

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA

MAYARA COLETTI

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA EM CASCA DE
MARACUJÁ**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2017

MAYARA COLETTI

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA EM CASCA DE
MARACUJÁ**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Bacharelado em Química, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi- da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Karina Querne de Carvalho Passig
Co-orientadora: Izadora Consalter Pereira

CURITIBA
2017

MAYARA COLETTI

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA EM CASCA DE
MARACUJÁ**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro 2 – Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientadora – Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenador de Curso – Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria

Curitiba, 11 de dezembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força, sabedoria e fé concedidas em todos os momentos difíceis que enfrentei durante esta caminhada, sem Ele eu não estaria hoje realizando este sonho.

Aos meus pais, Ediclécio e Regina, irmão, Mateus e namorado Matheus, por serem fonte de amor, carinho e compreensão, pois foram essenciais na minha formação. Obrigada por todo o suporte emocional e por todas as palavras que me fizeram persistir sempre, mesmo quando não via soluções.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Karina Querne de Carvalho Passig, pela dedicação com o meu trabalho, ensinamentos, oportunidade e recursos cedidos. Obrigada por estar contribuindo com a minha formação.

A minha co-orientadora, mestrandia Izadora Consalter Pereira, por me auxiliar com seus conhecimentos e dedicar seu tempo ao meu trabalho. A Mariana Irene Hoppen por compartilhar a idéia para meu projeto de TCC.

Ao Professor Pedro Augusto Arroyo e Regiane Cristina Ferreira, do Laboratório de Adsorção e Troca Iônica da Universidade Estadual de Maringá, aos técnicos Gustavo Macioski e Felipe Parretto do Laboratório de Materiais e a Rúbia Camila Ronquin Botinni do laboratório de FTIR da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo auxílio técnico necessário nas análises realizadas neste trabalho.

Em memória dos meus amados animais de estimação que partiram desta vida nesta reta final. Frajola, Billie e Fred, obrigada pelo companheirismo, lealdade e amor, durante suas vidas ao meu lado e durante todo o curso, deixo aqui minha eterna saudade e condolência.

RESUMO

COLETTI, Mayara. **Adsorção de azul de metileno em solução aquosa em casca de maracujá**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

A identificação de corantes em águas residuárias, solo e água potável é uma preocupação constante em função do crescimento do número de indústrias têxteis no mundo que contribuem com o descarte incorreto de resíduos, tornando-os uma classe de micropoluentes. A estrutura química dos corantes o proporciona alta estabilidade, características tóxicas e até mesmo carcinogênicas. Outra preocupação é a ineficiência de tratamentos convencionais na remoção de corantes da água. Dentre os processos estudados atualmente, a adsorção mostrou-se eficiente e de fácil aplicação, sendo que o adsorvente mais comumente utilizado é o carvão ativado. Apesar de sua eficiência, o alto custo e a dificuldade de recuperação do carvão ativado após o processo de adsorção não o tornam economicamente viável, o que leva a crescente busca por adsorventes alternativos de baixo custo e igual eficiência. Dentre estes destacam-se os resíduos agroindustriais que apresentam potencial para adsorção. O objetivo deste trabalho foi de avaliar as propriedades do resíduo agroindustrial pó da casca de maracujá na adsorção do azul de metileno em fase aquosa. Para a caracterização físico-química do pó da casca de maracujá, a granulometria escolhida com base na análise granulométrica foi uma mistura de 0,150 e 0,075 mm. O adsorvente foi caracterizado com pH 5,4, pH_{PCZ} 4,7, teor de umidade de 4,58%, teor de material volátil de 91,56% e teor de cinzas de 3,44%. Na espectroscopia no infravermelho observou-se a presença de ligninas e pectinas, na microscopia eletrônica de varredura foi observada uma superfície irregular e pouco porosa e na análise do BET, observou-se uma baixa área específica de $0,1810 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o material foi considerado macroporoso. Nos ensaios cinéticos e de equilíbrio foram obtidos tempo de equilíbrio em 60 minutos, com potencial máximo de adsorção de 84,2% em pH ótimo de 7,0. O ajuste dos resultados obtidos nos ensaios cinéticos indicou o modelo de pseudo-primeira ordem para descrição da cinética de adsorção. Os ensaios de isoterma foram melhor descritos pelo modelo de Langmuir, confirmando o caráter de fissiosorção. Os parâmetros apresentaram valores de ΔG° médio igual a $9366,93 \text{ J K}^{-1}$, ΔH° igual a $5367,242 \text{ J mol}^{-1}$ e ΔS° igual a $-12,70$. Os valores positivos de ΔG° e ΔH° indicaram que o processo de adsorção é não espontâneo e endotérmico.

Palavras-chave: Adsorção. Adsorventes alternativos. Resíduo agroindustrial.

ABSTRACT

COLETTI, Mayara. Adsorption of methylene blue in aqueous solution on yellow passion fruit shell. Completion of coursework (Bachelor of Chemistry) - Academic Department of Chemistry and Biology, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2017.

The identification of dyes in wastewater, soil and potable water is a worrying consequence of the growth of textile industries in the country and the world along with the incorrect disposal of this waste, making them a class of micropollutants. The chemical structure of the dyes provides high stability, toxic and even carcinogenic characteristics. Another consequent concern is the inefficiency of conventional treatments in the removal of dyes from the water. Among the processes currently studied, adsorption was efficient and easy to apply, and the most commonly used adsorbent is activated carbon. Despite its efficiency, the high cost and difficulty of recovery of the activated carbon after the adsorption process does not make it economically viable, which leads to the increasing search for alternative adsorbents of low cost and equal efficiency. Among these are the agroindustrial residues that have potential for adsorption. The objective of this work was to evaluate the properties of the agroindustrial powder of the yellow passion fruit peel in the adsorption of the methylene blue in the aqueous phase. For the physicochemical characterization of yellow passion fruit shell, the granulometry chosen based on the particle size analysis was a mixture of 0,150 and 0,075mm. The adsorbent was characterized with pH of 5.4, pH PCZ of 4.7, moisture content of 4.579%, 91.561% volatile materials and 3.436% ash. In infrared spectroscopy the presence of lignins and pectins was observed, in the scanning electronic microscopy an irregular and little poros surface was observed and in BET analysis, a low specific area of $0,1810 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was observed and the material was considered macroporous. In the kinetic and equilibrium studies the equilibrium time was obtained in 60 minutes, with maximum adsorption potencial of 84,2% at optimum pH of 7.0. the adjustment of the results obtained in the kinect tests indicated the pseudo-first order model for the description of adsorption kinects. The isotherm tests were better described by the Langmuir model, confirming the fissiosorption character. The thermodynamic parameters presented mean values of ΔG° equal to $9366,93 \text{ J K}^{-1}$, ΔH° equal to $5367,242 \text{ J mol}^{-1}$ and ΔS° equal to $-12,70$. The positive values of ΔG° and ΔH° indicated that the adsorption process is non-spontaneous and endothermic.

Keywords: Adsorption. Alternate Adsorbents. Agroindustrial waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura molecular do azul de metileno	18
Figura 2. Tipos de isotermas de Adsorção.....	23
Figura 3. Estrutura química da cadeia de pectina	30
Figura 4. Curva de distribuição granulométrica do PCM	45
Figura 5. Espectro de infravermelho do PCM.....	48
Figura 6. Fotomicrografias do PCM.....	49
Figura 7. Representação gráfica do Ponto de Carga Zero (PCZ) para o PCM	52
Figura 8. Isotermas de adsorção de dessorção de N ₂ para o PCM	53
Figura 9. Classificação das isotermas pela IUPAC	54
Figura 10. Distribuição do tamanho dos poros do PCM	56
Figura 11. Absorbância (A) versus concentração da solução aquosa de AM nos ensaios de cinética.....	57
Figura 12. Absorbância (A) versus concentração da solução aquosa de AM para ensaios de equilíbrio	58
Figura 13. Cinética de adsorção do AM no PCM na concentração inicial de 25 mg L ⁻¹ a temperatura constante de 25°C.....	60
Figura 14. Ajuste da cinética de adsorção em pH 3 para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren.	61
Figura 15. Ajuste da cinética de adsorção em pH 4,7 para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren.	62
Figura 16. Ajuste da cinética de adsorção em pH 7,0 para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren.	62
Figura 17. Isotermas de adsorção em pH 3,0 para os modelos de Langmuir e Freundlich.....	64
Figura 18. Isotermas de adsorção em pH 4,7 para os modelos de Langmuir e Freundlich.....	65
Figura 19. Isotermas de adsorção em pH 7,0 para os modelos de Langmuir e Freundlich.....	65
Figura 20. Isotermas de Adsorção nas temperaturas de 25, 45 e 55°C para os modelos de Langmuir e Freundlich	67

Figura 21. Ajuste Linear para obtenção dos parâmetros termodinâmicos69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados da distribuição granulométrica do material adsorvente	44
Tabela 2. Resultados da caracterização físico-química do material adsorvente	46
Tabela 3. Resultados da análise elementar do PCM por espectro de energia dispersiva (EDS)	50
Tabela 4. Valores de pH inicial, pH final e diferença de pH do PCM.....	51
Tabela 5. Propriedades Texturais do PCM	55
Tabela 6. Parâmetros para validação da metodologia analítica	59
Tabela 7. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos para a adsorção do AM no PCM.....	63
Tabela 8. Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do AM em PCM	66
Tabela 9. Parâmetros obtidos para o modelo de Langmuir para a adsorção do AM no PCM	69
Tabela 10. Parâmetros Termodinâmicos de adsorção.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AM	Azul de Metileno
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IV	Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)
PCM	Pó de casca de laranja
pH	Potencial hidrogeniônico
pH _{PCZ}	Potencial hidrogeniônico no Ponto de Carga Zero
rpm	Rotações por minuto
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 JUSTIFICATIVA.....	14
3 OBJETIVOS.....	16
3.1 Objetivo Geral	16
3.2 Objetivos Específicos.....	16
4 REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
4.1 Corantes, ambiente e saúde pública.....	17
4.2 Azul de Metileno.....	18
4.3 Adsorção	19
4.4 Cinética de adsorção	21
4.5 Isotermas de adsorção.....	23
4.6 Termodinâmica de adsorção.....	25
4.7 Adsorventes	27
4.8 Maracujá	28
4.9 Pectina	29
4.10 Caracterização do material adsorvente.....	30
5 MATERIAL E MÉTODOS	32
5.1 Coleta e preparo da matéria-prima	32
5.2 Caracterização físico-química do material adsorvente.....	33
5.2.1 Análise granulométrica	33
5.2.2 Teor de umidade.....	34
5.2.3 Teor de material volátil.....	34
5.2.4 Teor de cinzas	35
5.2.5 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)	36
5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	36
5.2.7 Determinação do pH	37
5.2.8 Ponto de carga zero (pH_{pcz}).....	37
5.2.9 Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio.....	37
5.3 Curva Analítica.....	38

5.4 Cinética de adsorção	39
5.5 Isotermas de adsorção.....	41
5.6 Termodinâmica de adsorção.....	41
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
6.1 Caracterização físico química do material adsorvente.....	43
6.1.1 Análise Granulométrica.....	43
6.1.2 Análise de Teores e pH	45
6.1.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	47
6.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	49
6.1.5 Ponto de Carga Zero (PCZ).....	51
6.1.6 Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio.....	53
6.2 Curva Analítica.....	56
6.2.1 Curva analítica para os ensaios de cinética.....	57
6.2.2 Curva analítica para os ensaios de equilíbrio	58
6.2.3 Parâmetros para a validação da metodologia analítica	59
6.3 Cinética de Adsorção	59
6.4 Isotermas de Adsorção	64
6.5 Termodinâmica de Adsorção	67
7 CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

O consumo de corantes ocorre de forma indiscriminada no mundo, sendo as principais indústrias consumidoras, as de tecido, couro, plástico e alimentícia. Estima-se que o consumo mundial anual de corante seja de 700.000 toneladas, sendo destas 26.500 toneladas produzidas no Brasil (BRITO; RANGEL, 2008). A indústria têxtil representa no Brasil o segundo maior setor empregador na indústria de transformação e atualmente o país é o 5º maior produtor mundial de têxteis (ABIT, 2016).

Dentre estes corantes destaca-se o azul de metileno que é um corante catiônico aplicado nas áreas da química, biologia e medicina (SCHIRMER et al., 2011), além de ser empregado como padrão em estudos de potencial de adsorção para materiais adsorventes. Assim como outros corantes, é um poluente emergente ao ambiente, principalmente devido as suas características tóxicas e carcinogênicas.

As indústrias têxteis consomem de 30 a 60 litros de água por quilograma de tecido tingido durante o processo de tingimento (SIVARAJ et al., 2001), portanto algumas estações de esgotos (ETE) recebem diariamente significativas contribuições destas indústrias, contendo diversos contaminantes e de concentrações, muitas vezes tóxicos.

Devido à limitação de alguns processos na remoção destes poluentes, os despejos do efluente tratado também irão acarretar na contaminação de corpos hídricos dificultando a penetração de luz e conseqüentemente na capacidade de autodepuração destes mananciais.

Várias tecnologias tem sido estudadas para remoção destes poluentes, das quais se destacam os processos físico-químicos como filtração por membranas (LANG, 2009), oxidação eletroquímica (GROSSMAN et al., 2012) e degradação fotocatalítica (ARDEJANI et al., 2007). Além destas, a adsorção está se destacando como tratamento na remoção de poluentes, como corantes, por ser um método simples e econômico (MCKAY, 2003) que se baseia na capacidade de retenção de compostos por materiais adsorventes com alta superfície específica e porosidade através de interações intermoleculares (LANG, 2009).

O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, devido principalmente a suas propriedades texturais que otimizam e tornam viável a remoção de poluentes como corantes, agrotóxicos e fármacos (CLAUDINO, 2003). De fato, os carvões ativados

são capazes de adsorver com alta eficiência vários compostos, inclusive os corantes, uma vez que possuem afinidade por compostos orgânicos (EL NEMR et al., 2009).

Porém, apesar de sua eficiência na remoção de compostos, o alto custo deste adsorvente e as perdas recorrentes durante o processo de recuperação contribuíram para o crescente interesse na busca por adsorventes alternativos de menor custo que apresentassem eficiência similar. Segundo Dural et al. (2011) para que haja aplicação de um novo material como adsorvente é importante conhecer sua área superficial, distribuição de poros e os grupos funcionais em sua superfície.

Além disto devem ser analisadas a afinidade do adsorvente com o adsorbato, pH da solução, tempo de contato, dentre outros fatores visando adsorção eficiente (BONI, 2012). Como materiais alternativos ao carvão ativado, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas em relação à utilização de produtos e/ou subprodutos agrícolas, como casca de laranja (ABDURRAHMAN et al., 2013; FORMICA et al., 2017), casca de banana (CRUZ, 2009), casca de coco verde (PINO, 2005) e casca de abacaxi e tangerina (BARROS, 2014), dentre outros.

Dentre estes resíduos agrícolas, destaca-se o maracujá, pois o Brasil é o maior produtor mundial da espécie *Passiflora edulis* Flavicarpa, conhecido como maracujá amarelo, com produção anual de aproximadamente 478.652 toneladas (IBGE, 2014). O consumo desta fruta se resume, na maioria das vezes, apenas a polpa. As cascas e as sementes, que constituem de 65 a 70% da massa total dos frutos (OLIVEIRA et al., 2002), são descartadas devido à presença de fibras, pectina e óleos, tornando-se um passivo ambiental.

A utilização da casca de maracujá como um material no processo de adsorção indica uma redução de um passivo ambiental e permite a redução do custo desta tecnologia, por substituir o carvão ativado. Porém, faltam estudos reportados na literatura sobre a capacidade adsortiva deste material, Jacques et al. (2007) reportaram a adsorção de íons Cr(III) e Pb(II) em farinha de casca de maracujá e Pavan et al. (2008) foram os únicos a reportar a adsorção do corante azul de metileno em farinha de casca de maracujá.

Neste trabalho, foi proposta a avaliação da capacidade de adsorção da casca do maracujá como adsorvente alternativo para o azul de metileno.

2 JUSTIFICATIVA

A contaminação do ambiente, principalmente dos corpos hídricos é uma preocupação emergente, sendo que, a frequência na ocorrência de corantes em efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETE) e em águas naturais que recebem estes despejos, indicam a ineficiência do tratamento destes resíduos em sua fonte geradora e conseqüentemente a falta de atendimento à legislação ambiental vigente voltada à proteção do ambiente (FORGIARINI et al., 2007).

Em 17 de março de 2005, o CONAMA expediu a Resolução nº 357 (BRASIL, 2005), na qual são dispostas as condições e padrões de lançamentos de efluentes de acordo com a classificação do corpo de água. Nos Artigos 1º e 7º desta resolução é disposto que os corantes provenientes de fontes antrópicas, ou seja, oriundas de ação humana, devem ser virtualmente ausentes em corpos de água doce enquadrados como classe I, e se não removidos por processos de tratamento convencionais, como coagulação, sedimentação e filtração, devem ser virtualmente ausentes em corpos de água doce enquadrados como classes II e III.

Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis apresentam toxicidade, os quais também estão previstos na Resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005), Artigo 18º, na qual é proibido o descarte de substâncias tóxicas em qualquer classe de corpo hídrico. Além disto, estes apresentam não biodegradabilidade, alta solubilidade em água e coloração intensa, implicando na ineficiência dos processos de tratamento biológico, sendo necessário a utilização de métodos físico-químicos para sua remoção. Neste quesito, a adsorção mostrou-se um processo não somente eficiente como econômico, principalmente quando o material adsorvente apresenta baixo custo de obtenção, como os resíduos agroindustriais.

De acordo com dados de 2014 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, o Brasil é o maior produtor mundial de maracujá (IBGE, 2014), sendo a casca do maracujá um contribuinte para geração de resíduos agroindustriais, visto que corresponde a mais de 50% do fruto (OLIVEIRA et al., 2002).

