to treat dye house effluents, attaining color removal percentages of 82 and 75%. Avocado shells, after a simple acid treatment, can be a low cost option to treat colored effluents.

Keywords Acid treatment; avocado shells; dye house effluents; procion red dye.

Introduction

Procion Red (PR) dye is commonly found in colored effluents of dye house, textile and tannery industries. This dye contains two azo links ($-N=N-$), which can generate toxic aromatic amines as metabolites (Almeida and Corso 2014). In general, effluents containing synthetic dyes like Procion Red are carcinogenic, mutagenic and teratogenic (Ali et al. 2006, 2009; Yagub et al. 2014). In this sense, there is a global concern regarding the treatment of dye containing effluents (Ali et al. 2012). In the literature, some operations have been studied to remove or destruct PR dye from aqueous effluents, including, adsorption (Rahman et al. 2013), heterogeneous photo Fenton (Palas et al. 2016), ozonation (Pachhade et al. 2009), electrochemical treatment (Orts et al. 2017), biosorption/biodegradation (Almeida and Corso 2016) and photocatalytic degradation (Sahel et al. 2010). All these operations have advantages and drawbacks, but, adsorption stands out due its low cost, low energetic requirements, ease of operation, high efficiency and use of different adsorbent materials (Foletto et al. 2017; Lima et al. 2017).

Adsorption is a unit operation that involves the contact of a solid and a fluid phase. In the case of dyes adsorption, the dye molecule in the liquid phase is transferred to the solid adsorbent and consequently, the liquid effluent is clarified (Ali and Gupta 2006; Ali 2010, 2014; Ali et al. 2012; Dotto et al. 2017). Dye adsorption studies take into account kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects (Anastopoulos and Kyzas 2014). However, the first evaluation is centered in the adsorbent choice (Piccin et al. 2017). A series of agricultural wastes have been employed to remove dyes from aqueous solutions by adsorption, since these wastes are normally of zero cost and contains several functional groups on the surface (Khan et al. 2011; Bharathi and Ramesh 2013; Adegoke and Bello 2015; Ali et al. 2016a, 2016b, 2016c, 2017).

Avocados are one of the most important crops in South America and have a wide variety of uses in industrial products. In 2013, the worldwide production of avocado attained 4717102 tons. Brazil was the eighth largest producer with 159903 tons. It is known that only the avocado pulp is industrially processed, to produce oil, guacamole and pastes (BFY 2015). This implies that the industrial processing of avocados generates a large amount of shells, seeds and other wastes (Saavedra et al. 2017). In this sense, recent studies are being developed in order to use avocado wastes for adsorbents preparation. Palma et al. (2016) prepared a carbonaceous material from avocado peel to apply as alternative adsorbent for dyes removal. Zhu et al. (2016)

prepared avocado derived activated carbon for mitigation of aqueous ammonium. Bazzo et al. (2016) used avocado seed powder for crystal violet dye removal from aqueous solutions. Leite et al. (2017) developed activated carbon from avocado seeds for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions. Here, we are proposing a simple acid treatment for avocado shells in order to become this waste a possible adsorbent to treat colored effluents.

This work aimed to verify the potential of H₂SO₄ and HNO₃ treated avocado shells as alternative adsorbents to remove of Procion Red dye from colored effluents. Firstly, both adsorbent materials, H₂SO₄ treated avocado shells (AS–H₂SO₄) and HNO₃ treated avocado shells (AS–HNO₃) were prepared from residual avocado shells and characterized in detail. Then, the effects of adsorbent dosage and pH on the PR dye adsorption were investigated. Subsequently, adsorption kinetics was studied using the pseudo–first order, pseudo–second order, Elovich, Avrami and general order models. Equilibrium isotherms were evaluated according to the Freundlich, Langmuir, Redlich–Peterson and Sips models. The standard values of Gibbs free energy (ΔG^0 , kJ mol⁻¹), enthalpy (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) and entropy (ΔG^0 , kJ mol⁻¹ K⁻¹) changes were also estimated. Finally, the adsorbents were applied to treat simulated dye house effluents containing several dyes and inorganic compounds.

Materials and methods

Reagents

Procion Red dye (PR dye) also known as Reactive Red 141 (double azo dye, CAS number 61931–52–0, chemical formula C₅₂H₂₆O₂₆S₈Cl₂N₁₄Na₈, molecular weight = 1,774.15 g mol⁻¹) was used in this work. This dye was selected since is extensively used in the textile industry. The optimized three dimensional chemical structure of PR dye is shown in Figure 1. Analytical grade NaCl, NaHCO₃, H₂SO₄ and HNO₃ were purchased from Sigma–Aldrich. All other used reagents were of analytical grade and distilled water was used for all procedures.

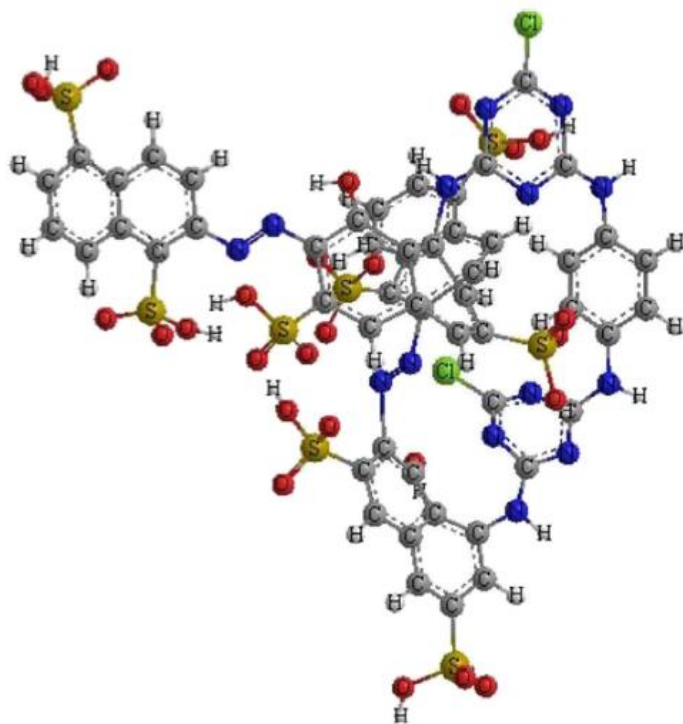


Fig. 1 Three-dimensional chemical structure of Procion Red dye obtained by ChemBio 3D Ultra version 11.0.

Preparation of H₂SO₄/HNO₃ treated avocado shells

Avocado shells were collected from a farm located in Rio Grande do Sul state, Brazil, during the harvest of 2016. The material was washed several times with distilled water and oven dried at 50 °C for 12 h. Samples were ground in a standard knife mill and sieved until discrete particle size lower than 200 µm. This sample was named raw avocado powder.

Raw avocado powder was then submitted to acid treatments with H₂SO₄ and HNO₃ as follows: 5.0 g of the solid powder was immersed in 100 mL of 20% v/v H₂SO₄ or HNO₃. The mixture was stirred at room temperature for 1 h and the solid was separated by vacuum filtration. The solid was then washed several times until the washing water attains pH of 6.5 and, oven dried at 50 °C for 12 h. The adsorbents were named H₂SO₄ treated avocado shells (AS-H₂SO₄) and HNO₃ treated avocado shells (AS-HNO₃). Figure 2 shows the photographic images of the adsorbents.

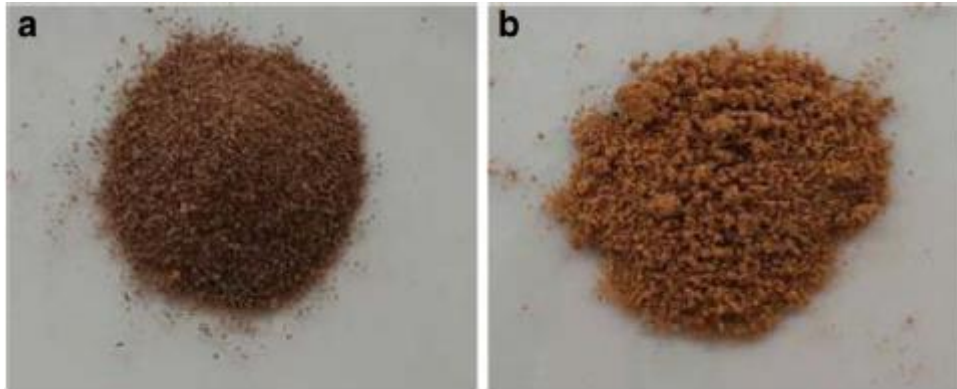


Fig. 2 H₂SO₄-treated avocado shells (AS–H₂SO₄) (a) and HNO₃-treated avocado shells (AS–HNO₃) (b)

Materials characterization

Raw avocado powder, H₂SO₄ treated avocado shells (AS–H₂SO₄) and HNO₃ treated avocado shells (AS–HNO₃) were characterized by FT–IR, XRD, SEM coupled with EDS, BET surface area and pHz_{PC}. Fourier transform infrared spectroscopy (FT–IR) (Prestige, 21210045, Japan) was performed using KBr pellets, in the range of 4500 to 500 cm^{–1} (Silverstein et al. 2007), aiming to identify the main functional groups on the samples surface, and also, verify the possible modifications caused by the acid treatments. X–ray powder diffractometry (XRD) (Rigaku, Miniflex 300, Japan) (Brindley and Brown 1980) was used to verify the crystalline/amorphous structure of the materials. Scanning electron microscopy (SEM) images with different magnifications and accelerating voltage of 10 kV (Jeol, JSM–6610LV, Japan) (Goldstein et al. 1992) were used to verify the adsorbents morphology. The main elements on the surfaces were identified by Energy dispersive X–ray spectroscopy (EDS) (Jeol, JSM–6610LV, Japan). The point of zero charge (pHz_{PC}) was determined by the eleven points experiment (Bretanha et al. 2016). N₂ adsorption/desorption isotherms (Quantachrome Instruments, Nova 1200e, USA) were used to obtain the surface area of the adsorbents, by application of Brunauer, Emmett and Teller (BET) method (Thommes et al. 2015).

Batch adsorption experiments

Procion Red (PR) stock solutions were prepared with distilled water and stored in amber flasks. The experiments were carried out by consecutive dilutions of these solutions. The Procion Red concentration in liquid phase was measured by spectrophotometry at the maximum wavelength of 538 nm (Biospectro SP–22, Brazil). Batch assays were realized in replicate (n=3) using Erlenmeyer flasks and blanks were performed. All experiments were performed in a

thermostated agitator (Marconi, MA 093, Brazil), with volume of solution of 100 mL and stirring rate of 200 rpm. After the tests, the solid–liquid separation was performed by centrifugation (CentriBio, 80–2B, Brazil) at 4000 rpm for 10 min.

At first, the adsorbent dosage effect was evaluated. Adsorbent dosages of 0.30, 0.60, 1.00 and 1.50 g L⁻¹ were consecutively inserted in 100 mL of dye solutions with initial PR concentrations of 100, 200 and 300 mg L⁻¹. The solutions, with pH of 6.5, were stirred at 25 °C for 1 h. Then, pH effect was studied (2, 4, 6.5, 8 and 10) with initial dye concentration of 100 mg L⁻¹, biosorbent dosage of 0.3 g L⁻¹ and temperature of 25 °C, during 1 h of agitation. After, kinetic curves (contact times of 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 and 120 min) were constructed with initial dye concentrations of 100, 200 and 300 mg L⁻¹, biosorbent dosage of 0.3 g L⁻¹ and temperature of 25 °C, at pH of 6.5. Finally, equilibrium isotherms were obtained at 25, 35, 45 and 55 °C using initial dye concentrations from 50 to 500 mg L⁻¹, with biosorbent dosage of 0.3 g L⁻¹ and pH of 6.5. The dye removal percentage (R , %), mass of PR adsorbed per gram of adsorbent at any time (q_t (mg g⁻¹)) and at equilibrium (q_e (mg g⁻¹)) were calculated by Equations (1), (2) and (3), respectively:

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (3)$$

where, C_0 is the initial PR concentration in liquid phase (mg L⁻¹), C_e is the equilibrium PR concentration in liquid phase (mg L⁻¹), C_t is the PR concentration in liquid phase at any time (mg L⁻¹), m is the amount of adsorbent (g) and V is the volume of solution (L).

Kinetic models

The kinetic profile is fundamental to study an adsorption system. Kinetic curves provides information about the adsorption rate and also, regarding to the required time to attain the equilibrium. In this work, adsorption kinetics was studied using the pseudo–first order

(Equation (4)) (Lagergren 1898), pseudo–second order (Equation (5)) (Ho and McKay 1998), Elovich (Equation (6)) (Qiu et al. 2009), Avrami (Equation (7)) (Cestari et al. 2004) and general order (Equation (8)) (Alencar et al. 2012) models. These models were selected due the mathematical simplicity. Details about the development and application of these models in adsorption systems can be found in the literature (Bonilla–Petriciolet et al. 2017).

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2q_2^2) + (t/q_2)} \quad (5)$$

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (6)$$

$$q_t = q_{av}(1 - \exp(k_{av}t)^{n_{av}}) \quad (7)$$

$$q_t = q_n - \frac{q_n}{[k_n(q_n)^{n-1}t(n-1) + 1]^{1/(n-1)}} \quad (8)$$

where, k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), k_{av} (min^{-1}) and $k_n \text{ min}^{-1}(\text{g mg}^{-1})^{n-1}$ are the rate constants of pseudo–first order, pseudo–second order, Avrami and general order models, respectively; q_1 , q_2 , q_{av} and q_n are the theoretical values for the adsorption capacity (mg g^{-1}); b is the initial velocity due to dq/dt with $q_t = 0$ ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), a is the desorption constant of Elovich model (g mg^{-1}), n_{av} and n are the exponents of the Avrami and general order models.

Isotherm models

Isotherm curves are extremely relevant for adsorption purposes, since provide information about the interaction mechanisms and maximum adsorption capacity of a determined adsorbent. In this work, four conventional equilibrium models were tested to represent the experimental data. Freundlich model (Equation (9)) (Freundlich 1906), Langmuir model (Equation (10)) (Langmuir 1918), Redlich–Peterson model (Equation (11)) (Redlich and Peterson 1959) and Sips model (Equation (12)) (Sips 1948). The fundamentals of these models are presented in the literature (Piccin et al. 2017).

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (9)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (10)$$

$$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (11)$$

$$q_e = \frac{q_{mS} (k_S C_e)^{m_S}}{1 + (k_S C_e)^{m_S}} \quad (12)$$

where k_F is the Freundlich constant ($(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$), $1/n_F$ is the heterogeneity factor, q_m is the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}), k_L is the Langmuir constant (L mg^{-1}), k_{RP} (L g^{-1}) and a_{RP} (L mg^{-1}) $^\beta$ are the Redlich–Peterson constants, β is the Redlich–Peterson exponent, q_{mS} is the maximum adsorption capacity from the Sips model (mg g^{-1}), k_S is the Sips constant (L mg^{-1}) and m_S is the exponent of the Sips model.

Estimation of thermodynamic parameters

From the thermodynamic viewpoint, the Procion Red adsorption onto AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ was evaluated by the standard values of Gibbs free energy (ΔG^0 , kJ mol^{-1}), enthalpy (ΔH^0 , kJ mol^{-1}) and entropy (ΔS^0 , $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) changes. Firstly, the thermodynamic equilibrium constant K_e (dimensionless) was estimated by the best fit isotherm model and used to calculate ΔG^0 for each temperature using the Equation (13) (Anastopoulos and Kyzas 2016):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e) \quad (13)$$

where, T is the temperature (K) and R is $8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Then, Equation (14) was combined with Equation (13) and the term $\ln(K_e)$ was evidenced, leading to the Equation (15):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (14)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (15)$$

In this way, $\ln(K_e)$ versus $1/T$ was plotted providing the values of ΔS^0 and ΔH^0 .

Statistical evaluation of the fitted models

Nonlinear regression was used to fit the models with the experimental kinetic and equilibrium data. The parameters were estimated by the minimization of the least squares function using the Quasi–Newton method. Statistic 9.1 software (Statsoft, USA) was used to help in the calculations. The fit quality was verified through determination coefficient (R^2), adjusted determination coefficient (R^2_{adj}) and average relative error (ARE) (Dotto et al. 2017).

Experiments with simulated dye house effluents

The potential of AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ to treat dye house effluents was also evaluated. For this purpose, a simulated dye house effluent was prepared with several dyes and chemicals (Umpierrez et al. 2017). Table 1 shows the composition of this effluent. 1.0 g L⁻¹ of adsorbent was inserted in the effluent and the mixture was stirred (200 rpm) for 1 h at room temperature (25 °C). Visible spectra of the effluent before and after the treatment were obtained from 300 to 800 nm using a UV–Vis spectrophotometer (Shimadzu, UV–2600, Japan). The color removal was estimated by the ratio between the areas under the spectral curves using the Origin 2015 software (function analysis/calculus/integrate) (Lima et al. 2017).

Table 1 Composition of the simulated dye house effluent

Dyes	λ_{max} (nm)	Concentration (mg L ⁻¹)
Procion Red	538	300
Malachite green	617	60
Methylene blue	664	60
Crystal violet	586	60
Inorganic compounds		
NaCl	–	100
NaHCO ₃	–	100
pH	7.8	

Results and Discussion

Characteristics of H₂SO₄/HNO₃ treated avocado shells

Raw avocado shells, AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ were characterized by FT–IR, XRD, SEM, BET surface area and pH_{ZPC}, in order to verify the possible modifications caused by the acid treatment. FT–IR spectra of these materials are depicted in Figure 3. The main intense

bands for raw avocado shells were found at 3450, 2850, 1750–1700, 1680–1600, 1300–1000 and 1200–1000 cm^{-1} . The broad band centered at 3450 cm^{-1} is relative to the O–H links. The C–H stretching vibrations can be seen at 2850 cm^{-1} . Bands in the region of 1750–1700 cm^{-1} can be assigned to C=O of esters and carboxylic acids. C=C links of aromatic rings can be verified at 1680–1600 cm^{-1} . The bands 1300–1000 cm^{-1} can be attributed to C–H deformation of aromatic rings. The axial C–O bond of phenol can be verified at 1200–1000 cm^{-1} . After the acid treatment, no significant modifications were observed in the spectra (Figure 3) (AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃). It can be inferred that the acid treatment provoked no evident chemical modifications on the material. Possibly, some compounds were leached during the acid treatment, leading to a physical order modification on the surface. In addition, it can be stated that the avocado based materials are composed by ester, phenol, carboxyl and hydroxyl groups, which in turn, can be binding sites for the Procion Red dye.