Neste trabalho optou-se por utilizar a casca do maracujá como adsorvente na remoção de azul de metileno por ser um material biodegradável abundante, tipicamente brasileiro, de baixo custo, fácil obtenção e pouco estudado para esta

finalidade no Brasil, com características potenciais para adsorção segundo pesquisa bibliográfica, na qual foram observados estudos realizados com a casca de maracujá *in natura* e carbonizada como adsorvente de metais pesados (CHAO; CHANG; NIEVA, 2014; JACQUES et al. 2007) e de corantes (PAVAN et al., 2008).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial adsorptivo da casca do maracujá na remoção do corante azul de metileno em solução aquosa.

3.2 Objetivos Específicos

Para cumprimento do objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar física e quimicamente a casca de maracujá pela determinação do pH, pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}), teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, granulometria, área e tamanho de poros;
- Identificar os grupos funcionais presentes no material adsorvente por espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Analisar as características estruturais da superfície do material por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS);
- Avaliar a cinética de adsorção do azul de metileno com comparação dos modelos teóricos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Determinar as isotermas de adsorção por meio dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos como a variação de entalpia (ΔH°), variação de entropia (ΔS°) e energia livre de Gibbs (ΔG°) para estudar a espontaneidade da reação e o calor envolvido;

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Corantes, ambiente e saúde pública

O rápido crescimento da indústria têxtil e o uso desenfreado e indiscriminado de corantes no tingimento de tecidos são fatores que culminam na alta vazão de efluentes têxteis contendo substâncias tóxicas, não biodegradáveis e resistentes ao tratamento convencional, contendo compostos orgânicos e inorgânicos (LENHARD et al., 2006).

Os corantes são compostos orgânicos aromáticos e heterocíclicos com grandes estruturas e de difícil degradação (CERVELIN et al., 2011), e assim considerados contaminantes emergentes.

As indústrias têxteis apresentam um processo de produção baseado em quatro etapas, sendo fiação, tecelagem, beneficiamento e acabamento. As etapas de beneficiamento e acabamento são as principais responsáveis pela geração de efluentes devido principalmente aos processos de lavagem para remoção do excesso de corante não fixado ao tecido (ALDEGS et al., 2000). Nestas etapas são consumidos de 30 a 60 dm³ de água por quilograma de tecido tingido (SHIVARAJ et al., 2001), e que a concentração de corantes nos efluentes varie de 10 a 200 mg L⁻¹ (BERBERIDOU et al., 2007).

Uma problemática com relação ao efluente têxtil é a coloração intensa, consequência da alta solubilidade de corantes em água e da sua baixa adsorção na fibra do tecido, visto que, 20% do corante inicial não é fixado à fibra durante o processo de tingimento (CARNEIRO et al., 2010). A presença de coloração em lagoas de tratamento interfere no processo de fotossíntese dos organismos aeróbios responsáveis pelo tratamento dos efluentes, além de interferir nas características visuais e organolépticas da água (SHEDBALKAR; DHANVE; JADHAV, 2008).

Estudos estão sendo feitos com relação ao impacto causado a saúde pública devido ao contato de seres humanos com esta classe de poluentes e tem-se comprovado que alguns destes corantes provocam, mesmo em baixas concentrações, irritação na pele e vias aéreas, e, se ingeridos, podem ser altamente tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Em alguns destes estudos tem sido relatados casos

de câncer em órgãos do sistema urinário em funcionários de indústrias têxteis (VANHULLE et al., 2008).

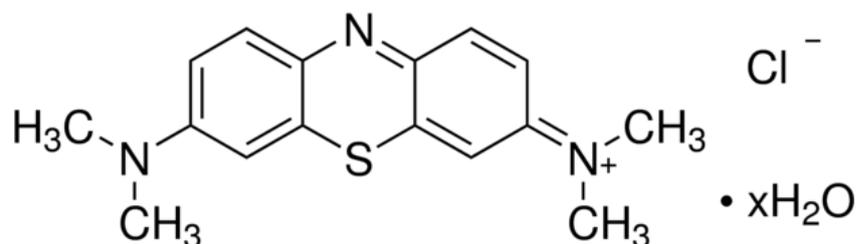
Estes riscos toxicológicos estão relacionados principalmente ao tempo de exposição e a ingestão oral do corante (ANLIKER, 1977), sendo que os corantes que possuem maior risco toxicológico são os da classe de corantes diazo e catiônicos (ZOLLINGER, 2003). Desta forma, efluentes e meios aquáticos contaminados com este poluente necessitam de forma emergente de um tratamento eficiente devido também, a uma questão de saúde pública.

4.2 Azul de Metileno

O Azul de Metileno (AM) é um composto aromático heterocíclico nomeado cloridrato de metiltiamina ou cloreto de 3,7-Bis(dimetilamino) fenilatianium pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). Este composto, pertencente a classe das fenotiazinas, tem estrutura molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ (Figura 1).

É utilizado como corante, classificado como corante catiônico, altamente reativo, apresentando caráter básico e alta solubilidade em água e álcool (POGGERE et al., 2011). Possui formato de pó, coloração verde-escuro e odor inodoro e coloração azul escura intensa quando em solução aquosa (SIGMA-ALDRICH, 2015).

Figura 1. Representação da estrutura molecular do azul de metileno



Fonte: Sigma-Aldrich (2017)

Este composto é amplamente utilizado na etapa de tingimento de tecidos de couro, algodão, lã, papel, materiais como poliéster e *nylon* nas indústrias têxteis (FABRÍCIO et al., 2010), como indicador na indústria bioquímica e medicamento na medicina. Na área da Química, o Azul de Metileno é utilizado como composto modelo para remoção de corantes e compostos orgânicos em solução aquosa, a fim de avaliar a capacidade de um material em adsorver moléculas de tamanho similar ao de sua molécula (MUCCIATO, 2006).

Na Ficha de Informações de Segurança e Produtos Químicos (FISPQ) de 2009, é indicado que apesar do AM ser um composto com toxicidade aguda apenas quando ingerido, os produtos de sua decomposição, como o óxido de enxofre e o óxido nítrico são substâncias que possuem efeitos toxicológicos em organismos aquáticos, como peixes. Devido a isto, é necessária aplicação de tratamentos alternativos para remoção do AM de soluções aquosas.

4.3 Adsorção

No Brasil, o tratamento de água para consumo humano mais utilizado nas estações de Tratamento de Água (ETA's) é o chamado convencional que consiste nas etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção (DI BERNARDO, 2012).

Apesar do tratamento garantir à água o padrão de potabilidade para atendimento à legislação vigente, não se pode afirmar que esta está livre de micropoluentes emergentes como fármacos e corantes (LIMA, 2013). Sabendo-se disto, é necessário o emprego de técnicas avançadas e específicas para complementação do tratamento de água, das quais a adsorção tem se mostrado eficiente e está sendo empregada de modo complementar ao tratamento convencional (TAMBOSI, 2008).

A adsorção consiste em uma operação unitária de transferência de massa, na qual um componente em fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. O componente transferido para a fase sólida é chamado de adsorvato enquanto a fase sólida é chamada de adsorvente (RUTHVEN, 1984). A transferência dos componentes da fase líquida ou gasosa para a fase sólida tem a diferença de

concentração entre o meio do fluido e a superfície do material adsorvente como força motriz (KARGE et al., 2008).

Existem duas diferentes classes de interação entre as moléculas no processo de adsorção, baseando-se na natureza das forças que as unem, sendo elas a fisiossorção ou adsorção física e a quimiossorção ou adsorção química (RUTHVEN, 1984; traga mais um livro aqui). A adsorção física consiste em um processo menos complexo e constitui a maioria dos processos de purificação e separação, neste processo as interações entre as moléculas do meio e do sólido são fracas e não há a transferência de elétrons, sendo que predominam as forças de Van der Waals e as interações eletrostática de polarização, dipolo e quadrupolo, ou seja, as moléculas estão fracamente ligadas a superfície. Assim, a fisiossorção é caracterizada como um processo reversível, exotérmico e rápido, no qual se observa formação de multicamadas (RUTHVEN, 1984; BANSAL e GOYAL, 2005).

A quimiossorção ou adsorção química é caracterizada por forças de ligação covalentes ou iônicas que provocam alterações na natureza do adsorvato, tornando o processo da quimiossorção irreversível com liberação de quantidade de energia considerável. Neste processo é observada formação de uma única camada sobre a superfície sólida (RUTHVEN, 1984; SCHEER, 2002).

Vários fatores podem interferir no processo de adsorção, tais como estrutura do sólido, solubilidade do adsorvato, pH do meio e temperatura. A estrutura molecular do adsorvente e a presença de grupos funcionais são importantes para determinação do tipo de adsorção. Além disso, a estrutura do sólido é essencial para determinar a seletividade do adsorvente, que está relacionada com a área específica e o tamanho dos poros do material (BONI, 2012).

Os poros podem ser classificados em função do diâmetro como microporos, mesoporos ou macroporos, conforme classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1985). Microporos apresentam diâmetro menor de 20 Å, e proporcionam alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como os fármacos e a cafeína.

Os mesoporos possuem diâmetro entre 20 e 500 Å e são ideais para adsorção de moléculas maiores como os corantes e os macroporos, com diâmetro maior que 500 Å, não apresentam grande aplicação para a adsorção devido a sua baixa capacidade de fixação de compostos (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

4.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção determina a influência do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato e a quantidade adsorvida até o tempo de equilíbrio. Esta análise é importante, pois a partir dos resultados são obtidas informações sobre o comportamento adsorvato-adsorvente e as eficiências do processo de adsorção em função do tempo (OLIVEIRA, 2009).

A velocidade da reação depende das características físico-químicas do adsorvato, da natureza do adsorvente e da solução, podendo ser influenciada pela temperatura, pH, força iônica, concentração, agitação, tamanho das partículas, distribuição e tamanho dos poros (NASCIMENTO et al., 2014).

A quantidade de adsorvato adsorvido pode ser determinada a partir da Equação 1.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Em que:

q = quantidade de adsorvato adsorvido (mg g⁻¹);

C₀ = concentração inicial de adsorvato (mg L⁻¹);

C_e = concentração no equilíbrio de adsorvato (mg L⁻¹);

V = volume da solução de adsorvato (L);

m = massa do adsorvente utilizado (mg).

Modelos matemáticos tem sido aplicado para avaliar a influencia destas variáveis na velocidade de adsorção (HO, 2006). Alguns destes modelos destacam-se pela simplicidade e facilidade de interpretação, como é o caso dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999).

No modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren é assumido que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença da concentração da saturação e aos números de sítios ativos do sólido (LARGERGREN, 1898), conforme representado na Equação 2.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2)$$

Em que:

k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t = quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Integrando-se a Equação 2 e impondo as condições iniciais de $t = 0$ e $q_t = 0$, tem-se a Equação 3.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (3)$$

No modelo de pseudo-segunda ordem é assumido que a quimissorção pode ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção (HO; MCKAY, 1999) e é expressa na Equação 4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Em que:

k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

q_e e q_t = quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Integrando-se a Equação 4 e impondo as condições iniciais de $t = 0$ e $q_t = 0$, tem-se a Equação 5.

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + (k_2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (5)$$

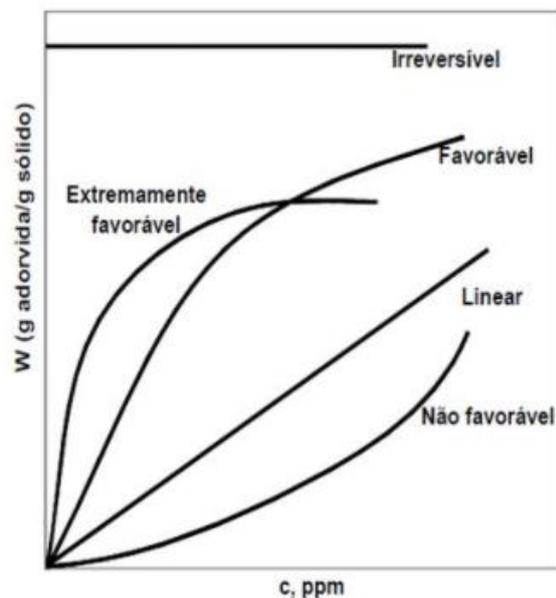
4.5 Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio demonstram os fundamentos físico-químicos importantes para o projeto de equipamentos que envolvam a adsorção (KUMAR et al., 2010), sendo que estes dados de equilíbrio são representados pelas isotermas de adsorção.

As isotermas são entendidas como correlações entre a concentração de adsorvato no material adsorvente e a concentração de adsorvato na solução, no equilíbrio, em temperatura constante. As isotermas podem ser obtidas a partir de ensaios em batelada, úteis para verificação dos efeitos do pH e da temperatura no comportamento da adsorção (MCCABE et al., 2001).

As isotermas de adsorção podem assumir diferentes formatos, como apresentado na Figura 2.

Figura 2. Tipos de isotermas de Adsorção.



Fonte: MCCABE et al., (2001).

A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de adsorvato no fluido, não prevendo o fenômeno da saturação. As

isotermas côncavas são favoráveis por removerem quantidades relativamente altas de adsorvato, mesmo este estando em baixos níveis de concentração na solução. As isotermas convexas são chamadas de desfavoráveis, devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações, só havendo aumento significativo na capacidade de adsorção em concentrações elevadas de adsorvato (MCCCABE et al., 2001).

As isotermas de Langmuir e a de Freundlich são comumente utilizadas em estudos de adsorção devido à habilidade de representarem a capacidade máxima de adsorção do material e a facilidade em descreverem o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014).

A isoterma proposta por Langmuir em 1918 corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada em que a atração entre a superfície do adsorvente e o adsorvato baseia-se em forças eletrostáticas ou de Van Der Waals. Nesta proposição, o autor indicou que as moléculas do adsorvato aderem à superfície do adsorvente em sítios bem definidos e localizados em que cada um destes podem acomodar uma monocamada (COONEY, 1998). Na Equação 6 é representada esta isoterma.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (6)$$

Em que:

q_e = quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio por unidade de massa (mg g^{-1});

$q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

k_L = constante de Langmuir, razão entre a taxa de adsorção e dessorção (L mg^{-1});

C_e = concentração de adsorvato não adsorvida em equilíbrio no tempo t (g L^{-1}).

Valores elevados para o parâmetro k_L indicam grande afinidade dos íons pelos sítios ativos do adsorvente.

A isoterma proposta por Freundlich é utilizada para baixas concentrações de soluto, ou seja, para soluções diluídas. Esta isoterma é representada por uma equação empírica, utilizada para descrever a adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas (FREUNDLICH, 1906) (Equação 7).

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

Em que:

q_e = quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio por unidade de massa (mg g^{-1});

k_F = é a constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{-1/n} \text{g}^{-1}$);

C_e = concentração do adsorvato não adsorvida em equilíbrio no tempo t (mg L^{-1});

n = expoente de Freundlich.

O expoente $1/n$ indica se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo que valores de $1/n$ no intervalo de $0 < 1/n < 1$ representam condições de adsorção favorável (FREUNDLICH, 1906).

4.6 Termodinâmica de adsorção

A temperatura é um dos parâmetros que mais influenciam no equilíbrio de adsorção, pois afeta a agitação das moléculas do sistema e interfere nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o material adsorvente (MARIN et al., 2015).

A termodinâmica trata-se do fluxo de energia em condições de equilíbrio ou próximas ao equilíbrio, e é realizada por meio do cálculo dos parâmetros termodinâmicos, ou seja, variação de entalpia (ΔH°), energia livre de Gibbs (ΔG°) e entropia (ΔS°).

A termodinâmica pode ser classificada de acordo com a espontaneidade do fluxo de energia entre o sistema e vizinhança e é de extrema importância por indicar se o processo é favorável ou não e indica se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia (NASCIMENTO et al., 2014).

Os valores destes parâmetros são os reais indicadores para aplicação prática do processo de adsorção, pois fornecem informações sobre o estado final de um sistema (WEBER, 1972).

A variação da entalpia padrão indica a natureza da reação, sendo que valores positivos indicam uma natureza endotérmica e valores negativos indicam natureza

exotérmica. No processo endotérmico a adsorção do poluente aumenta com a diminuição da temperatura, enquanto que no processo exotérmico ocorre o inverso (SHARMA, et al., 2009).

A energia livre de Gibbs indica a espontaneidade da reação, sendo que, para valores negativos, a adsorção ocorre de forma espontânea enquanto para valores positivos a adsorção ocorre de forma não espontânea (HAN et al., 2005).

A variação de entropia padrão, indica por sua vez, a afinidade do adsorvente com o adsorvato e informações relativas a heterogeneidade da superfície do adsorvente, confirmando se processo envolve uma adsorção física ou química (ARAUJO et al., 2009).

Os parâmetros termodinâmicos podem ser obtidos de forma que, a variação de energia livre padrão (ΔG°) é calculada pela Equação 8, após a determinação da constante de equilíbrio (K_D), a qual pode ser obtida pela Equação 9 (THINAKARAN, et al. 2008).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (8)$$

$$K_D = \frac{q_{eq}}{C_e} \quad (9)$$

Em que:

R = constante dos gases ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = temperatura (K);

K_D = constante de equilíbrio termodinâmico ($L \text{ mg}^{-1}$);

q_{eq} = concentração de equilíbrio do íon no adsorvente ($mg \text{ L}^{-1}$);

C_e = concentração de equilíbrio do íon na solução ($mg \text{ L}^{-1}$).

A termodinâmica do processo de adsorção é definida principalmente pelo modelo de Langmuir (GUERRA et al., 2008), portanto quando o modelo de Langmuir se ajusta bem aos dados experimentais, a constante de adsorção de Langmuir (K_L) pode ser convenientemente empregada para o cálculo dos parâmetros

termodinâmicos (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010), sendo considerada a constante de equilíbrio termodinâmico (K_D). Os valores da constante de equilíbrio para cada temperatura são dispostos no gráfico $\ln(K_D) \times 1/T$, e assim é possível determinar os outros parâmetros termodinâmicos, ΔH° e ΔS° , por meio do coeficiente angular e coeficiente linear, respectivamente, de acordo com a Equação 10.

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

Em que:

R = constante dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

T = temperatura (K);

K_D = constante de equilíbrio termodinâmico (L mg^{-1});

q_{eq} = concentração de equilíbrio do íon no adsorvente (mg L^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do íon na solução (mg L^{-1}).

4.7 Adsorventes

Diversos adsorventes comerciais são encontrados atualmente, dentre os quais destacam-se o carvão ativado, sílica gel, alumina ativada e aluminossilicatos cristalinos, sendo que os carvões são, de longe, os mais conhecidos e utilizados (COUTO JUNIOR, 2012).

O carvão ativado é um adsorvente de origem carbonácea, não gráfica, com aparência cristalina e que tem como característica principal elevada área superficial e porosidade (JANKOWSKA, SWIATKOWSKI e CHOMA, 1992). Além das características físicas favoráveis ao processo de adsorção, o carvão ativado apresenta heteroátomos quimicamente ligados em sua superfície, como hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, além de componentes inorgânicos. Os heteroátomos são responsáveis pela presença de inúmeros grupos funcionais ácidos ou básicos, que favorecem o processo de adsorção (AYGUN et al., 2003).

Embora eficiente, o custo de aquisição do carvão é elevado, o que tem contribuído pela busca por materiais adsorventes alternativos, principalmente para tratamento de água (CIONEK, 2013). Um material adsorvente deve ser capaz de interagir com grupos funcionais presentes nas moléculas de poluentes na purificação de águas contaminadas por corantes, metais, agrotóxicos, fármacos, dentre outros (LEMOS, 2012).

No Brasil há produção de diversos resíduos agroindustriais como, bagaço de cana-de-açúcar (GURGEL, 2007), coco verde (PINO, 2005), casca de banana, bagaço de laranja (STROHER, 2010), dentre outros, devido principalmente ao potencial agrícola do país. Devido a quantidade disponível destes resíduos e ausência de fins alternativos para os mesmos, eles acabam por se tornar passivos ambientais, sendo descartados em locais impróprios ou em aterros sanitários, diminuindo a vida útil destes (CAMPOS, 2005).

Devido à presença de grupos funcionais como carbonilas, carboxilas e hidroxilas, os quais servem como sítios ativos no processo de adsorção (ARRUDA, 2003), os resíduos agroindustriais apresentam potencial de adsorção e estudos relacionados a aplicação dos mesmos tem sido feitos durante as últimas décadas. Antunes et al. (2012) avaliou o potencial de remoção de fármacos utilizando o bagaço de uva e Sales e Pinheiro (2010) avaliaram a capacidade de adsorção de íons metálicos pela casca de arroz.

4.8 Maracujá

O maracujá é uma fruta típica da América Tropical, pertencente à família *Passifloraceae*, a qual possui 12 gêneros, sendo o principal deles o *Passiflora*. Esta família possui mais de 400 espécies (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999), sendo que destas cerca de 150 são nativas do Brasil.

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística de 2014 (IBGE, 2014), o Brasil é o maior produtor mundial de maracujá, superando a produção de manga, goiaba e mamão papaia no país (SILVA e MERCADANTE, 2002).

O maracujá amarelo ou azedo (*Passiflora edulis flavicarpa*) é o mais cultivado no Brasil e seu beneficiamento na indústria é destinado à produção de sucos e polpas, gerando significativa quantidade de resíduos, dentre eles, a casca (ICEPA, 1998).

O maracujá pode ser classificado como fruto carnoso, do tipo baga e é rico em vitamina C, cálcio e fósforo. A composição do maracujá *in natura* consiste em 50,3% de casca, 23,2% de suco e 26,2% de semente, dados que evidenciam a abundância da casca como resíduo. Como o volume desta resíduo representa massa em toneladas, a aplicação de técnicas alternativas que agreguem valor a este resíduo se torna interesse econômico e tecnológico (FERRARI, COLUSSI e AYUB, 2004).

Dentre os diversos fins para a casca do maracujá, já foram estudadas a suplementação animal (ARIKI et al., 1977) e a fabricação de geleias pela indústria alimentícia (LIRA FILHO, 1995), dentre outros.

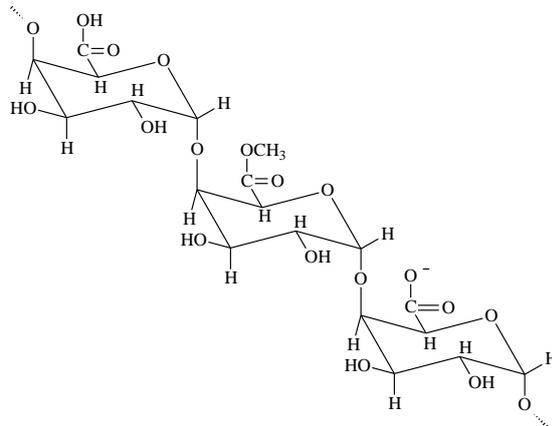
Estudos com adsorção em casca de maracujá vem sendo desenvolvidos na remoção de metais pesados em solução aquosa (OLIVEIRA et al., 2013; CHAO, CHANG e NIEVA, 2014) e de corantes (RAMALHO e BRITO, 2012).

A casca de maracujá apresenta um alto teor de pectina, podendo conter até 20% deste composto em sua constituição (MANICA, 1981). Esta substância é um potencial interferente do processo de adsorção por apresentar características hidrossolúveis e favorecer o processo de formação de gel (IGLESIAS; LOZANO, 2004).

4.9 Pectina

A pectina representa cerca de 30 % de polissacarídeos constituintes da parede celular de plantas dicotiledôneas, como frutos cítricos e as maçãs (CASAS-OROZCO et al., 2015), sendo um polímero do ácido galacturônico- α e apresentando um número variável de grupos éster de metilo (MARAN et al., 2013). Sua estrutura química pode ser observada na Figura 3.

Figura 3. Estrutura química da cadeia de pectina



Fonte: Brandão e Andrade (1999).

A combinação da pectina com a celulose e hemicelulose por ligações covalentes dá origem a protopectina, substância insolúvel em água, facilmente decomposta por soluções de caráter ácido ou básico (PENNA, 2002).

A casca do maracujá contém de 10 a 20% de pectina de qualidade semelhante à da laranja e é constituída de 76 a 78% de ácido galacturônico, 9% do grupo metoxila, pequena parcela de galactose e arabinose, possuindo propriedades geleificantes (MANICA, 1981).

4.10 Caracterização do material adsorvente

A caracterização físico-química dos materiais adsorventes é realizada com o intuito de proporcionar informações sobre propriedades e comportamento do adsorvente frente ao processo de adsorção, visto que, este processo depende de inúmeros fatores como da área superficial específica, da distribuição e tamanho dos poros e o pH_{pcz} do material (NASCIMENTO et al., 2014).

A caracterização compreende uma série de análises, dentre elas teor de umidade, expresso em porcentagem em massa, utilizada como indicativo da porosidade do material na saturação. A absorção de água pelo material ocorre de

forma cumulativa em todo seu processamento, desde a fabricação até o armazenamento (LOUREIRO, 2012).

A análise de teor de material volátil é utilizada para avaliar a distribuição dos poros e superfície do material, visto que há uma relação direta entre estes dois fatores e a facilidade de volatilização dos gases formados por combinações de espécies químicas presentes na amostra (LOUREIRO, 2012).

A análise de teor de cinzas, definida como o teor de impurezas minerais presentes no material provenientes da combinação de substâncias orgânicas e inorgânicas que se formam com a calcinação da amostra, indica a qualidade do material adsorvente (JAGUARIBE et al., 2005).

A análise granulométrica é utilizada para dimensionar as partículas que compõem o material adsorvente. Este dimensionamento é necessário para o processo de adsorção visto que a área de contato é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, e portanto, menor granulometria favorece a adsorção devido ao aumento da área superficial (WORCH, 2012).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier permite obter informações sobre a estrutura molecular do material, ou seja, a identificação dos grupos funcionais presentes no material, visto que as ligações químicas das substâncias que constituem o material possuem frequências de vibrações específicas que correspondem a níveis de energia vibracional de cada molécula (PAVIA et al., 2009). O equipamento utilizado para esta análise é operado pela técnica de transformada de Fourier (FT-IR), a qual fornece espectros de alta resolução a partir de um interferograma do sinal da amostra (SILVERSTEIN et al., 2007).

A microscopia eletrônica de varredura fornece imagens que permitem visualizar a morfologia e a topografia da superfície do adsorvente (ALBRIGHT, 2009). Com isso é possível confirmar a presença de poros e o potencial para adsorção apresentado pelo material.

A determinação do ponto de carga zero (pcz) é fundamental na verificação do comportamento da superfície do material adsorvente. A mudança do pH pode afetar diretamente a capacidade adsortiva do material, pois sabendo-se que o ponto de carga zero corresponde ao pH no qual a carga superficial do adsorvente é igual a 0, a adsorção de ânions será favorecida quando o pH for inferior ao valor do pH_{pcz} , enquanto que a adsorção de cátions será favorecida quando o pH for superior ao valor do pH_{pcz} (COUTO JUNIOR, 2012).

5 MATERIAL E MÉTODOS

Os métodos experimentais foram realizados em duas etapas principais, sendo na primeira etapa feito o preparo das amostras em pó e a caracterização físico-química e textural do pó da casca de maracujá; e na segunda etapa foram realizados os ensaios de cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção e os ajustes dos dados experimentais pelo estudo estatístico.

5.1 Coleta e preparo da matéria-prima

Os frutos do maracujá amarelo (*Passiflora edulis*, F. Flavicarpa) foram obtidos em feiras locais realizadas na cidade de Curitiba, estado do Paraná. Os maracujás foram escolhidos de acordo com o tamanho do fruto, estágio de maturação e coloração da casca, mantendo um padrão para amostragem.

A casca do maracujá foi inicialmente separada da polpa, e lavada com água deionizada previamente aquecida a temperatura de 50 °C em intervalos de 1 hora durante 8 horas ao total, por três dias consecutivos. Após a lavagem, foi feita a secagem da casca em uma estufa com recirculação de ar Nova Ética, modelo 410-D/DR, a temperatura de 60 °C durante uma semana.

As amostras secas foram trituradas em moinho de panela Dialmática, modelo HSM100, até a obtenção do pó da casca de maracujá. O pó foi peneirado para obtenção de granulometria desejada para realização das demais análises. As amostras foram armazenadas em um dessecador a temperatura ambiente para posterior utilização.

5.2 Caracterização físico-química do material adsorvente

O pó da casca de maracujá foi submetido a uma série de ensaios físico-químicos com determinação do teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, análise granulométrica, espectroscopia no infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), determinação do pH e pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}).

As análises foram feitas no Laboratório de Saneamento (LabSan) e no Laboratório de Materiais do Departamento Acadêmico de Construção Civil e no Laboratório de Espectroscopia do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) da UTFPR, câmpus Curitiba, sede Ecoville.

5.2.1 Análise granulométrica

A determinação da composição granulométrica foi realizada de acordo com procedimentos apresentados na norma ABNT NBR NM 248 (2001). Foi montado um conjunto de 9 peneiras da marca BERTEL, com fração entre 70 e 100 mesh, com diâmetro médio de 0,1795 mm, com abertura de malha em ordem decrescente do topo para a base de 4,8 mm; 2,4 mm; 1,2 mm; 0,6 mm; 0,425 mm; 0,3 mm; 0,15 mm; 0,075 mm e 0,045 mm.

A amostra foi depositada sobre o conjunto de peneiras, o qual foi tampado e agitado mecanicamente durante 10 minutos. Após a agitação, cada peneira foi retirada e a porção retida do pó de maracujá transferida para um cadinho previamente tarado. A massa desta porção foi pesada em balança analítica da Shimadzu, modelo AUY220. Inicialmente foi pesada a massa da porção retida na peneira de maior abertura e assim feito sucessivamente até a de menor abertura para então determinar a massa da fração retida em cada peneira.

Com os resultados da fração em massa de amostra retida em cada peneira, foi construído o gráfico da curva granulométrica, o qual consiste em um gráfico da variação do tamanho das partículas em função da porcentagem retida em cada peneira.

5.2.2 Teor de umidade

A determinação do teor de umidade será realizada em triplicata de acordo com procedimentos descritos na norma ASTM D 2867-04 (2004). Massa de 1 g de amostra do adsorvente foi pesada e aquecida a temperatura de 105°C durante 3 h e acondicionada em dessecador até atingir temperatura ambiente. A massa da amostra foi pesada em balança analítica Shimadzu, modelo AU220.

O teor de umidade foi calculado por meio da Equação (11).

$$TU(\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} \cdot 100 \quad (11)$$

Em que:

TU = teor de umidade (%);

B = massa do recipiente (g);

C = massa do recipiente contendo a amostra original (g);

D = massa do recipiente contendo a amostra seca (g).

5.2.3 Teor de material volátil

A determinação do teor de material volátil foi realizada em triplicata de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 5832-98 (2003), na qual é determinada a perda de material volátil (PM) devido ao aquecimento de 1 g de amostra a temperatura de 950 °C durante 7 min em mufla ZEZIMAQ, modelo 2000.G.

A perda de material volátil foi calculada por meio da Equação (12).

$$PM(\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} \cdot 100 \quad (12)$$

Em que:

PM = perda de massa (%);

B = massa do cadinho (g);

C = massa do cadinho contendo a amostra original (g);

D = massa do cadinho contendo a amostra sem materiais voláteis (g).

O teor de material volátil contido na amostra foi determinado de acordo com a Equação (13).

$$MV(\%) = PM - TU \quad (13)$$

Em que:

MV = teor de material volátil contido na amostra (%);

PM = perda de massa (%) obtida pela Equação (12);

TU = teor de umidade (%) obtido pela Equação (11).

5.2.4 Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com procedimentos descritos na norma ASTM D 2866-94 (1999) em triplicata. Massas de 1 g de amostra seca previamente seca a temperatura de 150 °C durante 3 h foram carbonizadas a temperatura de 650 °C durante 8 h em mufla ZEZIMAQ, modelo 2000.G.

O teor de cinzas foi determinado por meio da Equação (14).

$$TC(\%) = \frac{(D-B)}{(C-B)} \cdot 100 \quad (14)$$

Em que:

TC = teor de cinzas (%);

B = massa do cadinho calcinado (g);

C = massa do cadinho calcinado contendo a amostra seca (g);

D = massa do cadinho contendo cinzas (g).

5.2.5 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

A análise de espectroscopia no infravermelho foi baseada na norma ASTM E 1252 (2013), com a técnica de refletância total atenuada (ATR) em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Shimadzu, modelo 8300, com o acessório de ATR, um cristal de seleneto de zinco.

Uma pequena quantidade da amostra do adsorvente foi depositada sobre o acessório ATR e foram feitas varreduras acumuladas em vários comprimentos de onda, formando um espectro de absorção pelo *software* específico do equipamento. Com este espectro foi possível observar o nível de potência do feixe de referência e da amostra em função do comprimento de onda e identificar os grupos funcionais presentes na superfície da amostra.

5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A estrutura do pó de maracujá foi avaliada através de imagens registradas no microscópio de varredura eletrônica (MEV) Zeiss, modelo EVO MA15 com tensão de 20,00 kV e diâmetro do feixe 10,0 mm. A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento Acadêmico de Mecânica da UTFPR, câmpus Curitiba, Sede Centro.

5.2.7 Determinação do pH

A determinação do pH do material adsorvente foi realizada de acordo com adaptações da norma ASTM D 3838-80 (1999), a qual consiste em adicionar 10,0 g do pó da casca de maracujá em um erlenmeyer com 100 mL de água deionizada. A cada 24 horas o pH foi medido em pHmetro da marca EVEN, modelo PHS-3E previamente calibrado e a água trocada até observação da estabilização do pH.

5.2.8 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi realizada de acordo com adaptações da metodologia de Park e Regalbuto (1995), a qual consiste em adicionar 20 mL de uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl em 11 erlenmeyers de 125 mL. Cada erlenmeyer teve o pH ajustado para os valores: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, respectivamente, sendo utilizadas soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH para a correção do pH. Após este ajuste foram acrescentados 0,10 g do material adsorvente em cada erlenmeyer.

Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação constante de 150 rpm em mesa agitadora *Shaker* SOLAB, modelo SL222, a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. As amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo Qualy (diâmetro 18,5 cm). As medidas de pH em cada erlenmeyer foram realizadas com pHmetro EVEN, modelo PHS-3E, previamente calibrado. O procedimento foi realizado em duplicata e o pH_{pcz} foi obtido por meio da análise do gráfico do pH final *versus* pH inicial das soluções.

5.2.9 Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

Uma pequena porção do PCM foi enviada para análise ao Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM).

O equipamento utilizado foi um Analisador de Estrutura ASAP 2000, operado sob uma temperatura de -296°C com gás nitrogênio líquido. Por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foi possível estimar parâmetros como a área superficial do material, A_{BET} , a distribuição do volume de poros e o diâmetro médio dos poros, pelos métodos de Brunauer – Emmett – Teller (BET) e Barrett – Joyner - Halenda (BJH), além de volume de microporos ($V_{\alpha\text{Total}}$) e volume total de poros (V_{Total}) através da curva de distribuição do tamanho de poros pelo método da Teoria Funcional da Densidade (TFD).

5.3 Curva Analítica

Para os estudos de cinética e equilíbrio foram construídas curvas analíticas específicas para cada pH estudado no UV-vis no espectrofotômetro HACH, modelo DR 5000, utilizando cubeta de vidro e caminho óptico de 1 cm. Inicialmente foi realizada varredura da solução de azul de metileno 25 mg L^{-1} no intervalo de comprimento de onda de 190 a 1100 nm para obtenção do comprimento de onda de máxima absorvância.