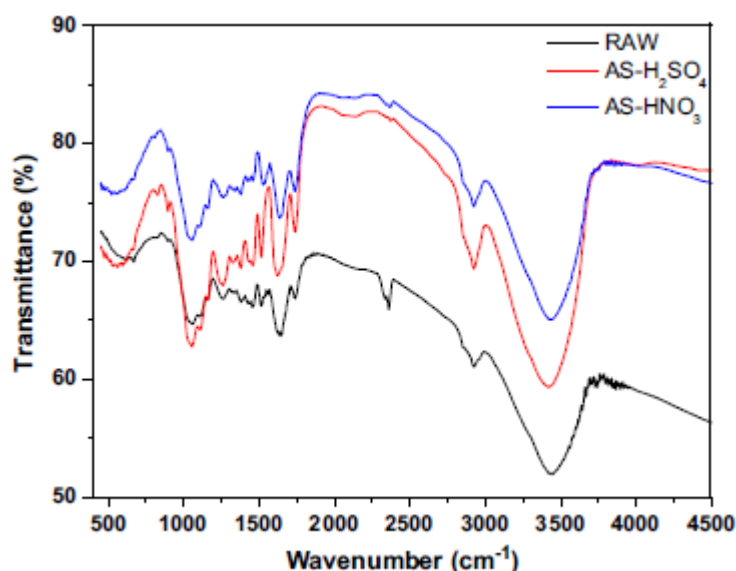


Fig. 3 FT-IR spectra of raw avocado shells, AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃

The XRD patterns of raw avocado shells, AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ are shown in Figure 4. All structures are semi-crystalline. The amorphous region can be attributed to the lignin content in the material and the crystalline peaks can be assigned to the cellulose fraction. These diffractograms are typical of lignocellulosic materials (Franco et al. 2017; Lima et al. 2017).

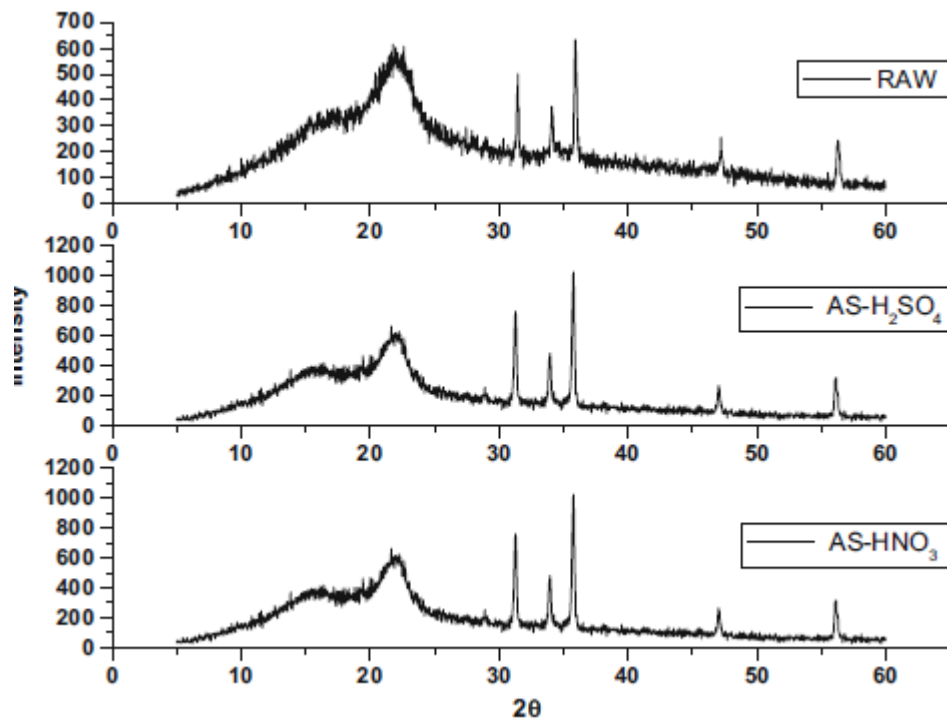


Fig. 4 XRD patterns of raw avocado shells, AS-H₂SO₄ and AS-HNO₃

Figure 5 shows the SEM images of raw avocado shells (a, b), AS-H₂SO₄ (c, d) and AS-HNO₃ (e, f). Figure 5 (a) reveals that raw avocado shells are a particulate material formed by irregular and disform particles with mean diameter lower than 200 μm . The surface is irregular and without cavities (Figure 5 (b)). After both acid treatments, avocado shells were strongly modified. AS-H₂SO₄ (Figures 5 (c, d)) presented significant cavities along the entire structure. Also, minor cavities were observed in the internal structure of the material. AS-HNO₃ (Figures 5 (e, f)) presented similar textural characteristics in relation AS-H₂SO₄, but presented no minor cavities in the internal structure. These observations prove that the acid treatments were able to modify the avocado shells structure.

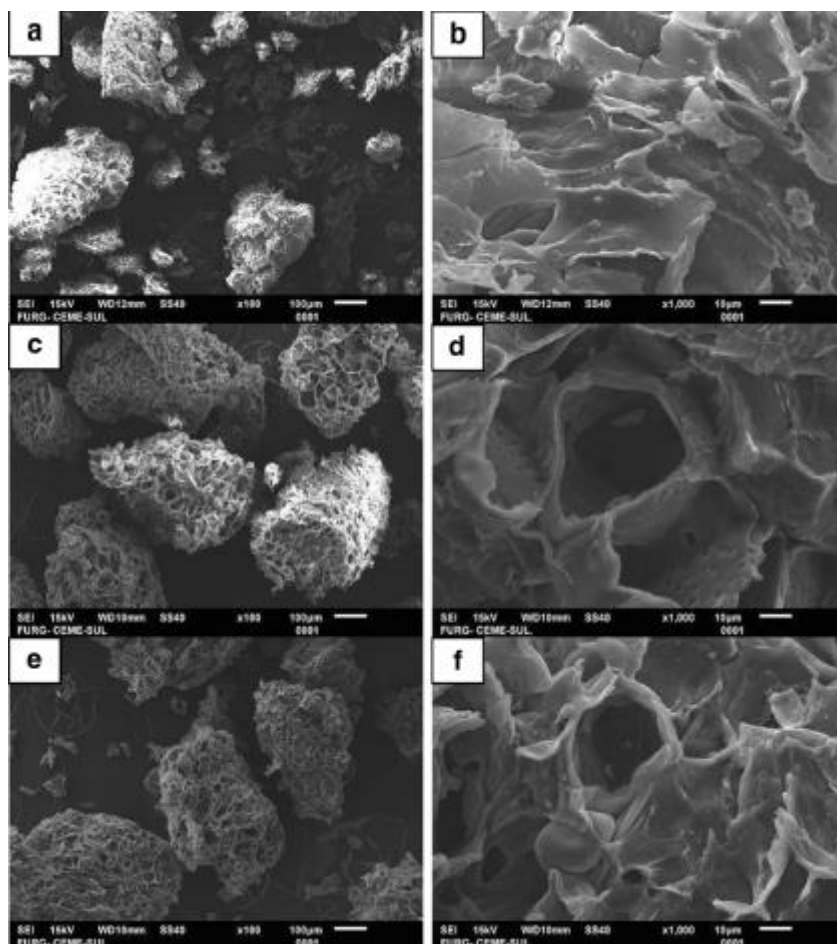


Fig. 5 SEM images of raw avocado shells (a, b), AS-H₂SO₄ (c, d), and AS-HNO₃ (e, f)

Figure 6 shows the EDS spectra of raw avocado shells (a), AS-H₂SO₄ (b) and AS-HNO₃ (c). It was found that raw avocado shells (Figure 6 (a)) are composed mainly by carbon and oxygen. Also, Mg, Al, P and K are present in the material. In the material treat with H₂SO₄ (Figure 6 (b)), the elements Mg, Al, P and K disappeared, and, S appeared. In the material treat with HNO₃ (Figure 6 (c)), the elements Mg, Al, P and K also disappeared, and, N appeared. These results were confirmed by elemental analyses, which were performed in samples before and after the acid treatments (Vario E1-CHNS).

This is an indicative that the application of H₂SO₄ and HNO₃ on the avocado shells caused a leaching of inorganic compounds, leading to a modification in the structure.

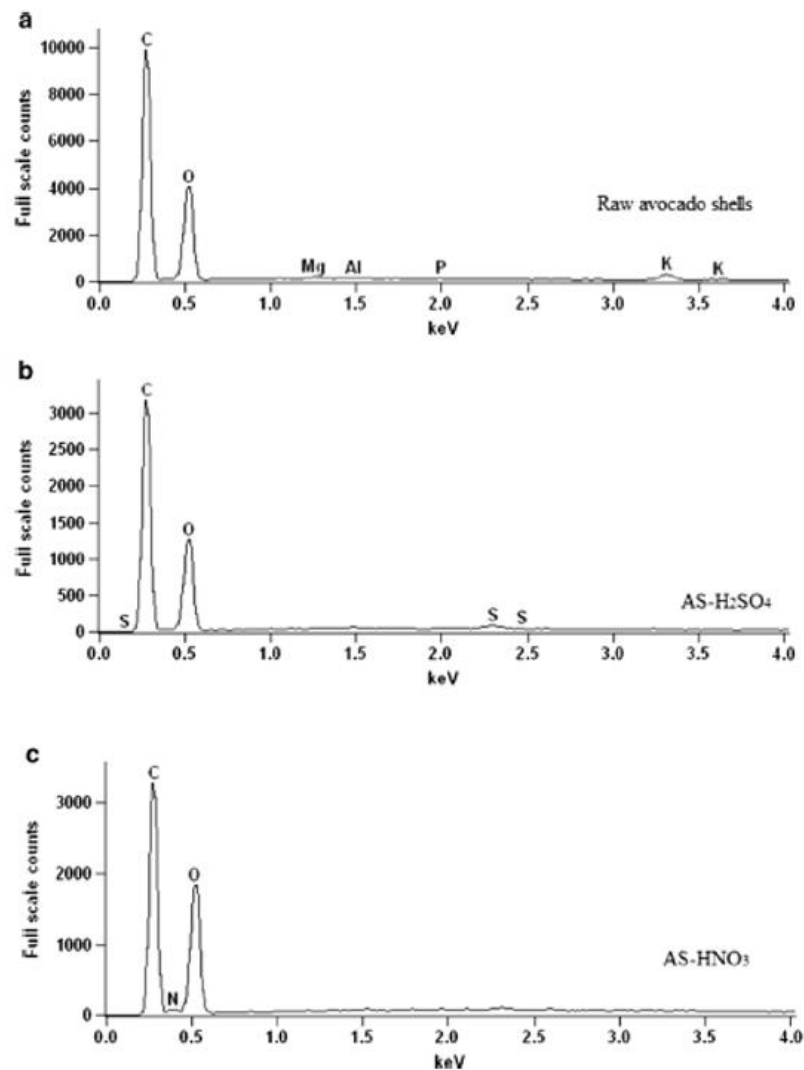


Fig. 6 EDS spectra of raw avocado shells (a), AS–H₂SO₄ (b), and AS–HNO₃ (c)

The surface area values of raw avocado shells, AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ were respectively, 2.56 ± 0.32 , 5.32 ± 0.20 and 8.45 ± 0.71 m² g⁻¹. These values were significantly different according to the Tukey test (confidence level of 95%). This shows that the acid treatments were effective to increase the surface area of avocado shells, generating more interesting adsorbent materials (AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃). For comparison, avocado seed powder prepared by Leite et al. (2017) presented surface area of 2.776 m² g⁻¹ and, the same material prepared by Bazzo et al. (2016) presented surface area of 1.75 m².

The point of zero charge for raw avocado shells, AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ were respectively, 5.5, 7.1 and 7.8. This shows that the acid treatments make the materials more propitious to be positively charged and so, interact with Procion red dye. Bazzo et al. (2016) obtained pH_{zpc} of 6.40 for avocado seed powder.

Based on the characterization techniques, it is possible to affirm that the acid treatments were simple ways to modify the avocado shells characteristics, producing materials with

interesting adsorption properties (AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃). Inorganic materials were leached during the treatment, leading to surface modifications, and increases in the surface area and point of zero charge.

Adsorbent dosage and pH effects on Procion Red adsorption

At first, preliminary tests were performed to compare raw avocado shells, AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ as adsorbents for Procion Red. Raw avocado shells presented poor removal percentages (maximum 5%) and low adsorption capacities (maximum 10 mg g⁻¹). In this way, its use in raw form is not justifiable. Then, the adsorbent dosage effect was evaluated for AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃. The results are presented in Figure 7. AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ were efficient in terms of removal percentage, since more than 75% of PR dye was removed independent of the adsorbent dosage and initial dye concentration. For both materials, the removal percentage increased with the adsorbent dosage, attaining more than 95% using 1.5 g L⁻¹ of adsorbent (Figures 7 (a, c)). This occurred because the quantity of adsorption sites to uptake PR was increased. However, the adsorbent dosage increase led to a strong decrease in adsorption capacity (Figures 7 (b, d)). This occurred due the aggregation of adsorption sites. In order to obtain good results for both, adsorption capacity and removal percentage, it was selected an adsorbent dosage of 0.3 g L⁻¹ and an initial dye concentration of 100 mg L⁻¹. Under these conditions, both materials (AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃) presented adsorption capacities around 30 mg g⁻¹ coupled with removal percentages around 96%.

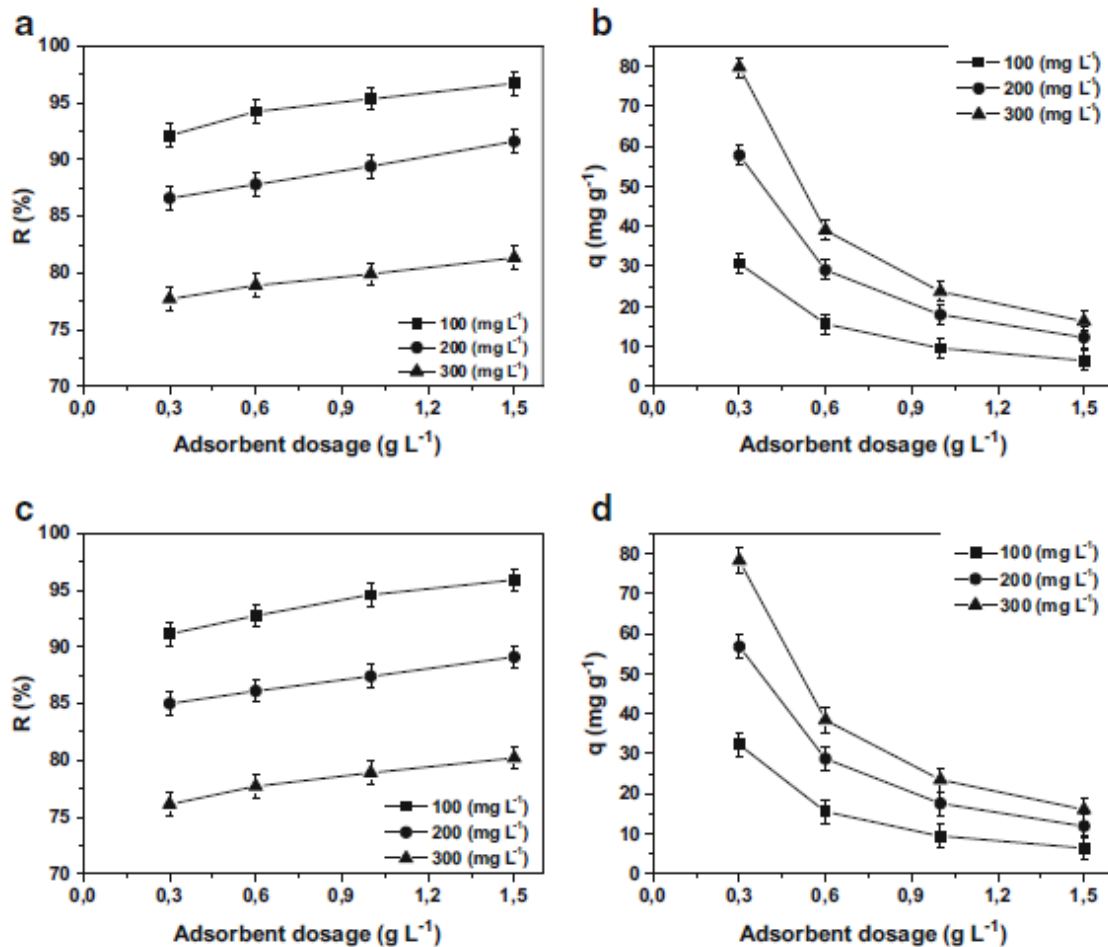


Fig. 7 Adsorbent dosage effect on the adsorption capacity and dye removal percentage. a, b AS–H₂SO₄. c, d AS–HNO₃. (V = 100 mL, C₀ = 100, 200, and 300 mg L⁻¹, T = 298 K, pH = 6.5)

pH effect was studied (2, 4, 6.5, 8 and 10) with initial dye concentration of 100 mg L⁻¹, biosorbent dosage of 0.3 g L⁻¹ and temperature of 25 °C, during 1 h of agitation. The results are presented in Figure 8. For both adsorbents, the pH increase from 2 to 6.5 led to an increase in adsorption capacity. However, a new increase from 6.5 to 10 presented no effect. To explain this behavior it is necessary to taking into account the Procion Red properties and the adsorbents characteristics. Procion Red is an anionic dye containing several sulfonic groups (Figure 1) and these groups have negative pK_a values. In this way, Procion Red molecules are negatively charged in the entire pH range. The pH_{ZPC} of AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ were 7.1 and 7.8, respectively. So, we can infer that, strong acid conditions are not favorable for adsorption, because some functional groups of the adsorbents can be damaged or solubilized. When the pH increases to 6.5, the functional groups on the surface are protonated and consequently interact with the negatively charged Procion Red. Calvete et al. (2009) developed carbon adsorbents from Brazilian pine–fruit–shell to remove Procion Red from aqueous solutions. They found

optimum pH of 6.0. In this way, pH of 6.5 (normal pH of the dye solution) was selected for the subsequent studies.