Foi preparada uma solução estoque de azul de metileno com concentração de 25 mg L^{-1} , a qual teve o pH ajustado no pHmetro de bancada Even, modelo PHS-3E, para: $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pcz}}$, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ e $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$. A partir desta solução estoque foram realizadas diluições a fim de se obter soluções de concentrações conhecidas de: 4, 8, 10, 12, 15, 20 e 25 mg L^{-1} .

Estas soluções foram lidas no comprimento de onda de absorvância máxima e foi construído um gráfico da absorvância *versus* concentração, seguindo a Lei de Lambert-Beer. Esta curva foi utilizada para a medição da concentração das amostras após a adsorção.

Por meio das curvas analíticas, foi possível determinar os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ). Para os cálculos do LOD e do LOQ, utilizou-se a Equação (15) e a Equação (16), respectivamente.

$$LOD = 3,3 \cdot \frac{DP_{\text{branco}}}{b} \quad (15)$$

Em que:

LOD = Limite de detecção (mg L^{-1});

DP_{branco} = Desvio padrão do branco;

b = Coeficiente angular da curva.

$$LOQ = 10 \cdot \frac{DP_{\text{branco}}}{b} \quad (16)$$

Em que:

LOQ = Limite de quantificação (mg L^{-1});

DP_{branco} = Desvio padrão do branco;

b = Coeficiente angular da curva.

5.4 Cinética de adsorção

Com a finalidade de avaliar a capacidade de adsorção do pó da casca do maracujá na remoção de azul de metileno em solução aquosa, foram realizados ensaios cinéticos adaptados a partir de Ferreira et al. (2015) e Couto Junior (2012), com pH ajustado em $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pcz}}$, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ e $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$. Os ensaios foram conduzidos com agitação e temperatura constantes em mesa agitadora *Shaker* SOLAB, modelo SL222, a 150 rpm e 25 °C.

Massas de 200 mg do material adsorvente foram acondicionadas em erlenmeyers de 125 mL, e nestes foram adicionados 20 mL da solução contendo água deionizada e AM com concentração inicial de 25 mg L^{-1} . O tempo de ensaio cinético foi de 8 h, com coletas de alíquotas em tempos pré-determinados de: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 min.

Após o intervalo de tempo na mesa *shaker*, o adsorvente foi separado da solução por filtração em papel filtro qualitativo Qualy (diâmetro 18,5 cm), o qual não é capaz de adsorver o azul de metileno. A concentração do adsorvato foi determinada a partir de medidas de absorbância no UV-vis no espectrofotômetro HACH, modelo

DR 5000, possibilitando a construção do gráfico da concentração do adsorvato em função do tempo.

A quantidade adsorvida do AM (q) em mg g^{-1} foi determinada por meio da Equação (17).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (17)$$

Em que:

C_0 = concentração inicial de AM (mg L^{-1});

C_e = concentração de AM no equilíbrio (mg L^{-1});

V = volume da solução (L);

m = massa de adsorvente (g).

Também foi estimada a eficiência de remoção do AM da solução aquosa, calculada a partir da Equação (18).

$$\text{Remoção (\%)} = 100 \cdot \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (18)$$

Os resultados obtidos para a variação da quantidade adsorvida, em mg g^{-1} em função do tempo, em min, foram ajustados para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, representados nas Equações (3) e (5), respectivamente, através do *software* Origin® 8.5.1.

5.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas por meio de adaptações da metodologia descrita por Ferreira et al. (2015) e Couto Junior (2012) que consistiu em acondicionar 200 mg da amostra em cada erlenmeyer de 125 mL. Em cada erlenmeyer foram adicionados 20 mL da solução de azul de metileno nas diferentes concentrações de: 15, 25, 50,75,100, 200, 300, 400 e 500 mg L⁻¹. Estes foram fechados hermeticamente e mantidos sob agitação constante em mesa *shaker* SOLAB, modelo SL222, a 150 rpm e 25 °C, pelo período determinado como tempo de equilíbrio, obtido nos estudos cinéticos.

Após este período, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo Qualy (diâmetro 18,5 cm) e foi determinada a concentração do adsorvato a partir de medidas de absorvância no UV-vis no espectrofotômetro DR 5000, utilizando a curva analítica construída.

O ensaio foi realizado em duplicata para pH = pH_{pcz}, pH > pH_{pcz} e pH < pH_{pcz}. Com os resultados obtidos foram construídos os gráficos de quantidade de adsorvato por unidade de massa (q_e) *versus* concentração de adsorvato no equilíbrio (C_{eq}) e posteriormente os pontos experimentais foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, representados pelas Equações (6) e (7), respectivamente, por meio do *software* Origin® 8.5.1.

5.6 Termodinâmica de adsorção

Com os estudos cinéticos e a construção das isotermas de adsorção, foi avaliado em qual pH foram obtidos os melhores resultados no processo de adsorção e para este pH, exclusivamente, foi realizado o estudo termodinâmico.

O estudo termodinâmico consistiu na determinação dos parâmetros energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), entalpia padrão (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°).

A variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) foi calculada pela Equação (8) e a determinação da constante de equilíbrio pela aproximação com o valor de K_L , a constante de equilíbrio de Langmuir, em L mg⁻¹.

Os valores da constante de equilíbrio obtidos para cada temperatura foram dispostos no gráfico do logaritmo neperiano da constante de equilíbrio *versus* o inverso da temperatura ($\ln (K_d) \times 1/T$). Desta forma, os valores de entalpia padrão (ΔH°) e de entropia padrão (ΔS°) foram determinados por meio do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, conforme a equação da reta ilustrada na Equação 10.

Os ensaios termodinâmicos foram conduzidos por meio de isotermas nas temperaturas de 25, 45 e 55 °C, em duplicata. O tempo de análise foi o tempo de equilíbrio determinado na cinética de adsorção.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização físico química do material adsorvente

O pó obtido da casca de maracujá foi submetido a uma série de ensaios físico-químicos a fim de verificar suas propriedades de adsorção. A caracterização foi feita por meio de análises de determinação da granulometria, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

6.1.1 Análise Granulométrica

A classificação do pó da casca de maracujá (PCM) foi feita com base na análise granulométrica, com a qual obteve-se a massa e a porcentagem retidas em cada peneira e a porcentagem retida acumulada em cada peneira, conforme apresentado na Tabela 1.

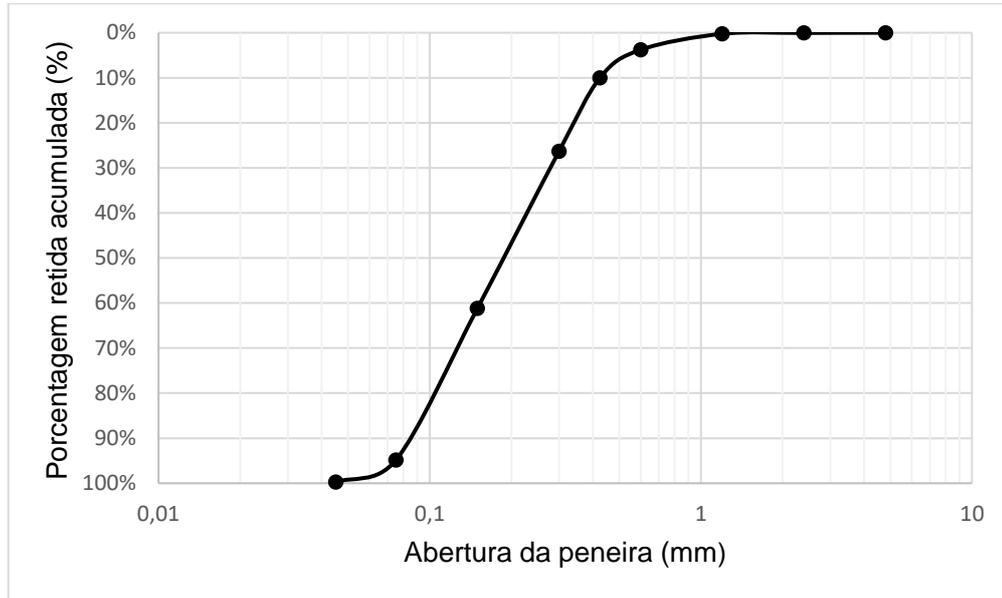
Tabela 1. Resultados da distribuição granulométrica do material adsorvente

Abertura da Peneira	Massa Retida	Porcentagem Retida	Porcentagem Retida Acumulada
(mm)	(g)	(%)	(%)
4,800	0,0000	0,000	0,000
2,400	0,0400	0,050	0,050
1,200	0,1600	0,190	0,240
0,600	2,9500	3,540	3,780
0,425	5,1700	6,210	9,990
0,300	13,590	16,32	26,32
0,150	29,030	34,87	61,18
0,075	28,050	33,69	94,87
0,045	4,0600	4,880	99,75

Na Tabela 1 é possível observar a distribuição das partículas na faixa de 0,15 mm e 0,75 mm, sendo que a maior parte da amostra ficou retida na peneira de 0,15 mm, com porcentagem de 34,87% da massa da amostra.

Na Figura 4 é possível construir um gráfico da variação do tamanho das partículas em função da porcentagem retida em cada peneira, como ilustrado.

Figura 4. Curva de distribuição granulométrica do PCM



Para a realização dos posteriores ensaios de adsorção e também para os demais ensaios de caracterização foi escolhida mistura da granulometria de 0,150 mm e 0,075 mm, que correspondem as aberturas nas quais foi retida maior quantidade de material.

Além disto, esta escolha é justificada pela área de contato que é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, e assim as frações de menor granulometria tendem a favorecer a adsorção (WORCH, 2012).

6.1.2 Análise de Teores e pH

Na Tabela 2 são apresentados os valores obtidos do pH e dos teores de umidade, material volátil e de cinzas do PCM, segundo as normas ASTM D 2867-04 (2004), ASTM D 5832-98 (2003) e ASTM D 2866-94 (1999), respectivamente.

Tabela 2. Resultados da caracterização físico-química do material adsorvente

Parâmetros	N	Média	DP
pH	1	5,4	-
Teor de umidade (%)	3	4,58	0,04
Teor de material volátil (%)	3	91,56	0,51
Teor de cinzas (%)	3	3,44	0,53

Legenda: N – Número de réplicas, Média – Valor médio, DP – Desvio padrão.

O pH do PCM foi determinado em 5,4 após estabilização, ou seja, de caráter ácido, o qual pode estar relacionado à natureza da fruta que possui ácidos orgânicos, como o ácido cítrico, e que corresponde a maior percentagem do maracujá amarelo (SILVA; MERCADANTE, 2002). Este valor resultou superior ao valor obtido por Alcântara *et al.* (2012) de 3,77 (0,01) para farinha de maracujá.

O teor de umidade resultou em 4,58 (0,04)%, valor similar ao obtido por Kliemann *et al.* (2006) de 4,60 (0,60)% para farinha de maracujá com flavedo; e inferior aos valores verificados por Oliveira *et al.* (2004) de 6,86% e por Cazarin *et al.* (2014) de 9,48% para a casca de maracujá.

O teor de umidade está relacionado à porosidade do material na saturação, sendo que quanto menor o teor de umidade apresentado, maior será a capacidade de adsorção. Maiores teores de umidade sugerem presença de grupos oxidados na superfície do adsorvente, diminuindo a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção (LAGORSSE *et al.*, 2005).

O teor de material volátil indica a facilidade de volatilização das espécies presentes na amostra e está relacionado principalmente à distribuição de poros e à medida de superfície disponível para a adsorção do material adsorvente. Maiores valores de teor de material volátil indicam baixa área superficial específica (LOUREIRO, 2012).

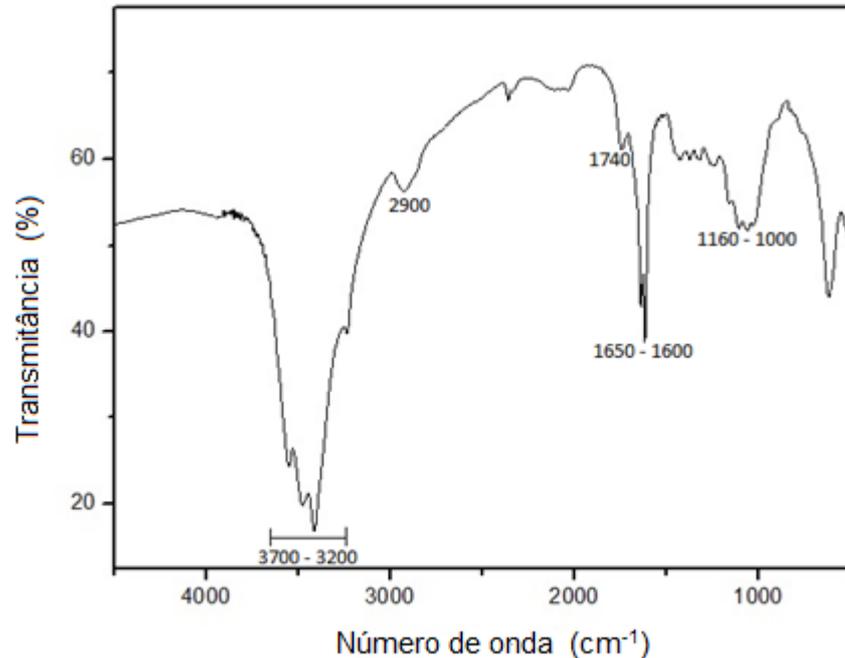
O teor de material volátil obtido foi de 91,56 (0,51)%, superior ao encontrado por Barros (2012) de 72,65% para o mesmo material, o que não é favorável à adsorção, pois indica menor área superficial específica da casca do maracujá. Esta baixa área superficial é uma consequência da constituição do maracujá amarelo, visto que é rica em compostos voláteis, como os ésteres butanoato de etila, hexanoato de etila e hexanoato de hexila (HIU; SCHEUER, 1971).

O teor de cinzas foi de 3,44 (0,53)%, valor similar ao encontrado por Kliemann et al. (2006) de 3,36 (0,24)% para a farinha de maracujá com flavedo, e inferior aos resultados obtidos por Souza, Ferreira e Vieira (2008) de 8,13%. As cinzas, definidas como impurezas minerais presentes na amostra, são constituídas por materiais orgânicos e inorgânicos que são formados durante a calcinação e o teor de cinzas indica a qualidade dos materiais adsorventes, sendo que, para o carvão ativado, este teor não deve ultrapassar o valor de 15% (JAGUARIBE et al., 2005). Portanto, o baixo teor de cinzas encontrado para o PCM indica poucas impurezas presentes na amostra e melhor qualidade.

6.1.3 Espectroscopia no Infravermelho

Os grupos funcionais presentes na superfície da casca do maracujá são importantes no processo de adsorção, devido principalmente a interações com o adsorvato. O espectro do infravermelho da casca de maracujá é apresentado na Figura 5.

Figura 5. Espectro de infravermelho do PCM



A casca do maracujá é composta basicamente por polissacarídeos, como ligninas e pectinas, que possuem os grupamentos hidroxila e carboxila em sua estrutura molecular (LOUSADA et al., 2006). Neste trabalho, a banda mais intensa do espectro foi de 3700 a 3200 cm^{-1} correspondente à deformação axial do grupamento hidroxila (O-H) associado com a superposição de uma deformação axial C-H, observado pela presença de deformações na banda. A presença do grupamento C-H pôde ser confirmada pela banda observada em 2900 cm^{-1} .

Quando esta superposição é observada, pode ser um indício da presença de ácidos carboxílicos, presentes na estrutura molecular da lignina (MINAMISAWA et al., 2004). A segunda banda mais intensa no espectro foi notada entre 1650 a 1600 cm^{-1} , seguida por uma banda de menor intensidade aproximadamente em 1740 cm^{-1} . Estas duas bandas confirmam a presença do estiramento C=O de ácidos carboxílicos presentes em ésteres, componentes já identificados e quantificados no maracujá amarelo desde 1971 (HIU; SCHEUER, 1971).

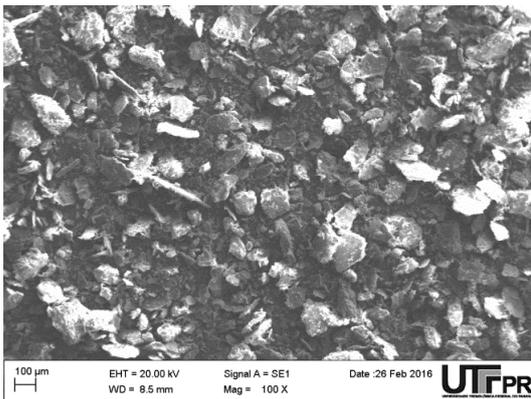
A última banda identificada, observada na faixa de 1160 a 1600 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento C-O de ligninas e pectinas, comprovando a composição majoritária do pó da casca do maracujá amarelo, assim como de demais farinhas provenientes de produtos agroindustriais. Yapo e Koffi (2008) mostraram que 80% da

parede celular da casca do maracujá amarelo corresponde a polissacarídeos, predominando as celuloses, hemiceluloses e substâncias pécnicas. Espectros semelhantes foram encontrados neste mesmo método (FT-IR) por Chao, Chang e Nieva (2014) e Pavan et al. (2008).

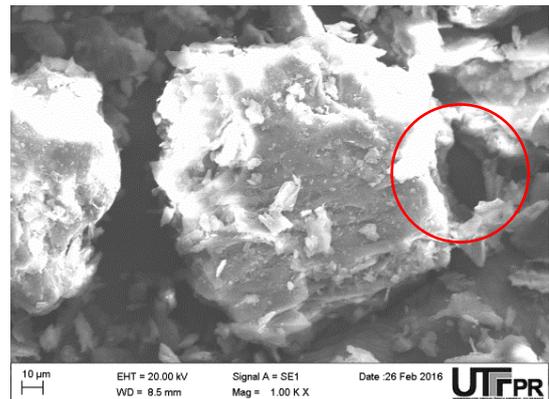
6.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Com as fotomicrografias obtidas na microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a morfologia da superfície do PCM (Figura 6).

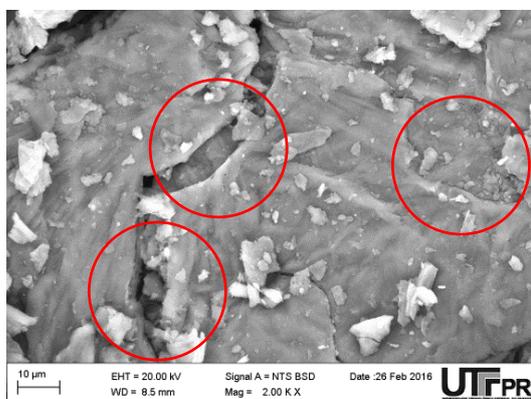
Figura 6. Fotomicrografias do PCM



(a) 100 x



(b) 1000 x



(c) 2000 x

É possível verificar a estrutura heterogênea indefinida e irregular do grão do PCM que é característica de materiais adsorventes ricos em fibras alimentares, constituintes da parede celular vegetal, como os pós provenientes de resíduos agroindustriais. Gasparotto (2009), Silva et al. (2016) e Chao, Chang e Nieva (2014) observaram irregularidade na superfície do pó da casca da laranja, albedo de maracujá e pó de casca de maracujá, respectivamente.

A ausência de poros no biossorvente também pode ser uma consequência de sua desidratação no preparo do pó durante a secagem em estufa, visto que há quebra da parede celular durante o processamento (VEGA-GÁLVEZ et al., 2011).

Na Tabela 3 são apresentadas as porcentagens dos elementos químicos presentes no PCM obtidos na análise elementar do PCM por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Tabela 3. Resultados da análise elementar do PCM por espectro de energia dispersiva (EDS)

Amostra	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Cloro (%)	Potássio (%)
PCM	48,81	53,26	0,70	2,76

Verificou-se a presença de heteroátomos de carbono, oxigênio, cloro e potássio na amostra que interferem diretamente na adsorção segundo Figueiredo (2012), pois são responsáveis pela presença de inúmeros grupos funcionais ácidos ou básicos. Outros autores obtiveram valores similares de carbono como Pavan et al. (2008) de 45,32% e Chao, Chang e Nieva (2014) de 45,1% de carbono, 46,2% de oxigênio e 3,07% de potássio para a casca de maracujá.

A variação de resultados pode ser justificada pela variedade na composição do fruto dependo da localização geográfica e das características no cultivo e até da forma estocagem (BABBAR et al., 2011). Além disto, as diferenças no procedimento de preparação do material adsorvente dificultam comparações de resultados quanto à identificação e quantificação dos heteroátomos.

6.1.5 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os processos de adsorção, principalmente biossorções, dependem de forma direta do pH da solução aquosa contendo o adsorvato que afeta a carga superficial do adsorvente e conseqüentemente o grau de ionização das espécies em solução (ELLIOTT; HUANG, 1981). Este fato justifica a investigação da eficiência da adsorção do azul de metileno em diferentes valores de pH em soluções aquosas, bem como a determinação do ponto de carga zero do adsorvente.

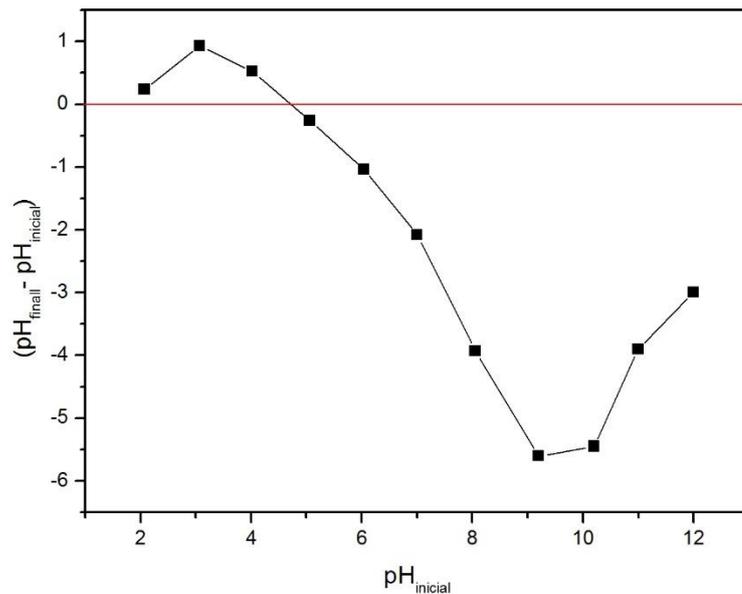
Na Tabela 4 são apresentados os resultados do pH inicial e final das soluções aquosas e da diferença entre eles, segundo metodologia adaptada de Park e Regalbuto (1995).

Tabela 4. Valores de pH inicial, pH final e diferença de pH do PCM

$\text{pH}_{\text{inicial}}$	pH_{final}	$\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$
2,07	2,30	0,23
3,07	4,00	0,93
4,02	4,54	0,52
5,06	4,80	-0,26
6,04	5,00	-1,04
7,03	4,95	-2,08
8,05	4,12	-3,93
9,20	3,60	-5,60
10,2	4,75	-5,45
11,0	7,10	-3,90
12,0	9,00	-3,00

Com os resultados obtidos foi plotado o gráfico da diferença do pH *versus* pH inicial para obtenção do pH_{PCZ} no intercepto da curva no eixo das abcissas, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7. Representação gráfica do Ponto de Carga Zero (PCZ) para o PCM



O intercepto com o eixo das abcissas foi observado no pH 4,7, portanto, este pH foi definido como o pH_{PCZ} , ou seja, pH para o qual a superfície do material adsorvente não apresenta cargas. Desta forma, em soluções com pH inferior a este valor, o PCM apresenta superfície carregada positivamente, tendo maior afinidade por ânions. Em soluções com pH superior a este valor, o PCM terá superfície carregada negativamente, com maior afinidade por cátions.

Espera-se que a solução aquosa de azul de metileno com pH ajustado com valor superior a 4,7 seja a solução na qual haverá maior eficiência de adsorção no PCM, visto que o azul de metileno é um corante catiônico e os adsorventes possuem maior afinidade por cátions nestes pHs (RIBEIRO et al., 2011).

Valores similares foram obtidos por Caretta (2010) e por López-Vargas et al. (2013) para farinha da casca de maracujá e albedo do maracujá de 4,68 e 4,36,

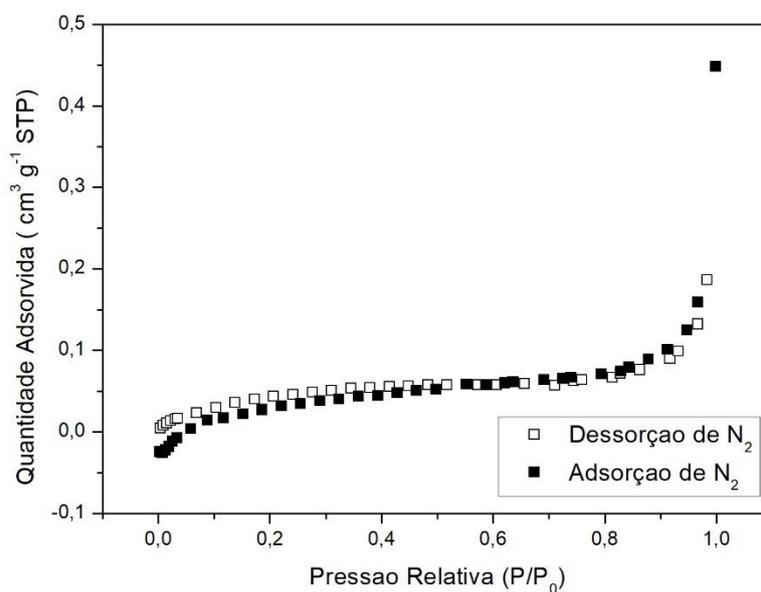
respectivamente, Pavan et al. (2008) verificaram valor inferior e de 3,7 para a casca de maracujá.

O pH_{PCZ} ácido apresentado pelo PCM pode ser explicado pela maioria dos pontos na região negativa em relação à abcissa, o que indica a presença de grupos funcionais ácidos, como o ácido carboxílico e até mesmo hidroxilas fenólicas (ALKAN; DOGAN; ABAK, 2008).

6.1.6 Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

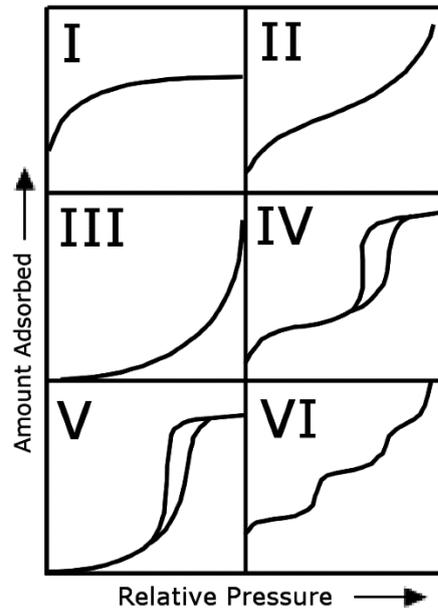
As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o PCM são apresentadas na Figura 8.

Figura 8. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o PCM



As isotermas de adsorção física de gases em adsorventes sólidos podem ser classificadas segundo a IUPAC conforme a Figura 9.

Figura 9. Classificação das isotermas pela IUPAC



Fonte: IUPAC (1985).

Foi possível classificar a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 do PCM em isoterma do tipo II, que possui curvatura negativa em pressões baixas e curvatura positiva em pressões altas e geralmente está associada a materiais mesoporosos ou macroporosos de acordo com Ciola (1981).

Além disto, Giles et al. (1960) também classificaram as isotermas de adsorção de acordo com sua inclinação no início da curva (histerese), em 4 grupos principais, denominados S, L, H e C e em quatro subgrupos dentro destes que avaliam o comportamento da curva quando se afasta da origem, sendo eles 1, 2, 3 e 4.

Na Figura 4, concluiu-se que a isoterma do tipo II possui histerese do tipo H3, a qual está geralmente relacionada a este tipo de isoterma e indica que a superfície do material adsorvente possui alta afinidade pelo adsorvato (FALONE ; VIEIRA, 2004).

Na Tabela 5 são apresentados os resultados das propriedades texturais do PCM.

Tabela 5. Propriedades Texturais do PCM

Amostra	A_{BET} (m² g⁻¹)	V_{Total} (cm³ g⁻¹)	V_{αTotal} (cm³ g⁻¹)	D_{médio do poro} (Å)
PCM	0,1810	0,000693	-0,000018	153,1793

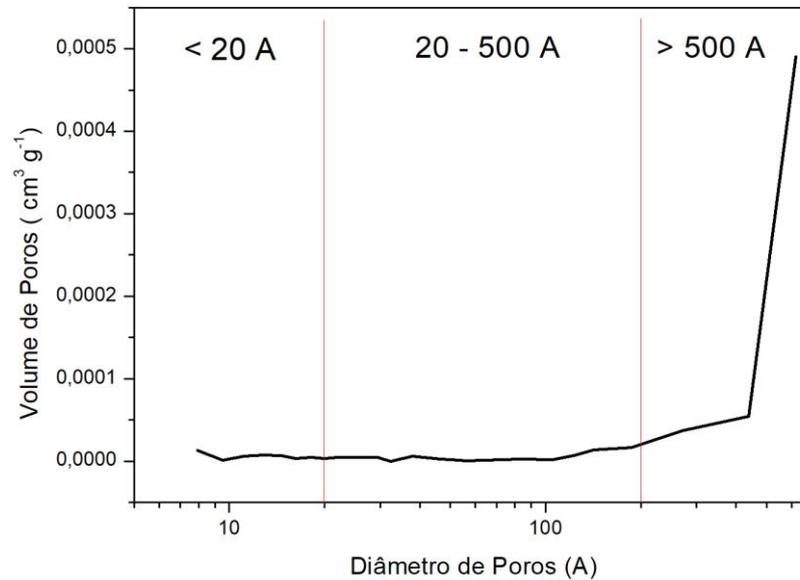
Legenda: A_{BET} – Área específica BET, V_{Total} - Volume total de poros, V_{αTotal} – Volume de microporos total e D_{médio do poro} – Diâmetro médio dos poros.

A área superficial específica obtida para o BET foi de 0,1810 m² g⁻¹, valor baixo quando comparado ao valor recomendado para carvões ativados comerciais de 500 m² g⁻¹ (DROSTE, 1997). Porém, resíduos agroindustriais apresentam geralmente baixos valores de área superficial (YURTSEVER; SENGIL, 2009). Outros autores têm reportado valores baixos de BET para resíduos agroindustriais, como Chao, Chang e Nieva (2014) de 2 m² g⁻¹ para frutas cítricas, Hidayu et al. (2013) de 2,005 m² g⁻¹ para óleo de palma e Cardoso et al. (2011) de 1,2 m² g⁻¹ para casca de cupuaçu. Jacques et al. (2007) e Pavan et al (2008) obtiveram valores superiores para a área da casca de maracujá, de 40 e 30 m² g⁻¹, respectivamente.

Apesar da área superficial específica, observou-se elevado valor para diâmetro médio dos poros de 153,1793 Å, comparável a valores de carvões ativados (CALVETE et al., 2010). Pavan et al. (2008) obtiveram valor de 30 Å para a casca de maracujá.

O material adsorvente apresentou volume negativo de microporos, o que não o caracteriza como um material microporoso, conforme corroborado na Figura 10 da distribuição do volume e tamanho dos poros no PCM pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH). O gráfico obtido está ilustrado na Figura (10).

Figura 10. Distribuição do tamanho dos poros do PCM



O maior volume de poros está concentrado na faixa superior ao diâmetro de 500 Å, e desta forma, o material adsorvente é classificado como um material macroporoso, com baixa contribuição mesoporosa segundo a IUPAC (1997). Pavan et al. (2008) encontraram para o mesmo material classificação mesoporosa, porém, segundo Erk e Hengelsberg (2003) tanto a classificação mesoporosa quanto a macroporosa são viáveis e até mesmo favorecem a adsorção de corantes.

6.2 Curva Analítica

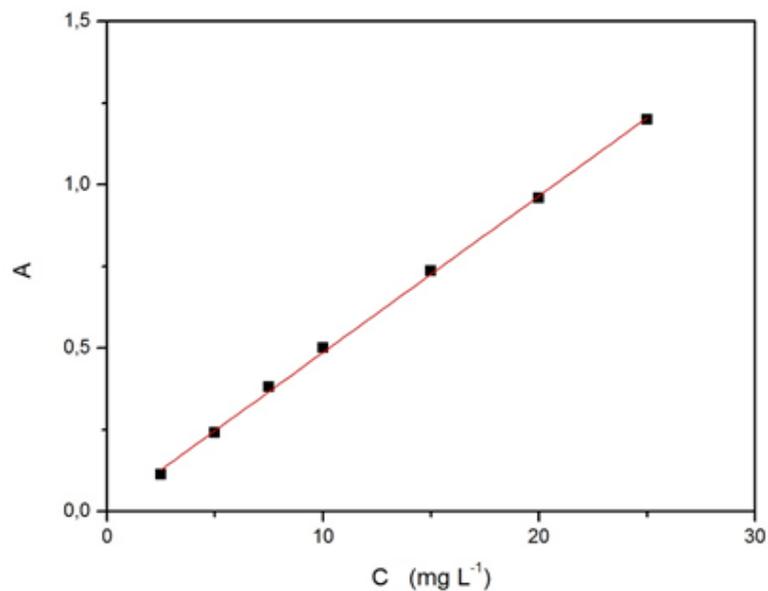
Devido diferença com relação ao intervalo de concentração estudado nos estudos de cinética e equilíbrio, foram construídas duas curvas analíticas, uma para cada ensaio.

6.2.1 Curva analítica para os ensaios de cinética

Foi realizada varredura automática da solução de azul de metileno com concentração de 25 mg L^{-1} ajustada para os pHs estudados nos ensaios de cinética, sendo $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$ e $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, portanto, pH 3,0, 4,7 e 7,0, respectivamente, no intervalo de comprimento de onda de 190 a 1100 nm, foi encontrado para os três valores de pHs o comprimento de onda com absorvância máxima em 693 nm, portanto, foi necessário a construção de apenas uma curva analítica.

Este comprimento de onda foi utilizado na construção das curvas analíticas para determinação da concentração da solução de AM nos ensaios da cinética de adsorção (Figura 11).

Figura 11. Absorvância (A) versus concentração da solução aquosa de AM nos ensaios de cinética



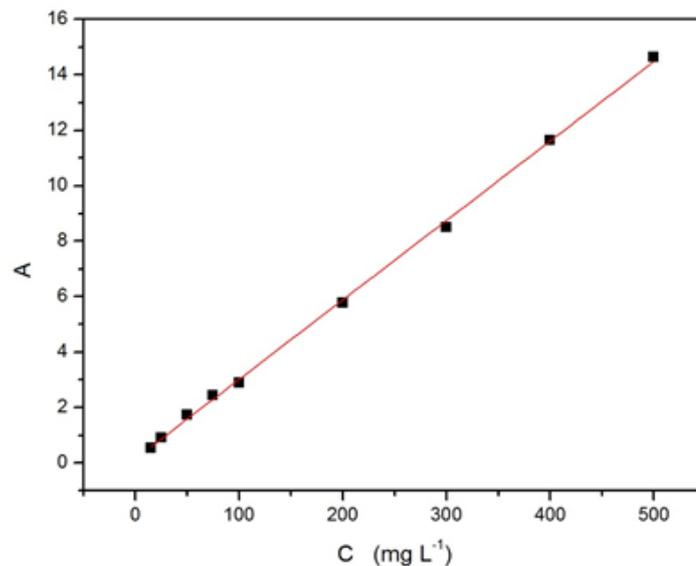
Por meio da regressão linear, obteve-se a equação da reta, demonstrada na equação 19, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9903.

$$A = (8,26 \times 10^{-3} \pm 0,008) + (47,91 \times 10^{-2} \pm 0,0006) \cdot [C / (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})] \quad (19)$$

6.2.2 Curva analítica para os ensaios de equilíbrio

Foi realizada uma varredura automática da solução de azul de metileno com concentração de 500 mg L^{-1} ajustada para os mesmos três pHs, $\text{pH} = 3,0$, $\text{pH} = 4,7$ e $\text{pH} = 7,0$, estudados também nos ensaios de equilíbrio, em um intervalo de comprimento de onda de 190 a 1100 nm, e o comprimento de onda no qual a absorbância foi máxima para todos os pHs foi novamente o de 693 nm. Este comprimento de onda foi utilizado para a construção da curva analítica, utilizada para a determinação da concentração da solução de AM após a adsorção nos ensaios de equilíbrio. A curva obtida está ilustrada na Figura 12.