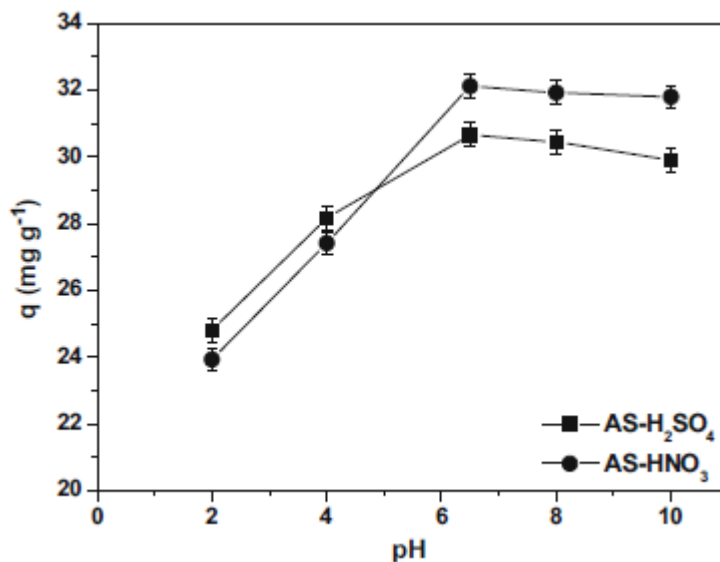


Fig. 8 pH effect on the PR adsorption by AS-H₂SO₄ and AS-HNO₃ (V = 100 mL, C₀ = 100 mg L⁻¹, adsorbent dosage = 0.3 g L⁻¹, and T = 298 K)

Adsorption kinetic profiles

Adsorption kinetic curves were obtained with initial dye concentrations of 100, 200 and 300 mg L⁻¹, biosorbent dosage of 0.3 g L⁻¹, temperature of 25 °C and pH of 6.5. The curves are depicted in Figure 9. In the PR adsorption onto AS-H₂SO₄ (Figure 9 (a)), a gradual increase in adsorption capacity occurred until 60 min and the equilibrium was attained within 90 min, independent of initial dye concentration. The adsorption capacity increased with the initial dye concentration attaining 85 mg g⁻¹. Similar trend was found by AS-HNO₃ (Figure 9 (b)), but in this case, the kinetic was faster and the equilibrium was attained within 60 min. These profiles indicated that the PR molecules progressively occupied the adsorption sites. It should be highlighted that the PR adsorption onto AS-H₂SO₄ and AS-HNO₃ were fast processes, being interesting for real applications.

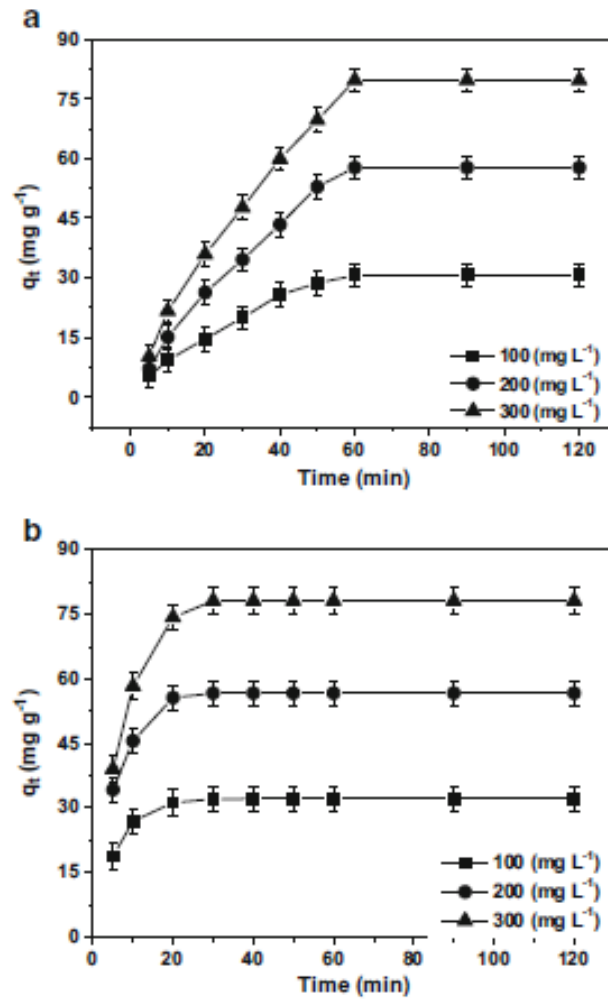


Fig. 9 Kinetic curves for the PR adsorption onto a AS–H₂SO₄ and b AS–HNO₃ (V = 100 mL, C₀=100, 200, and 300mg L⁻¹, adsorbent dosage = 0.3 g L⁻¹, pH = 6.5, and T = 298 K)

Aiming to obtain more detailed information about the kinetic profiles, pseudo–first order, pseudo–second order, Elovich, Avrami and general order models were used. The results are presented in Tables 2 (AS–H₂SO₄) and 3 (AS–HNO₃). Based on the higher values of determination coefficient (R^2) and adjusted determination coefficient (R^2_{adj}), coupled with the lower values of average relative error (ARE) (Tables 2 and 3), it can be affirmed that the general order model was the more adequate to represent the adsorption kinetics for both studied adsorbents. For AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃, the q_n parameter increased with the initial dye concentration, indicating that the adsorption capacity was favored at high C_0 values. When the general order model is able to represent the data, it is usual the estimation of h_0 parameter ($h_0=k_n q_n^n$). It can be seen in Tables 2 and 3 that the h_0 parameter increased with the initial dye concentration, indicating that, at the initial stages, the adsorption rate was faster at high C_0 values. Furthermore, it can be observed that the h_0 values for AS–HNO₃ were higher than h_0

values for AS–H₂SO₄. This confirms that the PR adsorption was faster when AS–HNO₃ is employed.

Table 2 Kinetic parameters for the Procion Red adsorption onto AS– H₂SO₄

C_0 (mg L ⁻¹)	100	200	300
Pseudo-first order			
q_1 (mg g ⁻¹)	31.82	62.50	87.52
k_1 (min ⁻¹)	0.047	0.029	0.030
R^2	0.991	0.987	0.990
R^2_{adj}	0.990	0.985	0.988
ARE (%)	4.86	5.10	4.45
Pseudo-second order			
q_2 (mg g ⁻¹)	38.75	81.22	106.63
k_2 (g mg min ⁻¹)	0.0013	0.0004	0.0003
R^2	0.974	0.972	0.977
R^2_{adj}	0.970	0.957	0.974
ARE (%)	8.35	8.20	8.66
Elovich			
a (g mg ⁻¹)	0.104	0.041	0.036
b (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2.98	2.71	3.87
R^2	0.944	0.961	0.965
R^2_{adj}	0.937	0.956	0.960
ARE (%)	11.93	10.34	9.84
Avrami			
q_{av} (mg g ⁻¹)	31.81	62.50	85.72
k_{av} (min ⁻¹)	0.022	0.015	0.002
n_{av}	2.10	1.91	1.50
R^2	0.991	0.987	0.990
R^2_{adj}	0.988	0.983	0.987
ARE (%)	4.85	5.10	4.45
General order			
q_n (mg g ⁻¹)	31.25	59.46	80.97
k_n (min ⁻¹ (g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹)	0.084	0.095	0.103
n	0.806	0.693	0.707
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	1.35	1.61	2.30
R^2	0.995	0.994	0.996
R^2_{adj}	0.993	0.991	0.994
ARE (%)	3.76	2.66	2.60

Table 3 Kinetic parameters for the Procion Red adsorption onto AS– HNO₃

C_0 (mg L ⁻¹)	100	200	300
Pseudo-first order			
q_1 (mg g ⁻¹)	32.16	56.36	78.53
k_1 (min ⁻¹)	0.177	0.174	0.138
R^2	0.999	0.996	0.999
R^2_{adj}	0.995	0.993	0.995
ARE (%)	0.23	1.29	0.40
Pseudo-second order			
q_2 (mg g ⁻¹)	34.32	60.28	85.39
k_2 (g mg min ⁻¹)	0.0088	0.0048	0.0025
R^2	0.987	0.994	0.984
R^2_{adj}	0.985	0.993	0.981
ARE (%)	2.82	1.72	3.20
Elovich			
a (g mg ⁻¹)	0.286	0.148	0.086
b (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	356.4	492.9	167.69
R^2	0.950	0.966	0.939
R^2_{adj}	0.944	0.961	0.932
ARE (%)	5.44	4.41	6.28
Avrami			
q_{av} (mg g ⁻¹)	32.16	56.36	78.53
k_{av} (min ⁻¹)	0.046	0.053	0.044
n_{av}	3.83	3.31	3.13
R^2	0.999	0.996	0.999
R^2_{adj}	0.995	0.993	0.995
ARE (%)	0.02	1.29	0.40
General order			
q_n (mg g ⁻¹)	32.12	57.15	81.94
k_n (min ⁻¹ (g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹)	0.2020	0.0590	0.0082
n	0.953	1.310	1.740
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	5.51	11.82	17.49
R^2	0.999	0.998	0.999
R^2_{adj}	0.995	0.994	0.995
ARE (%)	0.01	0.66	0.39

Equilibrium isotherms

Figure 10 shows the adsorption isotherms of PR dye on AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃, which were obtained at four different temperatures. All equilibrium curves were of L1 type (Piccin et al. 2017). The adsorption capacity was progressively increased and a plateau was not observed. This indicated that under the studied conditions, all sites were not occupied. Also, it can be verified that the adsorption was favored by the temperature decrease, being the best

results obtained at 298 K. This fact is related to the PR solubility, which is higher at higher temperatures.

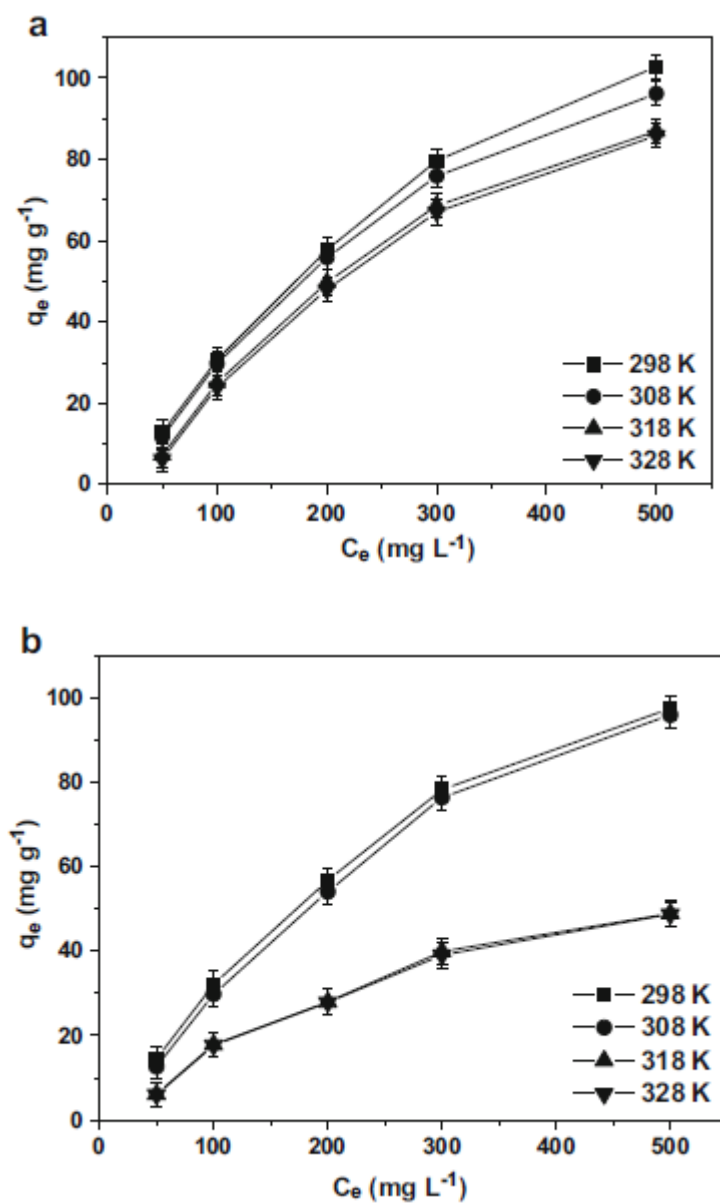


Fig. 10 Isotherm curves for the PR adsorption onto a AS–H₂SO₄ and b AS–HNO₃ ($V = 100$ mL, adsorbent dosage = 0.3 g L^{-1} and $\text{pH} = 6.5$)

Freundlich, Langmuir, Redlich–Peterson and Sips models were fitted with the experimental data in order to obtain detailed information about the equilibrium. The results are presented in Tables 4 (AS–H₂SO₄) and 5 (AS–HNO₃). The higher values of determination coefficient (R^2) and adjusted determination coefficient (R^2_{adj}), and the lower values of average relative error (ARE) (Tables 4 and 5), revealed that the Sips model was the more adequate to represent the adsorption isotherms of PR dye on the avocado shells based adsorbents. For both

adsorbents, the q_{mS} parameter increased with the temperature decrease, reaching maximum values at 298 K. This shows that the adsorption capacity was favored at 298 K. The same trend was found for the k_S parameter, indicating that the affinity of PR with the adsorbents was higher at 298 K.

Table 4 Isotherm parameters for Procion Red adsorption onto AS–H₂SO₄ adsorbent

	Temperature (K)			
	298	308	318	328
Freundlich				
k_F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	2.59	2.34	1.55	1.24
$1/n_F$	0.611	0.617	0.665	0.698
R^2	0.989	0.986	0.976	0.976
R^2_{adj}	0.986	0.982	0.970	0.970
ARE (%)	9.40	11.96	22.41	25.33
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	172.9	163.4	162.3	160.1
k_L (L mg ⁻¹)	0.0034	0.0033	0.0026	0.0024
R^2	0.998	0.998	0.993	0.989
R^2_{adj}	0.997	0.997	0.991	0.986
ARE (%)	2.39	3.02	12.61	16.43
Redlich–Peterson				
k_{RP} (L g ⁻¹)	0.755	0.646	0.429	0.391
a_{RP} (L mg ⁻¹) ^β	0.0218	0.0137	0.0025	0.0017
$β$	1.000	0.909	0.855	0.802
R^2	0.997	0.996	0.993	0.994
R^2_{adj}	0.995	0.993	0.988	0.990
ARE (%)	3.28	5.16	12.61	17.10
Sips				
q_{mS} (mg g ⁻¹)	167.0	142.1	112.4	108.7
m_S	1.027	1.110	1.397	1.476
k_S (L mg ⁻¹)	0.0058	0.0043	0.0038	0.0031
R^2	0.998	0.998	0.999	0.998
R^2_{adj}	0.997	0.997	0.998	0.997
ARE (%)	2.73	1.51	2.62	3.72

Table 5 Isotherm parameters for Procion Red adsorption onto AS– HNO₃ adsorbent

	Temperature (K)			
	298	308	318	328
Freundlich				
k_F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	5.07	2.45	0.99	0.97
$1/n_F$	0.487	0.607	0.638	0.639
R^2	0.983	0.985	0.986	0.988
R^2_{adj}	0.979	0.981	0.982	0.985
ARE (%)	13.31	9.15	11.89	11.36
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	182.7	162.2	87.2	86.7
k_L (L mg ⁻¹)	0.0029	0.0033	0.0027	0.0026
R^2	0.944	0.995	0.993	0.994
R^2_{adj}	0.930	0.994	0.991	0.992
ARE (%)	16.55	3.97	6.48	5.99
Redlich–Peterson				
k_{RP} (L g ⁻¹)	3.146	0.735	0.241	0.243
a_{RP} (L mg ⁻¹) ^β	0.3335	0.0265	0.0034	0.0032
$β$	0.975	0.840	0.733	0.604
R^2	0.984	0.993	0.993	0.995
R^2_{adj}	0.973	0.988	0.988	0.992
ARE (%)	12.19	4.72	6.62	3.43
Sips				
q_{mS} (mg g ⁻¹)	212.6	150.7	86.7	85.3
m_S	0.642	1.061	0.987	0.970
k_S (L mg ⁻¹)	0.0042	0.0036	0.0025	0.0015
R^2	0.992	0.995	0.994	0.993
R^2_{adj}	0.987	0.992	0.990	0.988
ARE (%)	8.16	4.09	6.05	2.96

The maximum adsorption capacities were 167.0 and 212.6 mg g⁻¹ for AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃. These values are comparable with other materials used to remove Procion Red, such as, carbon based adsorbents (Calvete et al. 2009), clay adsorbents (Rahman et al. 2013), *Aspergillus* (Almeida and Corso 2014) and biochar (Zazycki et al. 2018). So we can affirm that avocado shells, after a simple acid treatment, can be a low cost option to treat colored effluents containing PR dye.

Thermodynamic parameters

Standard values of Gibbs free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0) and entropy (ΔS^0) changes were estimated to obtain thermodynamic information about the adsorption process. At first, K_e values were estimated from the Sips parameters, since this model presented high values of R^2 and R^2_{adj} . The approach used was $K_e = \rho q_{ms} k_s$, which can be compared with the Henry constant (Ruthven 1984; Tran et al. 2017). The thermodynamic parameters are shown in Table 6.