Figura 12. Absorbância (A) versus concentração da solução aquosa de AM para ensaios de equilíbrio



Por meio da regressão linear, obteve-se a equação da reta, demonstrada na equação 20, com coeficiente de correção linear igual a 0,9992.

$$A = (0,15017 \pm 0,074) + (0,02866 \pm 0,0003) \cdot [C/(g \cdot dm^{-3})] \quad (20)$$

6.2.3 Parâmetros para a validação da metodologia analítica

Para validar a metodologia analítica empregada, foram determinados os parâmetros de limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e sensibilidade do método.

O limite de detecção (LOD) é definido pela Resolução n° 899/2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, como a menor quantidade de analito presente em uma amostra que pode ser detectada, sem ser, necessariamente, quantificada, já o limite de quantificação (LOQ) é definido como a menor quantidade de analito presente em uma amostra que pode ser detectada e quantificada de forma precisa e exata. Na tabela 6 estão ilustrados os dados obtidos para cada curva junto com os parâmetros para validação do método, LOD, LOQ e sensibilidade do método.

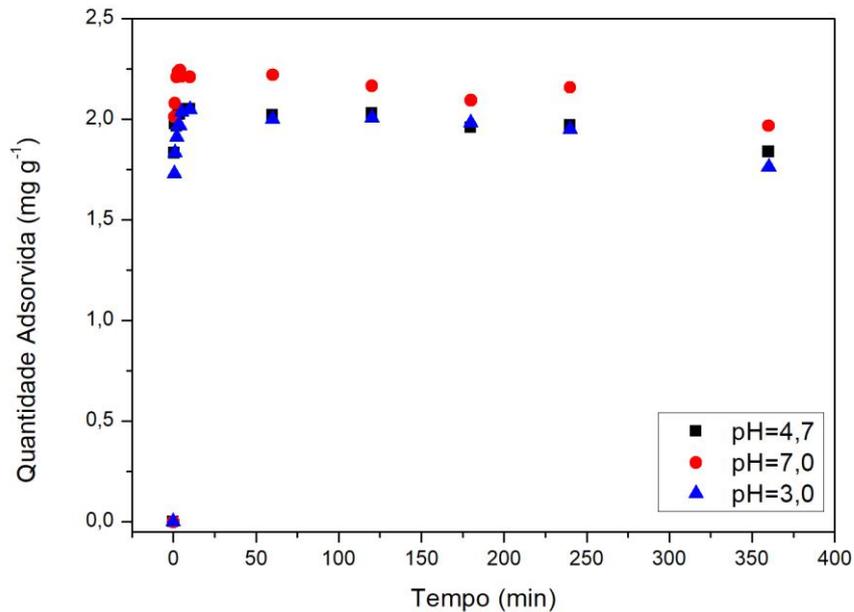
Tabela 6. Parâmetros para validação da metodologia analítica

Curva Analítica	Coefficiente de correlação linear (R²)	Sensibilidade do método	Limite de detecção (LOD)/ (mg L⁻¹)	Limite de quantificação (LOQ)/ (mg L⁻¹)
Cinética	0,9903	0,4791	0,0055	0,1669
Equilíbrio	0,9992	0,02866	8,5205	25,8199

6.3 Cinética de Adsorção

Os resultados dos ensaios cinéticos da adsorção no pH 3,00, 4,70 e 7,00 podem ser observados na Figura 13.

Figura 13. Cinética de adsorção do AM no PCM na concentração inicial de 25 mg L⁻¹ a temperatura constante de 25°C.



Foi possível observar que a adsorção ocorreu nos primeiros 30 minutos do ensaio e aplicando-se a equação 18 para cada ponto em cada pH, obteve-se os valores de remoção máxima de 81,5% no pH 3,0, 81,6% no pH 4,7 e 84,2% no pH 7,0. Resultado similar foi obtido por Pavan et al. (2012) que constataram que valores de pH de 7,0 a 10,0 são ideais para remoção do azul de metileno em solução aquosa.

O equilíbrio da adsorção foi alcançado após uma hora de contato entre a solução aquosa de azul de metileno e o PCM, sendo que os últimos pontos apresentaram pequeno decréscimo na quantidade adsorvida. Este fato pode ser explicado pela dessorção tanto do próprio adsorvato quanto de compostos presentes no material adsorvente em solução, visto que o processo de adsorção em biossorventes de origem vegetal está diretamente relacionado aos grupos funcionais da parede celular do resíduo. A casca do maracujá possui compostos como a lignina e a pectina, os quais podem ser solubilizados (VAGHETTI, 2009).

Caretta (2010) afirma que a natureza dos grupos orgânicos presentes na casca de maracujá interfere no processo de adsorção que deve ocorrer pela troca-iônica entre as espécies em solução e o hidrogênio presente nos grupos -COOH do ácido pectico e pelos grupos OH fenólicos da lignina. A mudança de pH também interfere

na dissociação destes grupos funcionais do material adsorvente como por exemplo, de ácidos carboxílicos (EVANS et al., 2002), o que explica a diferença no decaimento da quantidade adsorvida no último ponto, após 360 minutos de contato entre adsorvente e adsorvato.

A rápida adsorção apresentada para o material adsorvente sugere cinética com mecanismo de adsorção físico, pois a saturação do PCM com o adsorvato ocorre assim que a monocamada na superfície do adsorvente é preenchida conforme reportado por Massarotti et al. (2012).

A fim de comprovar o mecanismo de adsorção, os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren, como observado nas Figuras 14, 15 e 16, respectivamente.

Figura 14. Ajuste da cinética de adsorção em pH 3 para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren.

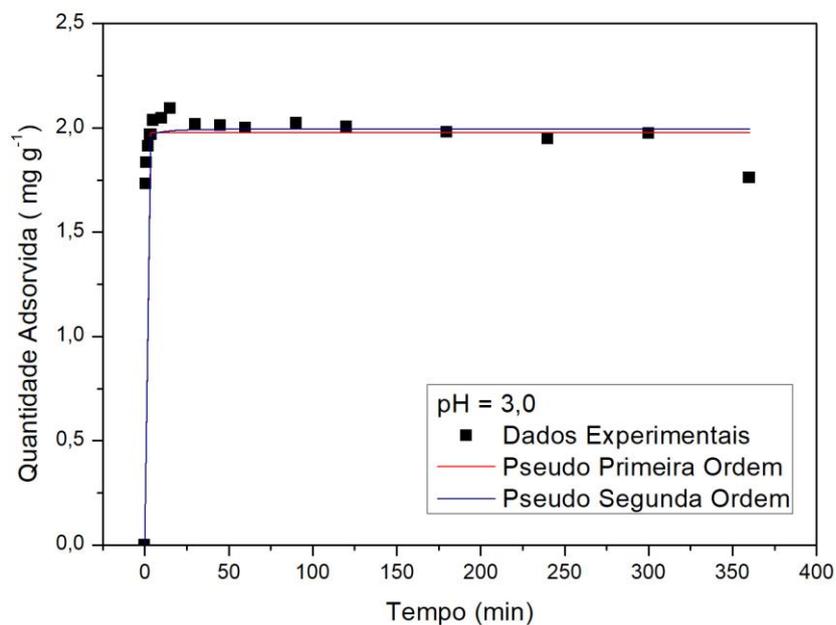


Figura 15. Ajuste da cinética de adsorção em pH 4,7 para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren.

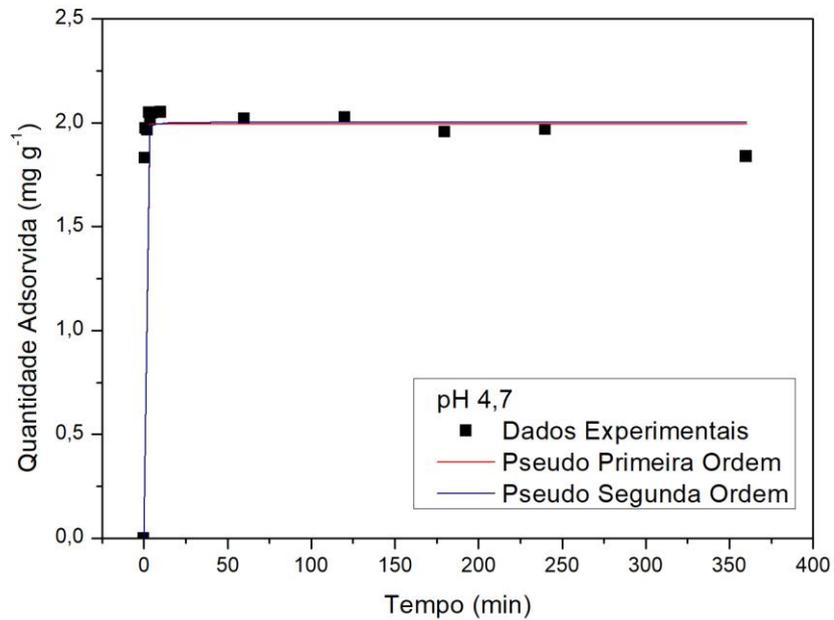
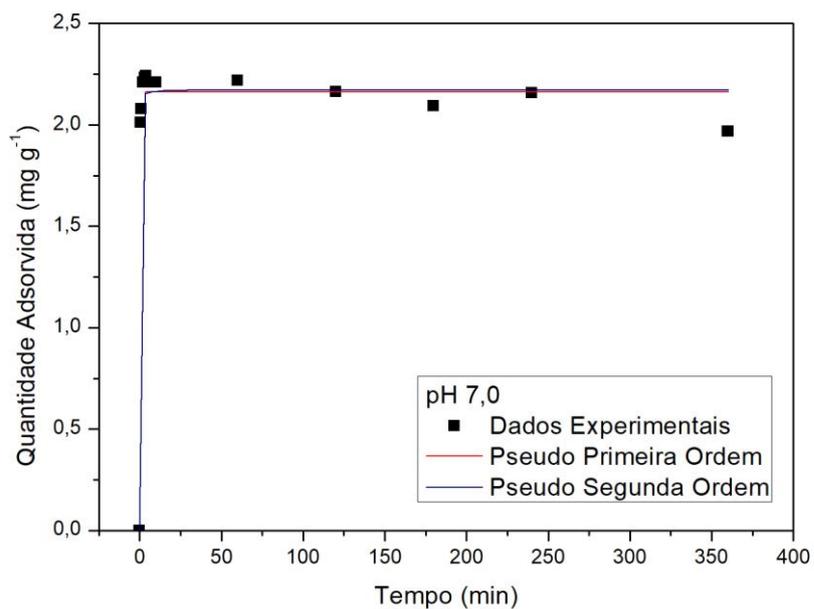


Figura 16. Ajuste da cinética de adsorção em pH 7,0 para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren.



Na Tabela 7 são apresentados os resultados do ajuste cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e os parâmetros obtidos com os ajustes.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos para a adsorção do AM no PCM

Pseudo-Primeira Ordem					
Amostra	pH	Temp. (°C)	Q_{eq} (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²
PCM	3,0	25,0	1,977 (0,02)	3,926 (0,55)	0,9742
	4,7	25,0	1,994 (0,02)	4,999 (0,76)	0,9884
	7,0	25,0	2,164 (0,02)	5,168 (1,02)	0,9824
Pseudo-Segunda Ordem					
Amostra	pH	Temp. (°C)	Q_{eq} (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
PCM	3,0	25,0	1,995 (0,02)	6,705 (2,00)	0,9770
	4,7	25,0	2,003 (0,02)	14,80 (8,27)	0,9860
	7,0	25,0	2,173 (0,02)	15,23 (11,10)	0,9806

Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão

Como pode ser observado na Tabela 7, os dados cinéticos se ajustaram aos modelos para todos os valores de pH, com valores para o coeficiente de correlação linear (R²) superiores a 0,9742 e quantidade adsorvida mínima no equilíbrio de 1,995 (0,02) mg g⁻¹ em pH 3,0. Apesar da similaridade obtida entre os valores dos ajustes, o modelo de pseudo-primeira ordem indicou melhor ajuste para a adsorção do corante azul de metileno no PCM. Pavan et al. (2008) verificaram melhor ajuste dos dados cinéticos pelo modelo de pseudo-primeira ordem com desvio padrão residual menor que 0,49 mg g⁻¹.

Jacques et al. (2007) encontraram melhor ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de íons Cr(III) e Pb(II) em farinha da casca de maracujá. O mesmo foi observado por Kallel et al. (2016) para remoção de azul de metileno em palha de alho.

Porém, Bonetto (2016) justifica que o bom ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem deve-se principalmente ao mecanismo de adsorção de corantes, entretanto, as características físico-químicas do bioissorvente são determinantes no processo, o que pode mudar o modelo de melhor ajuste. Devido à alta especificidade no ajuste para cada processo de adsorção e visto que Pavan et al. (2008) foi o único

autor a conduzir estudo sobre adsorção do corante azul de metileno em pó de casca de maracujá, os resultados obtidos neste trabalho foram coerentes com o esperado.

O mecanismo de adsorção físico, o qual ocorre por meio de interações puramente eletroestáticas, ou seja, por meio da atração de cargas opostas, explica a maior eficiência de remoção conforme o pH da solução é aumentado, visto que, segundo Neumann (2000) quando a superfície do material adsorvente apresenta cargas superficiais negativas, os cátions do azul de metileno, o qual é um solvante catiônico, formam ligações iônicas com a superfície do material.

6.4 Isotermas de Adsorção

Nas Figuras 17, 18 e 19 são apresentadas as isotermas de adsorção em pH 3,0, 4,7 e 7,0, respectivamente, ajustados para os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich no tempo de equilíbrio de 60 minutos.

Figura 17. Isotermas de adsorção em pH 3,0 para os modelos de Langmuir e Freundlich

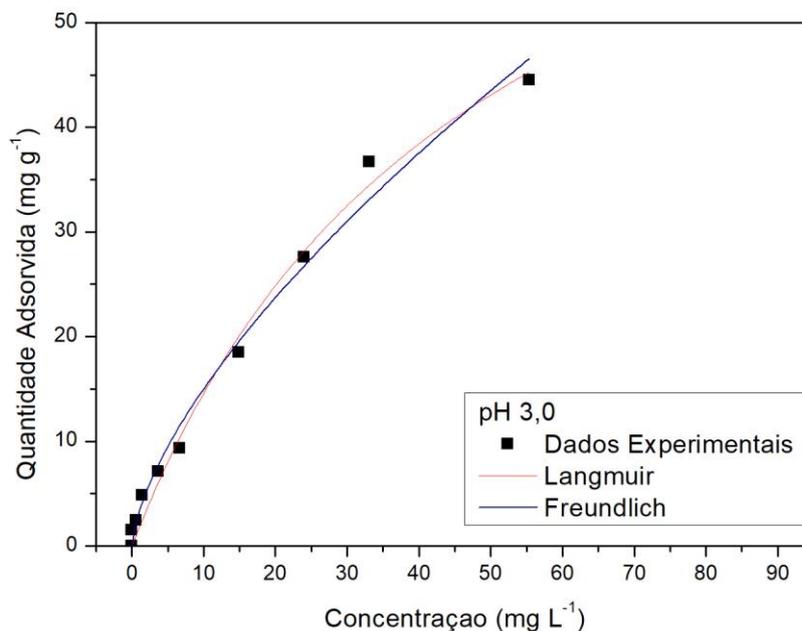


Figura 18. Isotermas de adsorção em pH 4,7 para os modelos de Langmuir e Freundlich

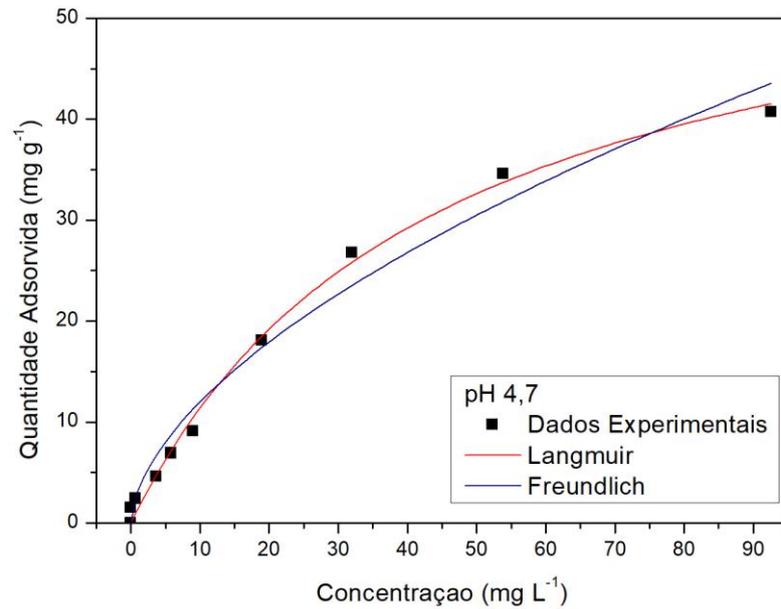
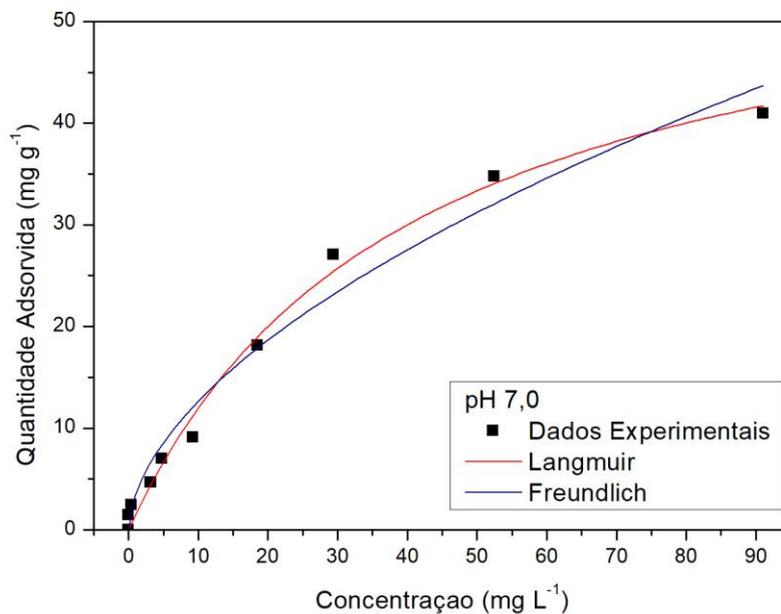


Figura 19. Isotermas de adsorção em pH 7,0 para os modelos de Langmuir e Freundlich.