Table 6 Thermodynamic parameters for Procion Red adsorption onto AS–H₂SO₄ and AS HNO₃

	AS–H ₂ SO ₄				AS–HNO ₃			
<i>T</i> (K)	298	308	318	328	298	308	318	328
ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	-17.0±0.1	-16.4±0.2	-16.0±0.1	-15.8±0.1	-16.8±0.1	-16.1±0.1	-14.2±0.2	-13.2±0.1
ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	-29.0±1.7				-55.0±1.5			
ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	-0.041±0.01				-0.128±0.01			

Mean ± standard error (n = 3)

The spontaneity and feasibility of the PR adsorption onto the avocado shells derived materials was confirmed by the negative ΔG^0 values. The temperature decrease provided more negative ΔG^0 values, indicating that the affinity between PR and the adsorbents was higher at 298 K. The negative ΔH^0 values indicated that adsorption was exothermic in nature. Furthermore, the magnitude of ΔH^0 values suggested physisorption. The negative ΔS^0 values show that the disorder in the solid/liquid interface decreased during the adsorption process.

Treatment of dye house effluents

AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ were tested to treat dye house effluents containing several dyes and inorganic compounds (Table 1). In these tests, 1.0 g L⁻¹ of adsorbent was inserted in the effluent and the mixture was stirred at 200 rpm for 1 h under room temperature (25 °C). The visible spectra of the effluent before and after the treatments with AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ are shown in Figures 11 (a) and 11 (b), respectively. It is possible verify that the spectra of the effluents after the treatments were strongly amortized, indicating an efficient color removal. In quantitative terms, AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ were able to remove 82 and 75% of the color, respectively. In this way, we can conclude that Avocado shells treated with H₂SO₄ and HNO₃ are low cost materials to treat colored effluents.

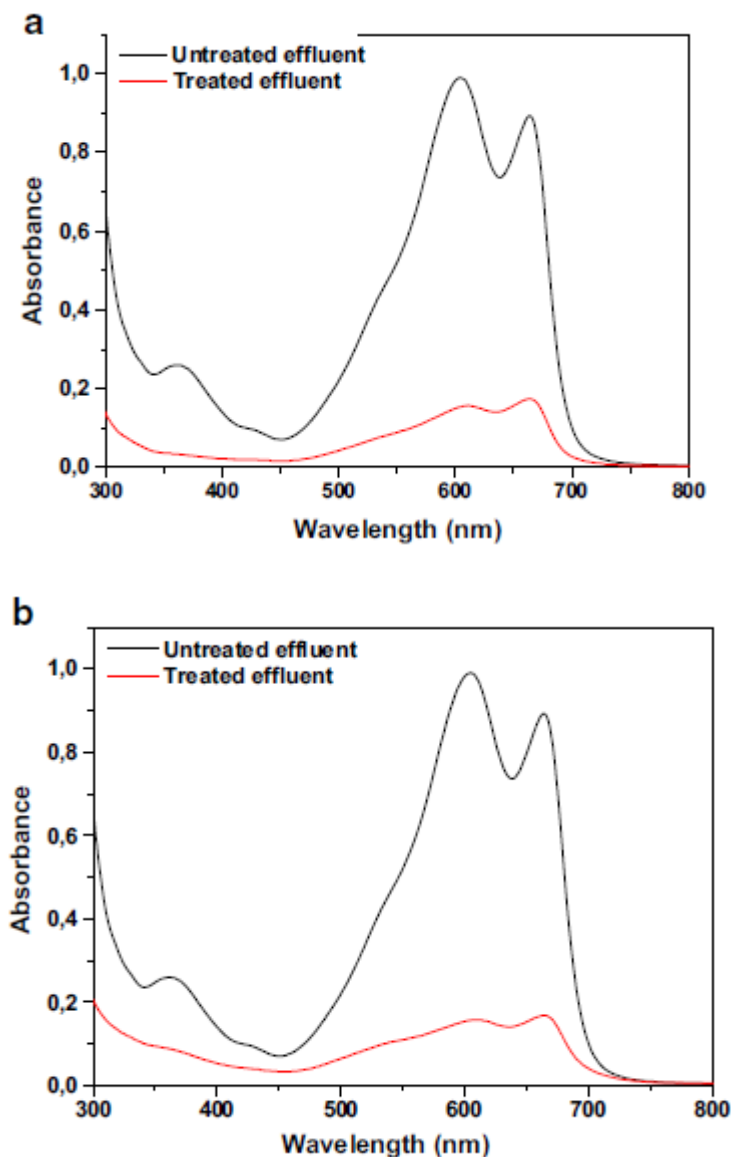


Fig. 11 Visible spectra of untreated and treated dye house effluent. a AS–H₂SO₄. b AS–HNO₃

Conclusions

The potential of H₂SO₄ and HNO₃ treated avocado shells to remove Procion Red dye from colored effluents was verified in this research. The results showed that the acid treatment provoked strong surface modifications in the avocado shells. The surface areas of raw avocado shells, AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ were 2.56 ± 0.32 , 5.32 ± 0.20 and 8.45 ± 0.71 m² g⁻¹, respectively. For both materials, more than 95% of PR was removed from the solution using 0.300 g L⁻¹ of adsorbent at pH 6.5. Adsorption kinetics was relatively fast and, the curves were well represented by the general order model. Equilibrium was satisfactorily represented by the Sips model, being the maximum adsorption capacities of 167.0 and 212.6 mg g⁻¹ for AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃, respectively. The adsorption was spontaneous, favorable and exothermic. AS–

H₂SO₄ and AS–HNO₃ were adequate to treat dye house effluents containing several dyes and inorganic compounds, providing color removal of 82 and 75%, respectively.

References

- Adegoke KA, Bello OS (2015) Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Res Ind* 12:8–24.
- Alencar WS, Lima EC, Royer B, dos Santos BD, Calvete T, da Silva EA, Alves CN (2012) Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX–R from aqueous solution. *Sep Sci Technol* 47:513–526.
- Ali I (2010) The Quest for Active Carbon Adsorbent Substitutes: Inexpensive Adsorbents for Toxic Metal Ions Removal from Wastewater. *Sep Purif Rev* 39:95–171.
- Ali I (2012) New generation adsorbents for water treatment. *Chem Rev* 112:5073–5091.
- Ali I (2014) Water treatment by adsorption columns: Evaluation at ground level. *Sep Purif Rev* 3:175–205.
- Ali I, Aboul–Enein HY (2006) Instrumental methods in metal ions speciation: Chromatography, Capillary Electrophoresis and Electrochemistry. Taylor & Francis, New York.
- Ali I, Aboul–Enein HY, Gupta VK (2009) Nano Chromatography and Capillary Electrophoresis: Pharmaceutical and Environmental Analyses, Wiley, Hoboken.
- Ali I, Al–Othman ZA, Al–Harbi OML (2016d) Uptake of pantoprazole drug residue from water using novel synthesized composite iron nano adsorbent. *J. Mol Liq* 218: 465–472.
- Ali I, Al–Othman ZA, Alwarthan A (2016a) Molecular uptake of congo red dye from water on iron composite nanoparticles, *J Mol Liq* 224:171–176.

- Ali I, Al-Othman ZA, Alwarthan A (2016b) Green synthesis of functionalized iron nano particles and molecular liquid phase adsorption of ametryn from water. *J Mol Liq* 221:1168–1174.
- Ali I, Al-Othman ZA, Alwarthan A (2016c) Synthesis of composite iron nano adsorbent and removal of ibuprofen drug residue from water. *J Mol Liq* 219:858–864.
- Ali I, Al-Othman ZA, Alwarthan A (2017) Uptake of propranolol on ionic liquid iron nanocomposite adsorbent: Kinetic, thermodynamics and mechanism of adsorption. *J Mol Liq* 236:205–203.
- Ali I, Tabrez MA, Khan A (2012) Low cost adsorbents for removal of organic pollutants from wastewater. *J Environ Manage* 113:170–183.
- Ali I, Gupta VK (2006) *Advances in Water Treatment by Adsorption Technology*. Nature Protocol 1:2661–2667.
- Almeida EJR, Corso CR (2014) Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX–5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. *Chemosphere* 112:317–322.
- Anastopoulos I, Kyzas GZ (2014) Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. *J Mol Liq* 200:381–389.
- Anastopoulos, I, Kyzas GZ (2016) Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid–phase adsorption phenomena? *J Mol Liq* 218:174–185.
- Bazzo A, Adebayo MA, Dias SLP, Lima EC, Vaghetti JCP, Oliveira ER (2016) Avocado seed powder: characterization and its application for crystal violet dye removal from aqueous solutions. *Desalin Water Treat* 57: 15873–15888.
- Bharathi KS, Ramesh ST (2013) Removal of dyes using agricultural waste as low–cost adsorbents: a review. *Appl Water Sci* 3:773–790.

- Bonilla–Petriciolet A, Mendoza–Castillo DI, Reynel–Ávila E (2017) Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Springer International Publishing, Cham.
- Brazilian Fruit Yearbook (2015). Gazeta, Santa Cruz do Sul. Available at: http://www.grupogaz.com.br/tratadas/eo_edicao/4/2015/03/20150301_106c8c2f1/pdf/4718_2015fruticultura.pdf.
- Bretanha MS, Dotto GL, Vaghetti JCP, Dias SLP, Lima EC, Pavan FA (2016) Giombo persimmon seed (GPS) an alternative adsorbent for the removal Toluidine Blue dye from aqueous solutions. *Des Water Treat* 57:28474–28485.
- Brindley GW, Brown G (1980) Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification. Mineralogical Society, London.
- Calvete T, Lima EC, Cardoso NF, Dias SLP, Pavan FA (2009) Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution–Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chem Eng J* 155:627–636.
- Cestari AR, Vieira EFS, Santos AGP, Mota JA, Almeida VP (2004) Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *J Colloid Interface Sci* 280:380–386.
- Dotto GL, Salau NPG, Piccin JS, Cadaval TRS, Pinto LAA (2017) Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. Chapter 3, p. 53–76 In: Bonilla–Petriciolet A, Mendoza–Castillo DI, Reynel–Ávila E. Eds. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Springer International Publishing, Cham.
- Folletto VS, Ferreira AB, Severo EC, Colazzo GC, Folletto EL, Dotto GL (2017) Iron-based adsorbent prepared from Litchi peel biomass via pyrolysis process for the removal of pharmaceutical pollutant from synthetic aqueous solution. *Environ Sci Pollut Res* 24:10547–10556.

- Franco DSP, Tanabe EH, Dotto GL (2017) Continuous Adsorption of a Cationic Dye on Surface Modified Rice Husk: Statistical Optimization and Dynamic Models. *Chem Eng Commun* 204:625–634.
- Freundlich H (1906) Over the adsorption in solution. *Z Phys Chem* 57:358–471.
- Goldstein JI, Newbury DE, Echil P, Joy DC, Romig Jr AD, Lyman CE, Fiori C, Lifshin E (1992) Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Plenum Press, New York.
- Ho YS, McKay G (1998) Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Proc Safety Environ Protect* 76:183–191.
- Khan TA, Sharma S, Ali I (2011) Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid activated mango (*Mangifera indica*) leaf powder: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Toxicol Environ Health Sci* 3:286–297.
- Lagergren S (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kung Svenska Vetenskap* 24:1–39.
- Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Amer Chem Soc* 40:1361–1403.
- Leite AJB, Carmalin S, Thue PS, dos Reis GS, Dias SLP, Lima EC, Vaghetti JCP, Pavan FA, Alencar WS (2017) Activated carbon from avocado seeds for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions. *Desalin Water Treat* 71:168–181.
- Lima DR, Klein L, Dotto GL (2017) Application of ultrasound modified corn straw as adsorbent for malachite green removal from synthetic and real effluents. *Environ Sci Pollut Res.* 24:21484–21495.
- Orts F, del Río AI, Molina J, Bonastre F (2017) Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL® Cases. *J Electroanal Chem* In press.
- Pachhade K, Sandhya S, Swaminathan K (2009) Ozonation of reactive dye, Procion red MX–5B catalyzed by metal ions. *J Hazard Mater* 167:313–318.

- Palas B, Ersöz G, Atalay S (2016) Heterogeneous photo Fenton-like oxidation of Procion Red MX-5B using walnut shell based green catalysts. *J Photochem Photobio A: Chem* 324:165–174.
- Palma C, Lloret L, Puen A, Tobar M, Contreras E (2016) Energy, Resources and Environmental Technology Production of carbonaceous material from avocado peel for its application as alternative adsorbent for dyes removal. *Chinese J Chem Eng* 24:521–528.
- Piccin JS, Cadaval TRS, Pinto LAA, Dotto GL (2017) Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. Chapter 2, p. 31–52 In: Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo DI, Reynel-Ávila E. Eds. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer International Publishing, Cham.
- Qiu H, Pan LL, Zhang QJ, Zhang W, Zhang Q (2009) Critical review in adsorption kinetic models. *J Zhejiang Univ Sci A* 10:716–724.
- Rahman A, Urabe T, Kishimoto N (2013) Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents. *Proc Environ Sci* 17:270–278.
- Redlich O, Peterson DL (1959) A useful adsorption isotherm. *J Phys Chem* 63:1024–1024.
- Ruthven DM (1984) *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, New York.
- Saavedra J, Cordova A, Navarro R, Díaz-Calderon P, Fuentealba C, Astudillo-Castro C, Toledo L, Enrione J, Galvez L (2017) Industrial avocado waste: Functional compounds preservation by convective drying process. *J Food Eng* 198:81–90.
- Sahel K, Perol N, Dappozze F, Bouhent M, Derriche Z, Guillard C (2010) Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5). *J Photochem Photobio A: Chem* 212:107–112.
- Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ (2007) *Spectrometric identification of organic compounds*. Wiley, New York.

Sips R (1948) On the structure of a catalyst surface. *J Chem Phys* 16:490–495.

Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure Appl Chem* 87:1051–1069.

Tran HN, You SJ, Bandegharai AH, Chao HP (2017) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research* 120:88–116.

Umpierrez CS, Prola LDT, Adebayo MA, Lima EC, dos Reis GS, Kunzler DD, Benvenuti EV (2017) Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol–gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye. *Environ Technol* 38:566–578.

Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv Colloid and Interface Sci* 209:172–184.

Zazycki MA, Godinho M, Perondi D, Foletto EL, Collazzo GC, Dotto GL (2018) New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. *J Cleaner Prod* 171:57–65.

Zhu Y, Kolar P, Shah SB, Cheng JJ, Lim PK (2016) Avocado seed–derived activated carbon for mitigation of aqueous ammonium. *Ind Crop Prod* 92:34–41.

Figure captions

Fig 1 Three dimensional chemical structure of Procion Red dye obtained by ChemBio 3D Ultra version 11.0.

Fig 2 H₂SO₄ treated avocado shells (AS–H₂SO₄) (a) and HNO₃ treated avocado shells (AS–HNO₃) (b).

Fig 3 FT–IR spectra of raw avocado shells, AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃.

Fig 4 XRD patterns of raw avocado shells, AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃.

Fig 5 SEM images of raw avocado shells (a, b), AS–H₂SO₄ (c, d) and AS–HNO₃ (e, f).

Fig 6 EDS spectra of raw avocado shells (a), AS–H₂SO₄ (b) and AS–HNO₃ (c).

Fig 7 Adsorbent dosage effect on the adsorption capacity and dye removal percentage: (a, b) AS–H₂SO₄, (c, d) AS–HNO₃ ($V = 100$ mL, $C_0 = 100, 200$ and 300 mg L⁻¹, $T = 298$ K, $\text{pH} = 6.5$).

Fig 8 pH effect on the PR adsorption by AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃ ($V = 100$ mL, $C_0 = 100$ mg L⁻¹, adsorbent dosage = 0.3 g L⁻¹ and $T = 298$ K).

Fig 9 Kinetic curves for the PR adsorption onto (a) AS–H₂SO₄ and (b) AS–HNO₃ ($V = 100$ mL, $C_0 = 100, 200$ and 300 mg L⁻¹, adsorbent dosage = 0.3 g L⁻¹, $\text{pH} = 6.5$ and $T = 298$ K).

Fig 10 Isotherm curves for the PR adsorption onto (a) AS–H₂SO₄ and (b) AS–HNO₃ ($V = 100$ mL, adsorbent dosage = 0.3 g L⁻¹ and $\text{pH} = 6.5$).

Fig 11 Visible spectra of untreated and treated dye house effluent: (a) AS–H₂SO₄, (b) AS–HNO₃.

Table captions

Table 1 Composition of the simulated dye house effluent.

Table 2 Kinetic parameters for the Procion Red adsorption onto AS–H₂SO₄.

Table 3 Kinetic parameters for the Procion Red adsorption onto AS–HNO₃.

Table 4 Isotherm parameters for Procion Red adsorption onto AS–H₂SO₄ adsorbent.

Table 5 Isotherm parameters for Procion Red adsorption onto AS–HNO₃ adsorbent.

Table 6 Thermodynamic parameters for Procion Red adsorption onto AS–H₂SO₄ and AS–HNO₃.

CAPÍTULO 4

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos proporcionaram uma reflexão voltada à sustentabilidade do uso dos resíduos agroindustriais e das cadeias produtivas neles inseridas. Especialmente, a cadeia produtiva das amêndoas, Castanha do pará (*Bertholletia excelsa*) e a Nóz pecã (*Carya illinoensis*), as quais produzem um elevado volume de resíduos gerados pelas suas cascas, e a produção do Abacate (*Persea americana*), aonde somente a sua polpa é utilizada para consumo alimentar e produção de óleos essenciais, gerando como resíduos a casca e o caroço.

Estudos voltados para o aproveitamento desses resíduos, como a adsorção, são de extrema importância. Neste trabalho, a utilização desses resíduos como bio sorventes na remoção de corantes da indústria têxtil mostrou-se bastante eficiente, principalmente no caso da casca da castanha do pará e do abacate, atingindo remoções superiores a 90 %.

No entanto, mais pesquisas devem ser direcionadas para o aproveitamento de resíduos das atividades agroindustriais, visando à sustentabilidade ambiental, econômica e social.