Foi possível observar o formato côncavo nas Figuras, independente do valor do pH, o que indica processo de adsorção favorável para o PCM (MCCABE et al.,

2001). Os parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich e seus coeficientes de correlação lineares estão indicados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do AM em PCM

Langmuir					
Amostra	pH	Temp.(°C)	$Q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R ²
PCM	3,0	25,0	84,408 (9,959)	0,0289 (0,004)	0,9899
	4,7	25,0	61,086 (3,187)	0,0229 (0,002)	0,9950
	7,0	25,0	60,075 (3,979)	0,0249 (0,003)	0,9913
Freundlich					
Amostra	pH	Temp. (°C)	1/n	K_F (L g ⁻¹)	R ²
PCM	3,0	25,0	0,6617 (0,100)	3,2887 (0,509)	0,9889
	4,7	25,0	0,5790 (0,144)	3,1649 (0,610)	0,9762
	7,0	25,0	0,5611 (0,160)	3,4767 (0,693)	0,9731

Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão

Os ajustes para ambos os modelos foram satisfatórios, apresentando coeficientes de correlação lineares próximos, porém, a diferença entre os coeficientes dos dois modelos foi maior que a apresentada nos modelos aplicados na cinética.

O modelo ao qual a isoterma melhor se ajustou foi o modelo de Langmuir, que é citado na literatura como o melhor modelo não somente para a casca de maracujá mas para casca de laranja na remoção de corante têxtil (FIORENTIN et al., 2010), casca de banana na remoção de corante catiônico (AMEL et al., 2012) e casca de abacaxi na remoção de metais pesados (BARROS, 2014).

Para a casca de maracujá, Jacques et al. (2012) obtiveram o melhor ajuste para este mesmo modelo na remoção de íons Cr(III) e Pb(II) em solução aquosa com valores similares para os parâmetros $Q_{m\acute{a}x}$ de 85,1 mg g⁻¹ em pH 5,0 e K_L de 0,0269 L mg⁻¹. Pavan et al. (2008) verificaram o melhor ajuste pelo modelo de Langmuir para remoção de azul de metileno em solução aquosa, com $Q_{m\acute{a}x}$ de 44,70 mg g⁻¹ em pH 7,0 e K_L de 0,00244 L mg⁻¹.

Isotermas de Langmuir estão relacionadas à adsorção física na qual a atração entre a superfície do adsorvente e o adsorvato baseia-se em forças eletroestáticas (LANGMUIR, 1918). Além disto, estas isotermas consideram que a adsorção ocorre

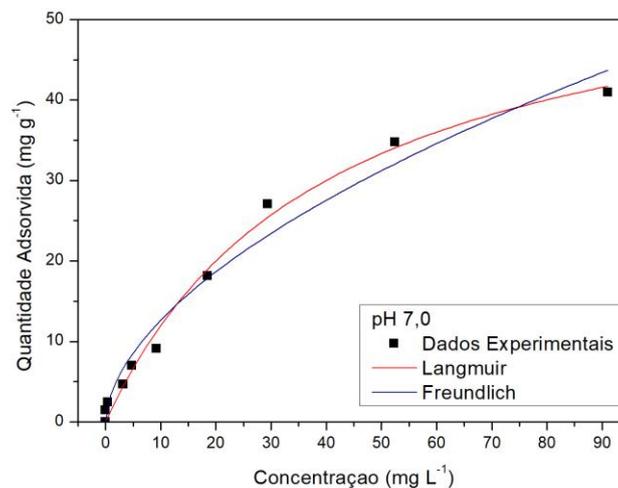
até a saturação da monocamada do material adsorvente, fato que explica o rápido alcance do tempo de equilíbrio para o material adsorvente.

6.5 Termodinâmica de Adsorção

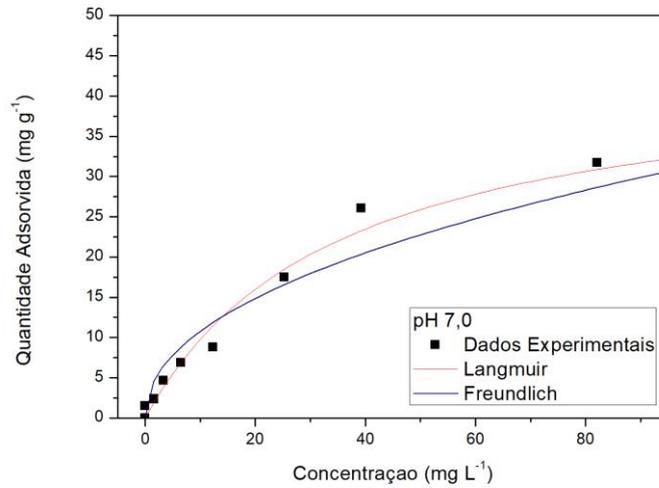
Os parâmetros termodinâmicos energia de Gibbs padrão, variação de entalpia padrão e variação de entropia padrão podem ser estimados a partir dos dados de equilíbrio, ou seja, dos ensaios de isoterma, desde que as medidas sejam efetuadas em temperaturas distintas, com o mínimo de três pontos (MCQUARRIE; SIMON, 1997). A termodinâmica do processo de adsorção é definida principalmente pelo modelo de Langmuir (GUERRA et al., 2008).

Os estudos termodinâmicos de adsorção foram realizados nas temperaturas de 25°C, 45°C e 55°C. Para estas temperaturas foi realizado um ensaio de isoterma de adsorção, em pH 7,0 devido à maior eficiência de remoção obtida no estudo da cinético. Os dados foram ajustados para as isotermas de Langmuir e Freundlich, conforme ilustrado na Figura 20.

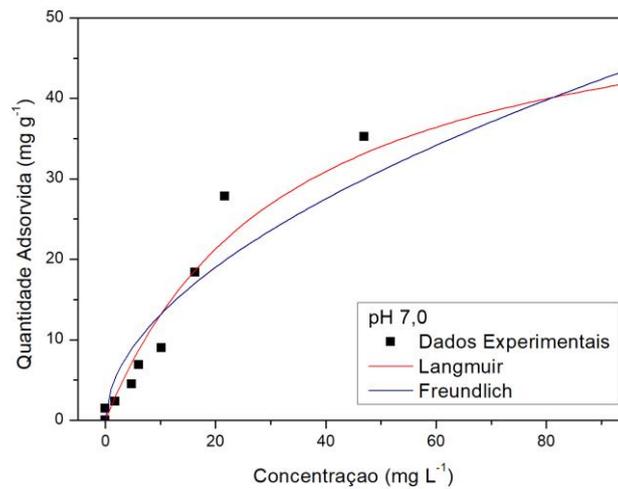
Figura 20. Isotermas de Adsorção nas temperaturas de 25, 45 e 55°C para os modelos de Langmuir e Freundlich



(a)



(b)



(c)

Legenda: (a) isoterma de adsorção em 25°C, (b) isoterma de adsorção em 45°C e (c) isoterma de adsorção em 55°C.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados dos parâmetros obtidos no ajuste do modelo de Langmuir e os respectivos coeficientes de correlação linear.

Tabela 9. Parâmetros obtidos para o modelo de Langmuir para a adsorção do AM no PCM

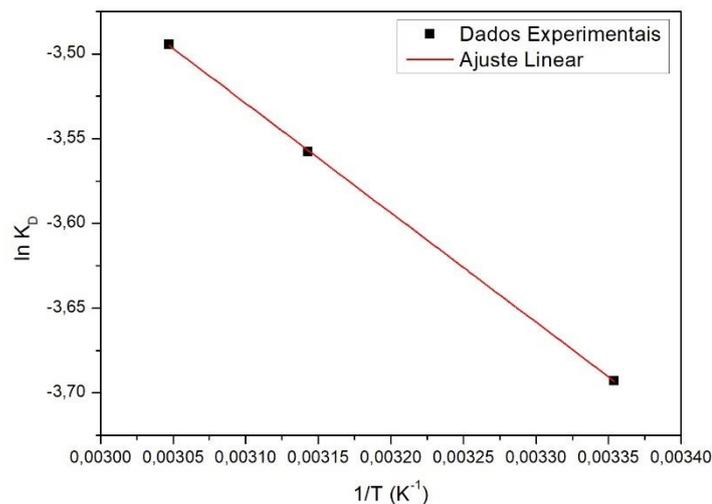
Amostra	pH	T (K)	$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R ²
PCM	7,0	298,15	60,075 (3,979)	0,0249 (0,003)	0,9913
	7,0	318,15	44,065 (2,756)	0,0285 (0,005)	0,9843
	7,0	328,15	56,396 (6,501)	0,0304 (0,007)	0,9601

Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão

Segundo Boniolo, Yamaura e Monteiro (2010) a constante de adsorção de Langmuir (K_L) pode ser convenientemente empregada para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos quando o modelo de Langmuir se ajusta aos dados experimentais. Isto foi observado pelos valores dos coeficientes de correlação linear obtidos.

Neste caso, esta constante é considerada a constante de equilíbrio termodinâmico (K_D), e utilizando a Equação 14, foi possível obter os valores de energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0).

Além disto, foi estimada a variação de entalpia (ΔH^0) e de entropia padrão (ΔS^0) por meio do gráfico de $\ln(K_D)$ versus $1/T$ (Figura 21), de acordo com a Equação 16.

Figura 21. Ajuste Linear para obtenção dos parâmetros termodinâmicos

Por meio da regressão linear, obteve-se a equação da reta, demonstrada na equação 21, com coeficiente de correção linear igual a 0,9999.

$$\ln(K_D) = (-1,52790,0148) + (-645,5664,6408) \cdot [(1/T)/(K^{-1})] \quad (21)$$

De acordo com a Equação (10), aplicando-se os valores da Equação (21) é possível obter os parâmetros termodinâmicos, dispostos na tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros Termodinâmicos de adsorção

T (K)	K_D	$\Delta G^\circ / (J K^{-1})$	$\Delta H^\circ / (J mol^{-1})$	$\Delta S^\circ / (J mol^{-1})$
298,15	0,0249	9154,684		
318,15	0,0285	9411,392	5367,242	-12,703
328,15	0,0304	9534,714		

Valores positivos de ΔG° indicam que a reação ocorre de forma não espontânea, sendo portanto, um processo desfavorável, o que foi observado neste trabalho.

Conforme pode ser notado, o valor de ΔH° resultou positivo, indicando que o processo possui natureza endotérmica. O valor negativo do ΔS° indica que o processo foi mais ordenado quando as moléculas de azul de metileno foram adsorvidas no PCM, conforme também reportado por Schimmel et al. (2010).

Foi observado aumento da Energia Livre de Gibbs com o aumento da temperatura, mostrando que o processo de adsorção estudado é mais favorável para baixas temperaturas (ARAUJO et al., 2009). Moussavi e Khosravi (2011) e Bouaziz et al. (2015) também encontraram processo endotérmico para adsorção de corante catiônico em resíduo de casca de pistache e em resíduos agroindustriais, respectivamente, porém, em ambos os estudos, os processos se mostraram espontâneos e favoráveis, ou seja, o contrário ao verificado neste trabalho.

Para que o processo se torne espontâneo, tratamentos de superfície na amostra devem ser considerados, pois podem modificar as propriedades texturais favorecendo o processo de adsorção. Souza et al. (2012) observaram que o tratamento químico na casca de laranja tornou o processo de adsorção de corante espontâneo, com energia livre de Gibbs negativa.

7 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos neste trabalho de conclusão de curso foi possível concluir que:

A amostra de pó de casca de maracujá apresenta caráter ácido, com valor de pH igual a 5,4 e pH_{PCZ} de 4,7. Os teores de umidade e de cinzas resultaram em baixas porcentagens (4,58% e 3,44%, respectivamente) e o teor de material volátil em porcentagem elevada (91,56%), ou seja, indicaram boa qualidade da amostra de PCM.

O pó de casca de maracujá foi caracterizado com propriedades macroporosas com pequena contribuição de mesoporos e características estruturais e morfológicas de superfície irregular com presença de baixas concentrações dos elementos químicos cloro e potássio na superfície.

Melhor ajuste dos resultados cinéticos foram obtidos pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem no tempo de equilíbrio de 60 minutos, e maior eficiência de adsorção em pH básico (7,0). Este resultado corroborou com o previsto para adsorção de corantes catiônicos como o azul de metileno.

A melhor correlação no ajuste dos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio foi verificada para o modelo de Langmuir, comprovando adsorção com interações em monocamada. Os parâmetros termodinâmicos demonstraram processo de adsorção endotérmico e não favorável.

Portanto, a adsorção do corante azul de metileno no pó da casca de maracujá foi viável e eficiente, com porcentagem de adsorção máxima de 84,2%. Este material apresentou viabilidade de utilização sem necessidade de tratamento químico prévio, comprovando sua potencial finalidade como adsorvente alternativo ao carvão ativado.

REFERÊNCIAS

- ABDURRAHMAN, F. B. et. al. **Dyes Removal From Textile Wastewater Using Orange Peels**. International Journal of Scientific & Technology Research, Bangladesh, v. 2, 2013.
- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Disponível em: Acesso em 08 nov. 2016.
- ARRUDA, Marco A. Z.; TARLEY, César R. T. **Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (Luffa cylindrica) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório**. Revista Analytica, São Paulo, v. 4, mai. 2003.
- AYGUN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I.; **Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, Microporous and Mesoporous Materials**, v.66, p.189–195, 2003.
- ANTUNES, M.; ESTEVES, V. I.; GUÉGAN, R.; CRESPO, J. S.; FERNANDES, A. N.; GIVANELA, G. **Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse**. Chemical Engineering Journal, v. 192, p. 114–121, 2012.
- ALBRIGHT, L. **Albright's Chemical Engineering Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- AMEL, Khakfaoui, HASSENA, Meniai A, KERROUM Derbal. **Isotherm and Kinetics Study of Biosorption of Cationic Dye onto Banana Peel**.Energy Procedia. v. 19, p. 286 – 295, 2012.
- ARIKI, J. et al. **Aproveitamento de cascas desidratadas e sementes de maracujá- amarelo (Passiflora edulis f. Flavicarpa, Deg.) na alimentação de frangos de corte**. São Paulo: Científica, v. 5, n. 3, p. 343, 1977.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Ph OF Activated Carbon. 1999
_____ (2001) NBR NM 248. Agregados – Determinação da composição granulométrica.
- BARROS, A. M. **Bioadsorção e dessorção dos íons Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ pela macrófita aquática Azolla pinnata**. 2012. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- BABBAR, N., OBEROI, H.S., UPPAL, D.S., PATIL, R.T. **Total phenolic content and antioxidant capacity of extracts obtained from six important fruit residues Food Research International**. v. 44, p.391–396, 2011.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, Meenakshi. **Activated Carbon Adsorption**, p.487, 2005.

BERBERIDOU, C.; POULIOS, I.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. **Sonolytic. Photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions.** Appl Catal B, v. 74, p. 63-72, 2007.

BRANDAO, E.M.; ANDRADE, C.T. **Influência de fatores estruturais no processo de gelificação de pectinas de alto grau de metoxilação.** *Polímeros* [online], vol.9, n.3, p.38-44, 1999.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. **Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais.** Quim. Nova., v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

BONI, H. T. **Aplicação de biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, p. 121, 2012.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. M. **Biomassa residual para remoção de íons urânio.** Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 547-551, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422010000300010&script=sci_arttext>. Acesso em: 27 out. 2017.

BOUAZIZ, S.; MARTIN, S.; LIU, T.; KAVAN, L.; PAULY M. **Projective dynamics: Fusing constraint projections for fast simulation.** ACM Trans Graph 33(4):154:1–154:11, 2015.

CAMPOS, Ana Regina N. **Enriquecimento protético do bagaço do pedúnculo de caju por cultivo semi-sólido.** Revista de Biologia e Ciências da Terra, Campina Grande, v. 5, n. 2, 2º semestre. 2005.

CARETTA, T. O. **Avaliação do potencial das cascas de maracujá amarelo e de mexerica como biossorbentes de metais pesados.** 2010. 64 f. Dissertação (Mestrado em Química dos recursos naturais) Universidade Estadual de Londrina, Londrina 2010.

CARNEIRO, P. A. et al. **Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile ef fluent/dyehouse ef fluent bearing disperse dyes.** Journal of Hazardous Materials, v. 174, p. 694-699, 2010.

CASAS-OROZCO, D. et al. **Process development and simulation of pectin extraction from orange peels.** Food and Bioproducts Processing, Colômbia, v. 96, p. 86-98, 2015.

CLAUDINO A. **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** Dissertação de Mestrado, UFSC, SC, 2003.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment.** CRC Press LLC, p. 190, 1998.

COUTO JUNIOR, O. M. **Adsorção de ibuprofeno e paracetamol em carvão ativado funcionalizado.** 2012. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

CHAO, H. P.; CHANG, C. C.; NIEVA, A. **Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 20, p. 3408–3414, 2014.

CRUZ, M. A. R. **Utilização da casca de banana como bioissorvente.** 2009. 74 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2. ed. v. 2, cap. 18. São Carlos: RiMa, 2005.

CIONEK, Caroline A. **Avaliação de carvões ativados de diferentes naturezas para adsorção de corante têxtil.** 2013. 96 f. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, 2013.

DOGAN, M. ABAK, H. ALKAN, M. **Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium, Parameters and Isotherms.** Water Air Soil Pollut , v.192, p.141–153, 2008.

DROSTE, R.L. **Theory and practice of water and wastewater treatment.** Jhon Willey and Sons, Inc. Canada. 1997.

DURAL, M.U.; CAVAS, L.; PAPAGEORGIOU, S.K.; KATSAROS, F.K. **Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies.** Chemical Engineering Journal, v. 168, p. 77-85, 2011.

EL NEMR, A. et al. **Removal of Direct Blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel.** Journal of Hazardous Materials, Egito, v. 100, p. 102-110, 2009.

ELLIOTT, H.A.; HUANG, C.P. **Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on alumino silicates.** Water Research, n. 15, p. 849–854, 1981.

ERK, P.; HENGELSBERG, H. **Phtalocyanine Dyes and Pigments.** In: KADISH, Karl M.; SMITH, Kevin M.; GUILARD, Roger. The Porphyrin Handbook: Applications of phtalocyanines. San Diego: Academic Press, 2003.

EVANS, J. C, et al. **Betaine-homocysteine methyltransferase: zinc in a distorted barrel.** *Structure* 10(9), p.1159-71, 2002.

FABRÍCIO, Tailena .Naiara R.; BRAGA, Marylia A.; GOMES, Thamara Rosy S.; VASCONCELOS, Ana Karine P.; AQUINO, Marisete Dantas de; ARAÚJO, Rinaldo. 2010. **Produção de Biossurfactante e Biodegradação no cultivo de GeoBacillus Stearothermophilus com Corante Azul de Metileno.** In: V CONNEPI. 2010 Maceió.

FERRARI, R. A., COLUSSI, F., AYUB, R. A. **Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá – aproveitamento de sementes.** Ver. Bras. Frutic., v.26, n. 1, 2004.

FIGUEIREDO, P. L. M. **Adsorção de ibuprofeno e ácido clofibríco em carvões ativado.** Dissertação (Mestrado em Química). 2012. 121f. Universidade Nova de Lisboa, 2012.

FIORENTIN, L. D.; MENON, B. T.; BARROS, S. T. D.; PEREIRA, N. C.; LIMA, O. C. M.; MODENES, A. N. **Isotermas de sorção do resíduo agroindustrial bagaço de laranja.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.14, p.653–659, 2010.

FORGIARINI, Eliane; SOUZA, Selene M.A.G.U.; SOUZA, Antônio A.U.; **Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP).** Journal of Hazardous Materials, v. 147, p. 1073-1078, 2007.

FORMICA, B. C. **Caracterização e Avaliação das Propriedades Adsorptivas da Casca de Laranja na Remoção do Corante Direct Blue 86.** Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (2), 608-625. Data de publicação na Web: 4 de abril de 2017

FREUNDLICH, H. M. F. **Über die adsorption in lösungen.** Zeitschrift für. Physikalische Chemie, v. 57, p. 385–470, 1906.

GILES, C.H. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. **Studies in adsorption.** Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Journal of the Chemical Society (Resumed), v. 846, p. 3973–3993, 1960.

GROSSMAN, M. J.; FRANCISCON, E.; PASCHOAL, J. A. R.; REYES, F. G. R.; DURRANT, L. R. **Decolorization and biodegradation of reactive sulfonated azo dyes by a newly isolated Brevibacterium sp. strain VN-15.** Springer Plus, v. 1, n. 37, p. 1- 10, 2012.

GUERRA D.L., LEMOS V.P., ANGÉLICA R.S., AIROLD C., 2007. **Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba,** Eclét.Quím. vol.32 nº4 São Paulo.

GURGEL, L. V.A. **Mercerização e modificação química da celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina:** preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II). 2007. 180f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HAN, S.J.; CHEN, R.; PARONETTO, M.P.; CONTI, M. **Wee1B is an oocyte-specific kinase involved in the control of meiotic arrest in the mouse.** Curr Biol, v. 15, p.1670–1676, 2005.

HIU, D. N.; SCHEUER, P. J. (1971), **The volatile constituents of passion fruit juice**. Journal of Food Science, 26, 557-563.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents**. Trans IChemE, v. 76, p. 332–340, 1998.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents**. Process Biochemistry, v. 38, n. 7, p. 1047-1061, fev. 2003.

HO, Y.S. **Review of second-order models for adsorption systems**. Journal of Hazardous Materials, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.

HIDAYU, A.R.; MOHAMAD, N.F; MATALI, S.; SHARIFAH, A.S.A.K. **Characterization of Activated Carbon Prepared from Oil Palm Empty Fruit Bunch Using BET and FT-IR Techniques**. Procedia Engineering. v. 68, p. 379-384, 2013.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2014.

ICEPA. Instituto de Planejamento e Economia Agrícola de Santa Catarina. Maracujá. Florianópolis, 69 f. 1998.

IGLESIAS, M. T.; LOZANO, J. E. **Extraction and characterization of sunflower pectin**. Journal of Food Engineering, v. 62, n. 3, p. 215-223, 2004.

IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, Recommendations. Pure and Applied Chemistry, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Compendium Of Chemical Terminology. 2. ed. IUPAC, 1997.

JACQUES, R.A.; LIMA, E.C.; DIAS, S.L.P.; MAZZOCATO, A.C.; PAVAN, F.A. **Yellow Passion Fruit Shell as Biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solutions**. Separation Purification Technology, v 57, p. 193-198, 2007.

JAGUARIBE, E. F. et al. **The Performance of Activated Carbons From Sugarcane Bagasse, Babassu and Coconut Shells in Removing Residual Chlorine**. João Pessoa. Brazilian Journal of Chemical Engineering. v. 22, n. 01, p. 41-47. jan./mar. 2005.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J.; **Active Carbon**. AIChE Journal, v. 38, n. 12, p. 1998, 1992

KALLEL,A.; SERBAJI, M.M; ZAIRI, M. **Using GIS-Based Tools for the Optimization of Solid Waste Collection and Transport: Case Study of Sfax City, Tunisia**. Journal of Engineering, Article ID 4596849, 7 p., 2016.

KARGE, H.G.; WEITKAMP, J. **Adsorption and Diffusion**, Molecular Sieves. Science and Technology, v.7. p.411, 2008.

KLIEMANN, E. **Extração e caracterização da pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*)**. Florianópolis, 2006. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTRAMARAI, C.; NIRANJANA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SINVANESANE. S., “**Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell** : Studies on equilibrium isotherm , kinetics and thermodynamics of interactions”. Desalination, v. 261, p. 52-60, 2010.

LAGORSSE, S., MAGALHAES, F.D., MENDES, A. **Carbon molecular sieve membranes – sorption, kinetic and structural characterization**. J. Membr. Sci., v.241,p. 275–287, 2005.

LANG, A. R. **Dyes and pigments: New research**. New York: New Science Publishers, 2009.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. Journal of American chemical Society, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LAGERGREN S. **Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe**. Kungl. Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, v. 24, p. 1–39, 1898.

LEMOS, Cristiane C. **Formulações matriciais á base de quitosana- estudo de adsorção e liberação de corantes**. 2012. 97 f. Dissertação de (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 2012.

LENHARD, Daiane C.; SANTOS, Alessandra Z.; TAVARES, Célia R.G.; GOMES-DA-COSTA, Sandra M. **Textile Effluent and Dyes Decolorization By Laccase and Fungus**. Environmental Engineering and Management Journal, V.5, p. 881-889, 2006

LIMA, R. S. L.; **Remoção de Fármacos e Desreguladores Endócrinos de Águas Naturais por Clarificação Associada à Adsorção em Carvão Ativado em Pó**. 2013. 128 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária – PROAMB/ Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto 2013.

LIRA FILHO, J. F. **Utilização da casca do maracujá amarelo (*passiflora edulis*, f. *Flavicarpa*, Degener) na produção de geleia**. 1995. 131p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos), São Paulo, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

LÓPEZ-VARGAS, J. H., FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J., PÉREZ-ÁLVAREZ, J. A. VIUDAMARTOS, M. **Chemical, physico-chemical, technological, antibacterial and antioxidant properties of dietary fiber powder obtained from yellow passion fruit (*Passiflora edulis* var. *flavicarpa*) co-products**. Food Research International, v. 51, p. 756–763, 2013.

LOUREIRO, L.F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água.** 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória 2012.

LOUSADA JÚNIOR, J. E.; COSTA, J. M. C.; NEIVA, J. N. M.; RODRIGUEZ, N. M. **Caracterização físico-química de subprodutos obtidos do processamento de frutas tropicais visando seu aproveitamento na alimentação animal.** Revista Ciência Agronômica, Ceará, v. 37, n. 1, p. 70 -76, 2006.

MACQUAIRRE, D.A.; SIMON, J.D. **Physical Chemistry : a molecular approach.** Califórnia: University Science Book, 1997.

MANICA, I. **Fruticultura tropical 1: Maracujá.** São Paulo: Agronômica Ceres, p. 151, 1981.

MARAN, J. P. et al. **Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel.** Carbohydrate Polymers, Índia, v. 97, p. 703-709, 2013.

MARIÍN, S. L. A.; ROCHA, R. D.C. da; LIMA, V. A de. **Caracterização físico-química de bagaço de maçã para sua posterior utilização como adsorvente.** Synergismus scyentifica UTFPR, v. 10, n. 01, 2015.

MASSAROTTI, V., D. CAPSONI, M. BINI, A. ALTOMARE and MO-LITERNI, A. G. G.; **“X-Ray Powder Diffraction ab initio Structure Solution of Materials from Solid State Synthesis: The Copper Oxide Case,”** Z. Kristallogr., 213, 259–265 (1998)

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P., **“Unit Operations of Chemical Engineering”**, McGraw-Hill International Ed., 6ed., 2001.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wasterwaters.** New York: CRC, 1996.

MINAMISAWA, R. et al. **Fatores associados ao baixo peso ao nascer no Estado de Goiás.** Revista Eletrônica de Enfermagem, Goiânia, v. 6, n. 3, 2004.

MOUSSAVI, G.; KHOSRAVI, R. **The Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption onto Pistachio Hull Waste.** Chemical Engineering Research and Design, v. 89, p. 2182-2189, 2011.

MUCCIACITO, J. C. **Conceitos e Aplicações Do Carbono Ativado.** Meio Filtrante. ano V. ed. 22. set/out. São Paulo, 2006.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção -Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), p. 256, 2014.

Neumann, M. G; Gessner, F; Cione A. P. P; Sartori A. R; Cavalheiro, S. C. C. **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa.** Química Nova, 23, 818-824. 2000.

OLIVEIRA, L. F.; NASCIMENTO, M. R. F.; BORGES, S. V.; RIBEIRO, P. C. do N.; RUBACK, V. R. **Aproveitamento alternativo da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* F. *Flavicarpa*) para produção de doce em calda.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 22, n. 3, p. 259-262, 2002.

OLIVEIRA, C. dos S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*).** 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

OLIVEIRA, J. S. T.; MASCARANHAS, R. R. O.; SILVA-JUNIOR, A. A.; BASTOS, A. M. R. S.; GOMES, L. N. P.; SILVA, C. S.; MORAES, C. M; ALBUQUERQUE, S. S. M. C.; ANDRADE, S. A.; BENACHOUR, M. **Otimização do processo de adsorção do sulfato de cobra utilizando casca de maracujá (*Passiflora edulis*).** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 53, 2013, Anais eletrônicos... Rio de Janeiro, 2013.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. **A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness.** Journal Colloid and Interface Science, v. 175, p. 239-252, 1995.

PAVAN, F. A. et al. **Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution.** Vol. 4, p. 193-198, 2007.

PAVAN, F. A. **Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste.** Science Direct, Journal of Hazardous Materials 150, 703-712, 2008.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy.** 4. ed. Belmont: Brooks/Cole, 2009.

PENNA, A. L. B. **Hidrocolóides: usos em alimentos.** Food Ingredients, v. 17, p. 58-64, 2002.

PINHEIRO E. R. **Pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*): otimização da extração com ácido cítrico e caracterização físico-química .** Florianópolis, 2007. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)- Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos- Universidade Federal de Santa Catarina.

PINO, G.A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*).** 2005. 113 f. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro. 2005.

POGGERE, Andreia P./ LOBO, Viviane da S. **Gerenciamento e tratamento de resíduos químicos contendo azul de metileno descartados nos laboratórios de**

química no campus Toledo da UTFPR. SICITE XVII – Seminário de iniciação científica e tecnológica da UTFPR. 2011.

RAMALHO, L. de C.; BRITO, S. M. O. **Utilização de resíduos da casca de maracujá como adsorvente de baixo custo para corantes azo.** In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - SEMIC, 16, 2012, Feira de Santana, BA, Anais... Feira de Santana, BA, 2012.

RIBEIRO, A. V. F. N.; BELISARIO, M.; GALAZZI, R. M.; BALTHAZAR, D. C.; PEREIRA, M. de G.; RIBEIRO, J. N. **Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media.** Electronic Journal of Biotechnology, v. 14, n. 6, 2011 ANLIKER, R. Color Chemistry and the Environment. Ecotoxicology and Environmental Safety, v.1, p. 211–237, 1977.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. **Assessment of the provitamin A contents of foods - the Brazilian experience.** Journal of Composition and Analysis. v. 9, p.196-230, 1999.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. **Textural and chemical characterization of microporous carbons.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 76-77, p. 271–294, 1998.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** United States of America: Wiley. Interscience Publication, p. 1–13, 221–270, 1984.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** 2002, 64 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2002.

SCHIMMEL, D.; FAGNANI, K. C.; SANTOS, J. B. O.; BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A., **Adsorption of turquoise blue QG reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: Kinetic and equilibrium studies.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, 27, 289–298, 2010.

SHARMA, Y. C. et al. **Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir.** Energy & Fuels, v. 23, n. 6, p. 2983-2988, 2009.

SHEDBALKAR, U.U.; DHANVE, R.S.; JADHAV, J.P. **Biodegradation of diazo reactive dye Navy blue HE2R (Reactive blue 172) by an isolated *Exiguobacterium* sp. RD3.** Biotechnology and Bioprocess Engineering, v. 13, p. 53-60, 2008.

SCHIRMER, R. H.; ADLER, H.; PICKHARDT, M.; MANDELKOW, E. **“Lest we forget you- methylene blue...”**. Neurobiology of Aging, 32, 2325,2011.

SIGMA-ALDRICH. **Product Specification.** Disponível em:
<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/a5376?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 17 outubro 2016.

SIGMA-ALDRICH. **Product Specification**. Disponível em:
<<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/m9140?lang=pt®ion=BR>>.
Acesso em: 18 outubro 2016.

SILVA, S.R.; MERCADANTE, A.Z. **Composição de carotenóides de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*) in natura**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 22, n. 3, 254-258, 2002.

SILVA, T. L.; RONIX, A.; PEZOTI, O.; SOUZA, L. S.; LEANDRO, P. K. T.; BEDIN, K. C.; BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; ALMEIDA, V. C. **Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R**. Chemical Engineering Journal 303 (2016) 467–476.

SILVERSTEIN, R. M.; KIEMLE, D. J.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SIVARAJ, R., NAMASIVAYAM, C., KADIRVELU, K. **Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid dye) from Aqueous Solutions**. Waste Management, v. 21, p. 102-110, 2001.

SOUZA, João V.T.M.; MASSOCATTO, Cristina L.; DINIZ, Kristiany M.; TARLEY, César R.T.; CAETANO, Josiane; DRAGUNSKI, Douglas C. **Adsorção de Cromo (III) por Resíduos de Laranja in natura e Quimicamente Modificados**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 133, p. 03-16, 2012.

SOUZA, M.W.S.; FERREIRA, T.B.O.; VIEIRA, I.F.R. **Composição centesimal e propriedades funcionais tecnológicas da farinha da casca do maracujá**. Alim.Nutr., Araraquara, v.19, n.1, p. 33-36, 2008.

STROHER, Ana Paula. **Tratamento por adsorção em bagaço de laranja de um efluente da indústria têxtil**. 2010. 75 f. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

TAMBOSI, J. L., **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

THINAKARAN, N.; PANNEERSELVAM, P.; ELANGO, D.; SIVANESAN, S. **Equilibrium and Kinetic studies of the removal of Acid Red 114 from aqueous solution using activated carbons prepared from seed shells**. Journal of Hazardous Materials, v. 158, p. 142-150, 2008.

VAGHETTI, J.C.P. **Utilização de biossorbentes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 99f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VAN HULLE, C.A; WALDMAN, I.D.; D'ONOFRIO, B.; RODGERS, J.L; RATHOUZ, P.J., LAHEY, B.B. **Developmental structure of genetic influences on antisocial**

behavior across childhood and adolescence. Journal of Abnormal Psychology, v. 4, p.118711–721. doi: 10.1037/a0016761. 2008.

WEBER, W. J. **Physicochemical Processes for Water Quality Control.** Wiley Interscience, 1972.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling.** Berlin: De Gruyter, 2012.

YAPO, B. M. et al. **Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts.** Food Chemistry, v. 100, n. 4, p. 1356-1364, 2007.

YURTSEVER, M., SENGIL, I.A. **Biosorption of Pb(II) ions by modified quebracho tannin resin.** J. Hazard. Mater. 163, 58e64. 2009.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: Syntheses, properties, and applications of organic dye and pigments.** 3 ed. Zurich: Verlag Helvetica Chimica Acta AG, 2003.